

**Oberflächenanalytische Untersuchungen von technischen Kupferoberflächen zur
Aufklärung der Oxidationsstufen und des Schichtwachstums mittels optischer
und Photoelektronenspektroskopie**

Dissertation

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Eberhard Karls Universität Tübingen

zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

Jan Stiedl M.Sc.

aus Pliezhausen

Tübingen

2019

Gedruckt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Eberhard Karls Universität Tübingen.

Tag der mündlichen Qualifikation:

19.12.2019

Dekan:

Prof. Dr. Wolfgang Rosenstiel

1. Berichterstatter:

Prof. Dr. Thomas Chassé

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. Karsten Rebner

Müde macht uns die Arbeit, die wir liegenlassen, nicht die, die wir tun.

Marie von Ebner-Eschenbach

Jasmin und Leonie

In Liebe und Dankbarkeit gewidmet

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen	V
Zusammenfassung Deutsch	VI
Zusammenfassung Englisch	VII
Liste der Publikationen der Dissertation.....	VIII
a) Akzeptierte Publikationen.....	VIII
b) Noch nicht eingereichte Publikationen.....	VIII
c) Vorträge auf Konferenzen.....	VIII
d) Poster-Beiträge auf Konferenzen.....	VIII
Eigenanteil	X
Einleitung	1
Zielsetzung	14
Ergebnisse und Diskussion	15
1. Kupferoxidation in der Literatur	15
2. Ermittlung der Abtragsrate bei AES Tiefenprofilen durch Sputtern	16
3. Augerelektronenspektroskopie als Referenzmethode	18
3.1. Informationsgehalt des AES Spektrum und seiner Tiefenprofile.....	18
4. UV-Vis zur vereinfachten Vermessung von Oberflächen.....	21
4.1. Informationsgehalt UV-Vis Spektrum und Korrelation mit Informationen der Oxidschicht ..	21
4.2. Einordnung der Ergebnisse des Wachstumsverhaltens in die Literatur	26
4.3. Hyperspektrale Bildgebung als in-line fähiges Messverfahren.....	30
4.4. Bestimmung von organischen Verunreinigungen auf technischen Kupferoberflächen.....	32
5. Vergleich der Ergebnissen der UV-Vis Spektroskopie mit den Referenzmethoden	38
6. Anwendung der entwickelten Methoden zur Bestimmung der Oxidschichtdicke auf Kupfer	39
Literaturverzeichnis	42
Anhang	52
a) Akzeptierte Publikationen.....	52
b) Noch nicht eingereichte Manuskripte	81
c) Zusätzliche Abbildungen und Berechnungen Ergebnisse und Diskussion	101
Siliziumwafer mit definierter Oxidschicht.....	101
Aufgedampftes Kupfer - Profilometer	104

Berechnung über Probenstrom	108
Berechnung nach Hofman [107]	110
Auswertung Versuchsplan Reinigung	110
Auswertung Versuchsplan Oxidschichtdickenrechner.....	113
d) Verwendete Messgeräte, Messparameter und verwendete Software	114
Profilometer	114
Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	115
Software für Multivariate Datenanalyse.....	115
Design Expert	115

Abkürzungen

Abkürzung	Deutscher Begriff	Englischer Begriff
AES	Augerelektronenspektroskopie	Auger Electron Spectroscopy
CCF	Flächenzentrierter zentral zusammengesetzter Versuchsplan	Face-Centered Central Composite Design
Cu	Kupfer	Copper
Cu ₂ O	Kupfer(I)oxid	Copper(I)oxide
CuO	Kupfer(II)oxid	Copper(II)oxide
FIB	fokussierter Ionenstrahl	Focused Ion Beam
HSI	Hyperspektrale Bildgebung	Hyperspectral Imaging
MCR	Multivariate Kurvenauflösung	Multivariate Curve Resolution
MVA	Multivariate Datenanalyse	Multivariate Data Analysis
PBI	Zeilendetektor	Pushbroom Imager
PCA	Hauptkomponentenanalyse	Principal Component Analysis
PCn	n-te. Hauptkomponente	Principal Component n
PLS	Regression der partiellen kleinsten Quadrate	Partial Least Square Regression
SEM	Rasterelektronenmikroskopie	Scanning Electron Microscopy
RMSE(C/V/P)	Wurzel der mittleren Fehlerquadratsumme der Kalibrierung/Validierung/Vorhersage	Root Mean Square Error of Calibration/Validation/Prediction
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie	Transmission Electron Microscopy
UHV	Ultrahochvakuum	Ultra High Vacuum
UV-Vis	Spektroskopie des ultravioletten und sichtbaren Lichts	Ultraviolet – Visible Spectroscopy
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie	X-ray Photoelectron Spectroscopy

Zusammenfassung Deutsch

In der vorliegenden Arbeit wurden das Wachstum und die Zusammensetzung von Oxidschichten auf technischen Kupferoberflächen untersucht. Dabei stand neben dem Oxidwachstum selbst auch die Entwicklung eines Messverfahrens im Fokus, welches im fertigungsnahen Umfeld eingesetzt werden kann. Die technischen Kupferproben wurden bei 150 °C bzw. 175 °C oxidiert und mit Augerelektronen- (AES) und UV-Vis Spektroskopie untersucht. Zur Ermittlung der Oxidschichtdicke wurden mit den gemessenen UV-Vis Spektren und den Referenzwerten der AES Partial Least Square (PLS) Regressionsmodelle entwickelt, welche in einem Bereich bis zu 45 nm, mit einer Genauigkeit von etwa 3 nm, eine Vorhersage der Oxidschichtdicke ermöglichen. [1] Das aufgestellte Modell wurde im Folgenden von einem Laborverfahren zu einem in-line fähigen Messverfahren für industrielle Zwecke weiterentwickelt. Dazu wurden der Aufbau und die Messmethode geändert. Das Zweistrahlenspektrometers wurde dabei durch ein hyperspektralen Aufbau ersetzt, welcher die gesamte Oberfläche einer Probe im Prozess selbst vermessen kann und die Information der Oxidschichtdicke an jedem Punkt der Probe in Echtzeit zur Verfügung stellt. Die Genauigkeit des Laboraufbaus wurde auch mit der adaptierten Messmethode erhalten. [2] Die in den gemessenen UV-Vis Spektren enthaltenen Informationen zur Oxidationsstufe der Oxidschichten, konnten durch Multivariate Kurvenauflösung (MCR, englisch für Multivariate Curve Resolution) aufgelöst werden. Auf Basis der AES und UV-Vis-spektroskopischen Informationen, kann das Oxidationsverhalten von Kupfer beschrieben werden. Die Ergebnisse geben Aufschluss über die vorliegende Schichtdicke und die entsprechende Oxidationsstufe. Die Abweichungen der errechneten Verhältnisse lagen bei den Messmethoden dabei zwischen 3,0 % und 17,2 %, je nach Oxidschichtdicke. [3] Das nach der nativen Oxidation, detektierte lineare Wachstumsverhalten der Oxidschicht im Bereich von 150 °C bis 175 °C steht im Einklang mit der Literatur.

Neben der Untersuchung der Oxidschichtdicke, wurde herausgefunden, dass sich organische Verunreinigungen signifikant auf das Oxidationsverhaltens auswirken. Daher wurde das Messverfahren auch auf die Detektion von organischen Verunreinigungen untersucht. Die erzielte Genauigkeit lag dabei bei etwa 3 at.-% bei einem messbaren Bereich bis etwa 60 at.-%.

Zusammenfassung Englisch

The aim of this thesis was to investigate the growth of oxide layers and their composition on technical copper. In addition, a measurement method was developed to measure this oxide layers and its composition in a manufacturing environment. To cover this, Auger electron spectroscopy (AES) was used as a reference and UV-Vis spectroscopy as a practicable method. All of the samples, which were oxidized at 150 °C and 175 °C, were measured with AES and UV-Vis spectroscopy. To quantify the oxide layer thickness in a standard way, a partial least square regression (PLS) was applied and a PLS model was established. The accuracy of the PLS model was about 3 nm in a measureable range up to 45 nm. [1]

To use this method in a manufacturing area, the measurement setup was changed from a laboratory to a hyperspectral imaging system (HSI) with a pushbroom imager (PBI). By introducing this new setup, the whole surface of a sample could be measured at once and the data analyzation provides the oxide layer thickness on every spot on the sample in real time. The accuracy is in the same range compared to the laboratory system. [3]

Furthermore, the UV-Vis spectra contain more information than the oxide layer thickness itself. By applying a multivariate curve resolution (MCR) algorithm, the ratio of the oxidation state within the oxide layer could be evaluated. The calculated ratio of the copper oxides were in a comparable range of both systems. The differences were around 3,0 % to 17,2 % depending on the oxide layer thickness. [2]

The found oxidation behavior was classified within the literature and after the formation of native oxides, a linear growing rate in the temperature range between 150 °C and 175 °C could be applied.

Finally, the influence of organic contaminations on copper surfaces regarding the oxidation behavior was investigated and the measurement routine was adopted to measure their concentration on the surface to a concentration up to 60 at.-% with an accuracy of 3,0 at.-%.

Liste der Publikationen der Dissertation

a) Akzeptierte Publikationen

1. Jan Stiedl, Simon Green, Thomas Chassé, Karsten Rebner, „Characterization of Oxide Layers on Technical Copper Material Using Ultraviolet Visible (UV-Vis) Spectroscopy as a Rapid On-Line Analysis Tool” Applied Spectroscopy, Bd. 73, Nr. 1, pp. 59-66, 2019; <https://doi.org/10.1177/0003702818797959>
2. Jan Stiedl, Georgette M. Azemtsop, Barbara Boldrini, Simon Green, Thomas Chassé, Karsten Rebner, “Characterization of oxide layers on technical copper based on visible hyperspectral imaging”, Journal of Spectral Imaging, Bd. 8, Nr. a10, 2019; <https://doi.org/10.1255/jsi.2019.a10>
3. Jan Stiedl, Simon Green, Thomas Chassé, Karsten Rebner, “Auger electron spectroscopy and UV-Vis spectroscopy in combination with multivariate curve resolution analysis to determine the Cu₂O/CuO ratios in oxide layers on technical copper surfaces” Applied Surface Science, Bd. 486, pp. 354-361, 2019; <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.028>

b) Noch nicht eingereichte Publikationen

4. Tim Englert, Jan Stiedl, Simon Green, Timo Jacob, Thomas Chassé, Karsten Rebner, “Quantifying organic residues after soldering on technical copper using ultraviolet visible (UV-Vis) spectroscopy and multivariate analysis”

c) Vorträge auf Konferenzen

1. Jan Stiedl, Simon Green, Thomas Chassé, Karsten Rebner, “Determining oxide layer thicknesses on technical copper by PLS with overlaid interference and absorbance UV-Vis spectra and AES depth profiles”, Chemometrics in Analytical Chemistry, Halifax, Kanada (25.-29. Juni 2018)

d) Poster-Beiträge auf Konferenzen

1. Jan Stiedl, Simon Green, Thomas Chassé, Karsten Rebner, “Partial Least Square Regression of AES depth profiles and UV-Visible spectroscopy for determining oxide layer thicknesses on technical copper”, DPG-Frühjahrstagung, Berlin, Deutschland (11.-16. März 2018)

2. Jan Stiedl, Simon Green, Thomas Chassé, Karsten Rebner, "Partial Least Square Regression of AES depth profiles and UV-visible spectroscopy for determining oxide layer thicknesses on technical copper", Chemometrics in Analytical Chemistry, Halifax, Kanada (25.-29. Juni 2018)
3. T. Wolfer, J. Stiedl, S. Green, K. Rebner, T. Chasse, „Characterization of thermal oxide films on technical copper“, Progrees in Applied Surface, Interface and Thin Film Science, Florenz, Italien (18.-21. November 2019)

Eigenanteil

Beschreibung der Bedeutung der Eigenanteile gem. § 6 Abs. 2 Satz 3 der Promotionsordnung

Author	Author position	Scientific ideas %	Data generation %	Analysis & interpretation %	Paper writing %
Jan Stiedl	PhD Student	70	100	75	80
Simon Green	Supervisor	10	0	0	0
Thomas Chassé	Supervisor	10	0	15	10
Karsten Rebner	Supervisor	10	0	10	10
Titel of paper:	Characterization of Oxide Layers on Technical Copper Material Using Ultraviolet Visible (UV-Vis) Spectroscopy as a Rapid On-Line Analysis Tool				
Status in publication process:	Published				

Author	Author position	Scientific ideas %	Data generation %	Analysis & interpretation %	Paper writing %
Jan Stiedl	PhD Student	80	100	70	80
Simon Green	Supervisor	5	0	0	0
Thomas Chassé	Supervisor	5	0	15	10
Karsten Rebner	Supervisor	10	0	15	10
Titel of paper:	Auger electron spectroscopy and UV-Vis spectroscopy in combination with multivariate curve resolution analysis to determine the Cu ₂ O/CuO ratios in oxide layers on technical copper surfaces				
Status in publication process:	Published				

Author	Author position	Scientific ideas %	Data generation %	Analysis & interpretation %	Paper writing %
Jan Stiedl	PhD Student	75	50	75	70
Georgette M. Azemtsop	Master student	5	50	0	10
Barbara Bol-drini	Scientific employee	0	0	5	5
Simon Green	Supervisor	5	0	0	5
Thomas Chassé	Supervisor	5	0	10	5
Karsten Rebnner	Supervisor	10	0	10	5
Titel of paper:	Characterization of oxide layers on technical copper based on visible hyperspectral imaging				
Status in publication process:	Published				

Author	Author position	Scientific ideas %	Data generation %	Analysis & interpretation %	Paper writing %
Tim Englert	PhD Student	40	50	40	60
Jan Stiedl	PhD Student	40	50	40	30
Simon Green	Supervisor	5	0	5	0
Timo Jacob	Supervisor	0	0	5	10
Thomas Chassé	Supervisor	5	0	5	0
Karsten Rebnner	Supervisor	10	0	5	0
Titel of paper:	Quantifying organic residues after soldering on technical copper using ultraviolet visible (UV-VIS) spectroscopy and multivariate analysis				
Status in publication process:	Not submitted				

Einleitung

Das Automobil wurde in den letzten Jahrzehnten rasant weiterentwickelt. Von einem einfachen Fortbewegungsmittel, hat es sich insbesondere im Hinblick auf Komfort und Funktionalität deutlich gesteigert. Zahlreiche Entertainment-, Sicherheits- und Assistenzsysteme benötigen zu jeder Zeit Informationen über den aktuellen Status des Automobils. Zur Erfassung der dafür notwendiger Daten sind im Automobil eine Vielzahl an Sensoren verbaut, welche die erfassten Daten an Steuergeräte übertragen. Um entsprechende Aktionen aus den erfassten Daten ableiten zu können, werden diese vom Steuergerät verarbeitet. Daher nehmen diese Steuergeräte eine zentrale Rolle ein und müssen über die gesamte Lebensdauer zuverlässig funktionieren. Durch die Einbindung von autonomen Funktionen in das Automobil und deren Anforderungen an Redundanz, erhöht sich die Anzahl der Steuergeräte enorm.

Teile dieser Steuergeräte leiten hohe Ströme von über 100 A [4] und sind aufgrund der Jouleschen Wärme, hohen Temperaturen ausgesetzt. Aufgrund der hohen thermischen Belastung der Steuergeräte, muss für deren Konzeption ein Werkstoff gewählt werden, welcher neben den elektrischen Eigenschaften auch eine große Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit aufweist. Die gewünschten Eigenschaften werden durch Metalle, insbesondere Kupfer erfüllt. Kupfer zeigt neben einer guten elektrischen Leitfähigkeit, auch eine ausreichend hohe mechanische Stabilität und eignet sich aufgrund seiner guten Wärmeleitfähigkeit bestens als Basismaterial für Steuergeräte für automotive Anwendungen. [5] [6]

Der schematische Aufbau eines typischen Steuergeräts für hohe Ströme ist in Abbildung 1 zu sehen. Das Steuergerät setzt sich aus verschiedenen Elementen zusammen. Basis für das Steuergerät ist das Stanzgitter, Abbildung 1a). Dieses wird aus Kupfer gefertigt. Auf das Kupferstanzgitter werden verschiedene Chips und Sensoren, Abbildung 1b), aufgelötet oder geklebt. Nach der mechanischen Anbindung der Chips werden diese elektronisch kontaktiert. Dies erfolgt mittels verschiedener Drahtverbindungen, Abbildung 1c), aus unterschiedlichen Metallen wie Kupfer, Silber, Aluminium oder Gold. Da die Steuergeräte meist in korrosionsfördernden Umgebungen, wie z.B. im Motorraum, eingesetzt werden, müssen sie vor Umgebungseinflüssen geschützt werden.

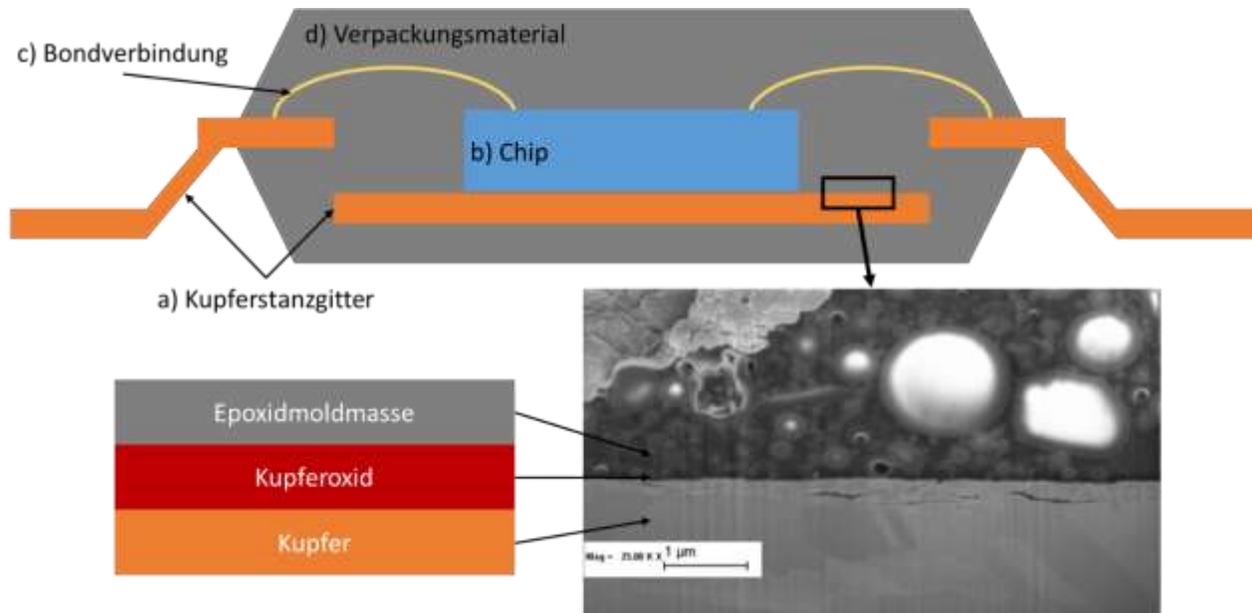


Abbildung 1: Schematischer Aufbau eines Steuergeräts für große Ströme mit einer FIB/SEM (Focused ion beam/scanning electron microscopy) Aufnahme der Kupfer – Epoxidmoldmassen – Grenzschicht

Dazu werden die Steuergeräte hermetisch von der Umwelt abgeschlossen. Hierfür eignen sich sowohl Aluminiumboxen als auch das Eingießen in Epoxidkunststoffe (siehe Abbildung 1d). Aufgrund der geringen Verfügbarkeit und der höheren Kosten des Werkstoffes Aluminium, wird meist die direkte Verpackung in Epoxidkunststoffe bevorzugt. Hauptsächlich kommen dabei hochgefüllte Moldmassen auf Epoxidharz-Basis zum Einsatz, welche durch die Füllung mit Siliziumoxid auf den Wärmeausdehnungskoeffizienten der zu verpackenden Materialien eingestellt werden. [7] Da die Epoxidmoldmassen im direkten Kontakt zur Oberfläche der Steuergeräte stehen und somit eine flächige Verbindung mit der Kupferoberfläche eingehen müssen, ist die Adhäsion zwischen Kupfer-Schaltungsträgern und der Epoxidmoldmasse von entscheidender Bedeutung für der Entwicklung der Aufbau- und Verbindungstechnik.

Die Adhäsion in Klebeverbindungen bestehend aus Substrat (Kupfer) und Klebstoff (Epoxidkunststoff) kann in eine mechanische und spezifische Komponente unterteilt werden. Die Hafteigenschaften der mechanischen Komponente ist auf eine Verkrallung des Klebstoffs in Hinterschneidungen der Substratoberfläche zurückzuführen [8] [9]. Die Hafteigenschaften einer Klebeverbindung bestehend aus Epoxidkunststoff und Kupfer

werden jedoch hauptsächlich durch die spezifische Komponente bestimmt. Die Spezifische Adhäsion wird durch die Wechselwirkung chemischer und physikalisch-chemischer Verbindungen charakterisiert. Abbildung 2 zeigt eine Übersicht der verschiedenen Bindungsarten und deren Bindungsstärken.

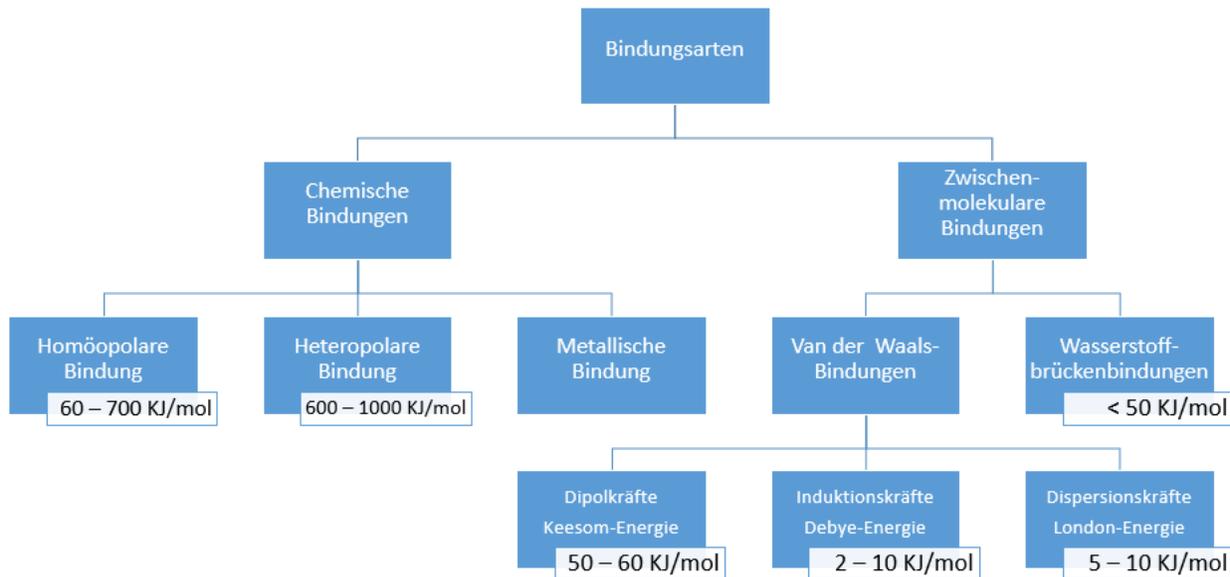


Abbildung 2: Spezifische Adhäsionskräfte in Klebeverbindungen [10]

Ein großer Anteil der Spezifischen Adhäsion wird durch Wasserstoffbrückenbindungen bestimmt. Damit diese ausgebildet werden können, muss die Kupferoberfläche teilweise oxidiert werden [11] [12] [13]. Die gewünschte Oxidschicht wird durch einen Vorheizschritt beim Verpacken realisiert.

Obwohl die Oxidation des Kupfersubstrats die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen fördert, kann die Überschreitung einer gewissen Oxidschichtdicke die Adhäsion nachteilig beeinflussen. Soll die Haftung zwischen Kupfersubstrat und Epoxidkunststoff durch die Oxidation des Kupfersubstrates maximiert werden, ergibt sich daraus ein definiertes Prozessfenster um den gewünschten Oxidschichtdickenbereich zu erhalten. [14] [15] [16] [17] [18]

Die Oxidation von Kupfer ist seit der Jahrtausendwende ausführlich untersucht worden. Es gibt viele verschiedene Arbeitsgruppen, welche sich mit der Oxidation von verschiedenen Kupferoberflächen und den zugrundeliegenden Reaktionsmechanismen bei

Raumtemperatur [19] [20] [21], zwischen 25 °C und 350 °C [22] [23] [24] und bis zu 1200 °C [25] [26] [27] [28], auseinandersetzen. Der Oxidationsmechanismus, die Schichtdickenzunahme in Abhängigkeit der Zeit und das Verhältnis der Oxidationsstufen innerhalb der Oxidschicht stehen bei diesen Forschungsarbeiten im Fokus [29] [30] [31]. Generell wird die Oxidschicht dabei auf Einkristall-Kupferproben oder auf einem mit Kupfer bedampften Wafer untersucht. Dabei können Verunreinigungen und Wechselwirkungen der Oberflächentopologie mit dem Messsignal ausgeschlossen werden, wodurch die Messtechnik vereinfacht werden kann.

Aufgrund der bereits vorhandenen Erkenntnisse, lässt sich die Oxidschichtbildung auf Kupferoberflächen durch die untenstehende Theorie beschreiben. Zunächst wächst aufgrund eines Sauerstoffüberangebots an der Oberfläche Kupfer(I)oxid [32] [33] [34]. Nachdem die Oxidschicht eine gewisse Dicke überschritten hat, beginnt das Wachstum von Kupfer(II)oxid [34]. Die weitere Zunahme von Kupfer(I)oxid stagniert, da das Kupfer(I)oxid zu Kupfer(II)oxid weiteroxidiert [35] [36] [37]. Eine detailliertere Einordnung ist im Kapitel 1. „Kupferoxidation in der Literatur“ zu finden.

Die Schichtdickenzunahme über die Zeit im relevanten Temperaturbereich (150 °C bis 170 °C) wurde bereits ausgiebig untersucht, weshalb entsprechende Referenzwerte vorhanden sind [38] [39] [40] [41].

Generell gibt es in der Literatur eine Vielzahl an Beispielen für die Analyse von Kupferoxidschichten. Als bedeutendste Analysemöglichkeit ist die Photoelektronenspektroskopie zu nennen, insbesondere die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und die Augerelektronenspektroskopie (AES).

Die Theorie der XPS [42] [43] [44] und der AES [43] [45] [46] wurde bereits ausführlich in der Literatur erklärt und kann dort beispielsweise nachgelesen werden. Sowohl für die XPS [19] [47] [48], als auch die AES [32] [49] [50] bestehen einige Anwendungsfälle für die Analyse von Oxidschichten auf Kupferoberflächen. Im Folgenden wird das charakteristische Kupfer(oxid)Spektrum der XPS und AES beschrieben.

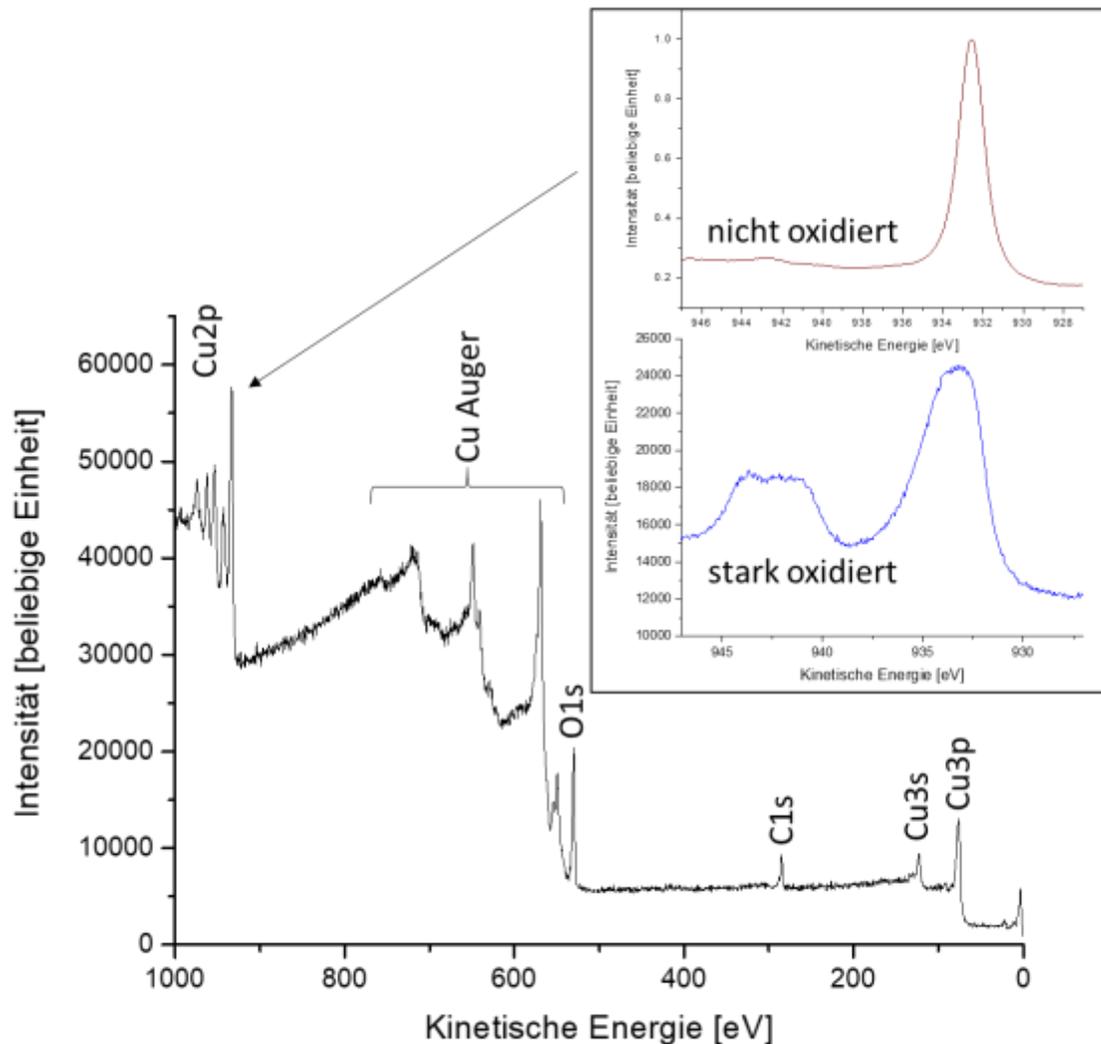


Abbildung 3: links: typisches XPS Übersichtsspektrum einer Kupferprobe; rechts: Cu2p Peak einer nicht-oxidierten und einer stark oxidierten Probe

Abbildung 3 zeigt auf der linken Seite ein typisches XPS Übersichtsspektrum einer Kupferprobe. Im oberen Teil der Abbildung ist jeweils das Spektrum einer nicht oxidierten und einer stark oxidierten Kupferprobe zu sehen.

Das Übersichtsspektrum zeigt sechs relevante Bereiche. Aufgrund der Handhabung bei normaler Atmosphäre ist eine Verunreinigung in Form des Kohlenstoff (C1s) Peaks bei 284,6 eV und des Sauerstoff (O1s) Peaks bei 531,6 eV zu sehen [51]. Kupfer zeigt dagegen vier Bereiche bzw. Peaks. Bei 76 eV liegt der Kupfer 3p und bei 123 eV der Kupfer 3s Peak [51]. Für die Identifizierung des Oxidationszustandes von Kupfer, wird meist der

Kupfer 2p Peak im Bereich von 915 eV bis 965 eV ausgewertet. Aufgrund der geringen chemischen Verschiebung von metallischem Kupfer [52] [53] zu Kupfer(I)- [50] [54] oder Kupfer(II)oxid [50] [55] werden überwiegend Informationen der Augerpeaks ausgewertet, welche im Bereich von 800 eV bis 530 eV liegen [56] [51]. Im Folgenden ist ein typisches AES Spektrum gezeigt und die genauen Positionen benannt.

In Abbildung 4 ist auf der linken Seite ein typisches AES Übersichtsspektrum und auf der rechten Seite der Ausschnitt des Kupfer LMM Peaks der Kupfer(I)- und Kupfer(II)oxid- Probe zu sehen. Im Übersichtsspektrum ist das Rohspektrum (schwarz) und die 1. Ableitung (blau) abgebildet.

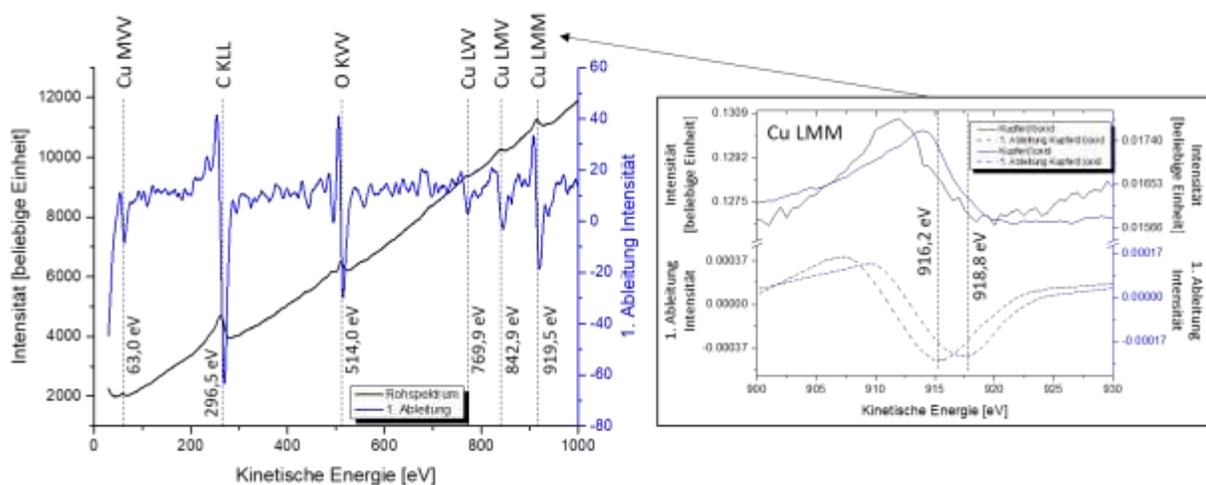


Abbildung 4: links: typisches AES Übersichtsspektrum einer Kupferoxidprobe mit Angabe der 1. Ableitung; rechts: Kupfer LMM Peak von Kupfer(I)- und Kupfer(II)oxid mit Angabe der 1. Ableitung

Es lassen sich im Übersichtsspektrum sechs Peaks identifizieren. Wie bei der XPS sind auch im AES Spektrum Verunreinigungen auf der Probe in Form von sauerstoffhaltigen Kohlenstoffverbindungen sichtbar. Diese lassen sich im Kohlenstoff KLL [57] bei 296,5 eV und Sauerstoff KVV [38] [58] Peak bei 514,0 eV identifizieren. Zusätzlich zu den Kohlenstoffverbindungen enthält der Sauerstoff KVV Peak auch Anteile aus Verbindungen mit Kupfer.

Die restlichen vier Peaks sind dem Kupfer zuzuordnen. Neben dem oberflächensensitiven Kupfer MVV [59] Peak bei 63,0 eV, zeigt Kupfer drei Peaks bei höherer kinetischer

Energie. Diese sind der Kupfer LVV [59] Peak bei 769,9 eV, der Kupfer LMV [59] Peak bei 842,9 eV und der Kupfer LMM [59] [60] Peak bei 919,5 eV. Wobei der letzte Peak zur Untersuchung der Oxidationszustände herangezogen werden kann. Im rechten Teil der Abbildung 4 ist dieser Peak bei einer Kupfer(I)- und einer Kupfer(II)oxidprobe dargestellt. Dabei wird eine chemische Verschiebung des Peaks um 2,6 eV ersichtlich, welche die Grundlage für die Bestimmung der Oxidationsstufe bildet.

Da beide Verfahren Informationstiefen von wenigen Nanometern aufweisen, eignen sie sich für die Untersuchung der Zusammensetzung und des chemischen Zustands der Oberfläche. Für Untersuchungen von Proben mit dickeren Schichtdicken müssen abtragende Verfahren zwischen den Messungen ausgeführt werden. Ein typisches Verfahren, welches in diesem Kontext angewendet wird ist das Sputtern [61] [62] [63] [64].

Beim Durchführen von Tiefenprofilen mit dem Sputterprozess wird die Oberfläche mit Argon Ionen beschossen. Durch die auftreffenden Ionen werden Atome von der Oberfläche abgetragen. Über verschiedene Kalibriermethoden kann die Sputterzeit mit einer Abtragsrate korreliert werden [65] [66] [67].

Da bei diesem Verfahren unter Ultrahochvakuum gearbeitet werden muss, eignet sich das Messverfahren nicht zur Schichtdickenbestimmung als in-line Verfahren in industriellen Fertigungsprozessen. Daher sollen bekannte spektroskopische Methoden, wie die UV-Vis Spektroskopie, die in diesem Umfeld einsetzbar sind, auf ihre Eignung untersucht werden. Die UV-Vis Spektroskopie hat in der Literatur einige Anwendungen bei der Untersuchung von Oberflächen und auch von Kupferoxiden [68] [57] [69] [70]. Die Theorie der UV-Vis Spektroskopie wurde bereits ausführlich in weiterführende Literatur beschrieben [71] [72].

Ein Anwendungsfall der UV-Vis Spektroskopie ist die Hyperspektrale Bildgebung (HSI). Bei der HSI wird im Gegensatz zur klassischen Spektroskopie nicht nur ein Spektrum an einem Punkt von einer Probe aufgenommen, sondern die Probe wird orts aufgelöst, möglichst vollflächig, vermessen. Die verschiedenen Ansätze sind in Abbildung 5 dargestellt: punkt-scannendes (Whiskbroom), zeilenscannendes (Pushbroom, PBI) und flächenscannendes (Staring) HSI [73] Verfahren.

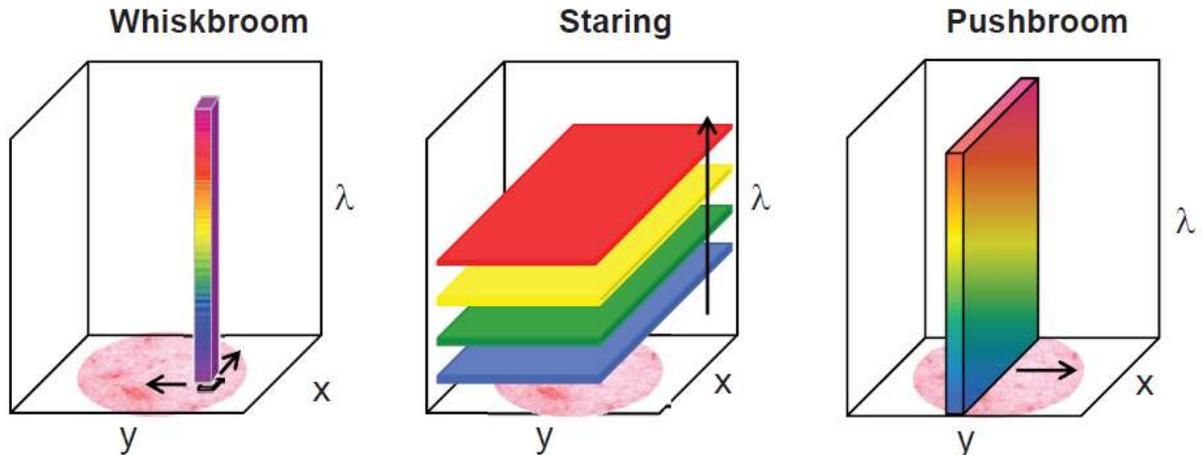


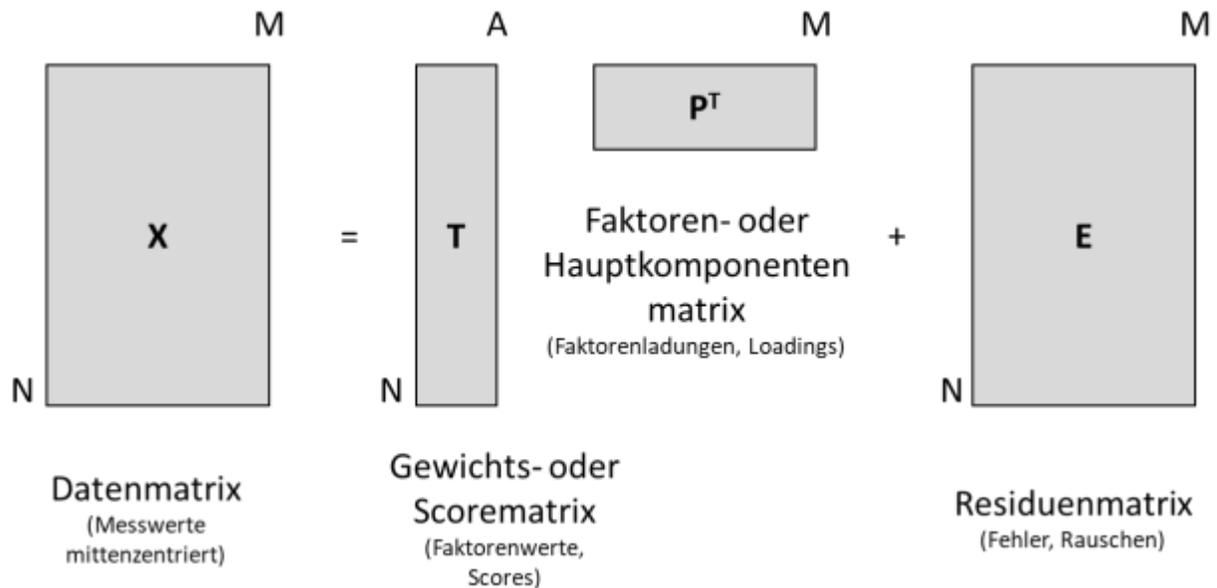
Abbildung 5: Möglichkeiten die Informationen für den Hypercube zu erzeugen. x & y als spatiale und λ als spektrale Information [74]

Für die Entwicklungen in dieser Arbeit wird der Linienscanner (PBI) verwendet. Dabei wird die Oberfläche ähnlich wie bei einem Scanner, in einer Richtung parallel vermessen während die andere Raumrichtung über die Probenfortbewegung realisiert wird. Es entsteht für jede Probe ein Spektrum an jedem Pixel innerhalb der Probe. Die HSI findet vor allem breite Anwendung im Lebensmittelbereich [75] [76] [77]. Vereinzelt sind auch bereits Anwendungen auf Metalloberflächen in Verbindung mit Oxiden vorhanden [78] [79] [80].

Da die Informationen meist über einige hundert Nanometer an spektralem Bereich verteilt vorliegen, ist die Zuordnung sensorischer Daten sehr aufwändig. Daher erfolgt die Auswertung, der durch UV-Vis Spektroskopie, XPS und AES erhobenen Daten anhand der Multivariaten Datenanalyse. Die Multivariate Datenanalyse, MVA, bietet zahlreiche Möglichkeiten komplexe, multivariater Datensätze auszuwerten. Dabei werden die Informationen der XPS bzw. AES als Referenzwerte angenommen und deren Korrelation mit den Informationen der UV-Vis Spektroskopie untersucht. Im Folgenden werden die für diese Arbeit relevanten Methoden näher erläutert.

Grundlage für diese Arbeit ist die Hauptkomponentenanalyse (PCA, englisch für Principle Component Analysis). Hier werden die Spektralbereiche mit hoher Varianz innerhalb ei-

nes Datensatzes herausgearbeitet und Informationen, welche über alle Daten gleichverteilt vorliegen herausgefiltert. Dadurch können selbst minimale Unterschiede in komplexen Datensätzen identifiziert werden. Die PCA dient neben der reinen Datenreduktion auch zur Klassifizierung verschiedener Gruppen. Das bedeutet, dass verschiedene Gruppen identifiziert werden können, welche einen ähnlichen Anteil an einem oder mehreren hauptsächlichen Unterschieden innerhalb eines Datensatzes aufweisen. Die PCA ist eine universelle Methode, welche zusätzlich zu komplexeren Datenauswertungen angewendet wird, um die Güte der Datensätze zu bewerten. Das Prinzip und die detaillierte Berechnungsgrundlage der PCA kann in der Literatur nachgelesen werden [81]. Im Folgenden ist die Berechnungsgrundlage dargestellt.



$$X = TP^T + E$$

Abbildung 6: Matrizen der Hauptkomponentenanalyse [81]

Die Ausgangsmatrix X welche die mittenzentrierten Originalwerte enthält, wird dabei in zwei neue Matrizen T und P^T zerlegt, mit deren Hilfe die Originalmatrix X , welche N Objekte mit M Eigenschaften enthält, wieder hergestellt werden kann. In der Hauptkomponentenmatrix P^T sind die Faktorenladungen (Loadings) aufgetragen und in der Gewichtsmatrix T durch einige wenige Faktoren (A) die Faktorenwerte (Scores), beschrieben. Die Residuenmatrix E enthält dabei den nichterklärten Anteil der beiden Matrizen T

und P^T aus der Datenmatrix X . Die Loadings geben einen Anteil der gesamten Varianz eines Datensatzes wieder und stellen die Verknüpfung der Datenmatrix X und der Matrix T dar. Die Scorematrix T gibt den Anteil eines Objektes an einer Hauptkomponente wieder und wird zum Vergleich der Objekte untereinander herangezogen. [81]

Sollen die Datensätze mit weiteren Datensätzen, wie beispielweise Schichtdicken korreliert werden, so wird in der Literatur meist die Partial Least Square Regression (PLS) angewendet. Bei der Berechnung der PLS wird neben einer PCA im eigentlichen Datensatz, auch eine PCA in dem zu korrelierenden Datensatz angewendet. Der Algorithmus gleicht anschließend die PCAs beider Datensätze miteinander ab und sucht nach Überschneidungen. Diese Überschneidungen werden im nächsten Berechnungsschritt weiter herausgearbeitet bis die Informationen des zu korrelierenden Datensatzes mit den Daten des eigentlichen Datensatzes dargestellt werden können. Die genaue Berechnungsgrundlage und weitere Hintergrundinformationen sind in der Literatur zu finden [82] [83].

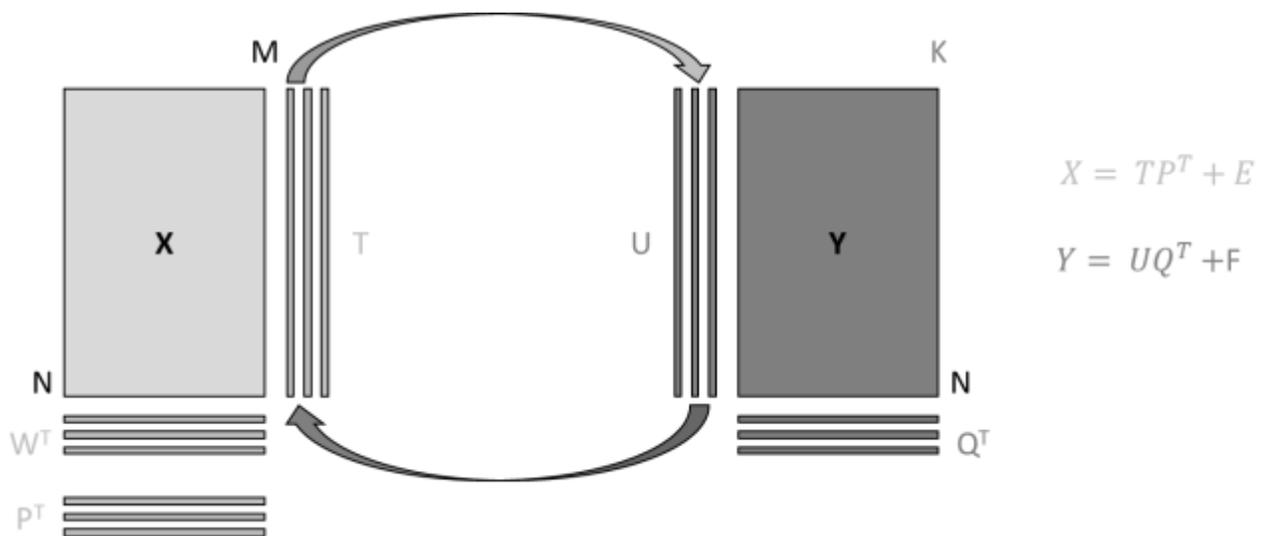


Abbildung 7: Schematische Darstellung der PLS und der beteiligten Matrizen [82]

Für die Berechnung einer PLS Regression ist es zunächst entscheidend wie viele Y-Daten mit den Originaldatenmatrix X korreliert werden sollen. Unterschieden wird zwischen einer einzigen Zielgröße, beispielsweise der Oxidschichtdicke (PLS1) und mehreren Zielgrößen (PLS2). Für diese Arbeit wurde stets nur eine Zielgröße betrachtet. Daher wird im Folgenden die Berechnungsgrundlage der PLS1 näher betrachtet. Dafür wird statt der Datenmatrix Y für die Zielgröße der Vektor y verwendet. Zu Beginn wird von Matrix X eine

PCA berechnet, dessen Scores zur Schätzung von y verwendet werden. Um dies zu erreichen, werden im Gegensatz zur PCA die Loadings auf y gewichtet und so der Einfluss von y auf die X-Datenmatrix beschrieben. Die Scores der gewichteten Loadings werden nun mit y regressiert. Dieser Schritt wird additiv wiederholt, bis die gewünschte Anzahl an PLS Komponenten erreicht ist. [82]

Eine weitere Methode der Multivariaten Datenanalyse ist die Multivariate Kurvenauflösung (MCR). Der Ansatz unterscheidet sich zur PCA oder PLS. Im Folgenden soll der Ansatz der MCR veranschaulicht werden. Hierfür wird die kontinuierliche, spektroskopische Protokollierung einer beliebigen chemischen Reaktion der Edukte A und B zum Produkt C (siehe Formel 1), betrachtet.



Formel 1

Als Grundlage für dieses Beispiel ist die Aufnahme eines Spektrums jedes Eduktes vor Reaktionsbeginn. Werden die Edukte A und B vor Reaktionsbeginn mit einander vermengt und diese Mischung erneut spektroskopisch analysiert, enthält das aufgenommene Spektrum Komponenten beider Edukte, siehe auch Abbildung 8. Nach Reaktionsbeginn sinken die Anteile der Komponenten der Edukte und es erscheinen Komponenten des Produkts C. Das detektierte Spektrum verändert sich somit über den gesamten Reaktionszeitraum. Für die MCR werden nun verschiedene Annahmen getroffen. Beispielsweise, dass die zu berechnenden Konzentrationen der Edukte und des Produkts nicht negativ sein können oder, dass das aufgenommene Spektrum ausschließlich aus den Spektren der bekannten Edukte (A und B) und dem daraus resultierenden Produkt (C) bestehen kann. Basierend auf den getroffenen Annahmen werden verschiedene Berechnungen vorgenommen und der Anteil des jeweiligen Rohspektrums der Edukte und des Produkts am aufgenommenen Spektrum des Reaktionsgemisches errechnet. Durch diese Berechnung kann die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches zu jedem beliebigen Zeitpunkt der Reaktion bestimmt werden.

Einleitung

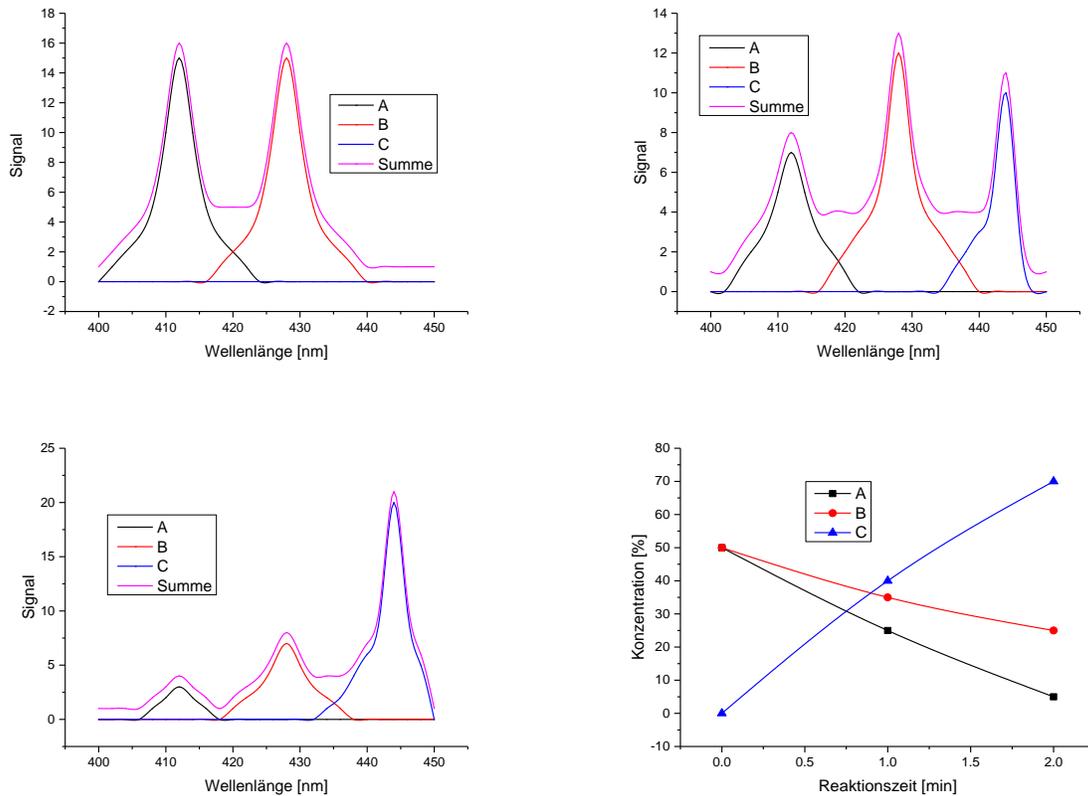


Abbildung 8: Beispielhafte Darstellung einer Reaktion, die mittels Vis-Spektroskopie dokumentiert wird

Zu Zeitpunkt 1 liegen nur die Edukte A und B vor. Das Gesamtspektrum ergibt sich aus diesen. Im Zwischenschritt liegen beide Edukte in unterschiedlicher Konzentration und das Produkt vor. Im letzten Schritt ist Edukt A beinahe aufgebraucht und das Spektrum des Produkts C dominiert das Gesamtspektrum. Die vorliegende Datenmatrix X wird dazu in ein additives Modell zerlegt:

$$X = CS^T + E \quad \text{Formel 2}$$

Wobei in den Zeilen der Matrix S^T die Spektren der Reinkomponenten enthalten und in den Spalten der Matrix C die dazugehörigen Konzentrationen angegeben sind. Ist eine der Informationen nicht vorhanden, wird diese mittels einer PCA geschätzt. Im Anschluss wird eine Rotationsmatrix gesucht, welche die abstrakten Hauptkomponenten der PCA in die Reinkomponenten transformiert. Für diese Transformation werden die genannten Be-

dingungen, wie beispielsweise keine Negativität, benötigt. Durch die Bildung der Rotationsmatrix können fehlende Informationen, wie in diesem Fall die Konzentration angenommen werden. [84]

Dieses Vorgehen kann nicht nur auf einfache Reaktionen [85] [86] [87] angewendet werden, sondern auch auf sich veränderte Zusammensetzungen einer Oberfläche, wie beim Wachstum einer Oxidschicht [88]. Die Anwendung in Verbindung mit UV-Vis Spektroskopie [89] [90] und Photoelektronenspektroskopie [91] [92] [93] ist bereits in vorherigen Experimenten erfolgt. Die Berechnungsgrundlagen und weitere Informationen sind in der Literatur zu finden [94] [95] [96].

Zielsetzung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung einer Messmethode zur Bestimmung der Oxidschichtdicke auf Kupfer und deren Zusammensetzung. Konventionelle Methoden, welche für diese Bestimmung verwendet werden, eignen sich nicht dazu im fertigungsnahen Umfeld eingesetzt zu werden. Im Gegensatz dazu ist beim Einsatz der optischen Spektroskopie, insbesondere der UV-Vis Spektroskopie, die Möglichkeit vorhanden, Kupferabsorptionen und Interferenzeffekte zu detektieren. Die Datenauswertung bei welcher ein Zusammenhang zwischen den spektroskopischen und sensorischen Daten hergestellt werden muss, stellt hierbei eine besondere Herausforderung dar. Diese kann jedoch durch die Multivariate Datenanalyse bewältigt werden, um beispielsweise die Spektren im Zusammenhang mit den Ergebnissen der Oxidschichtdickenmessung auszuwerten.

Der Fokus ist darauf ausgerichtet, Informationen der Oxidschicht auf technischen Kupferoberflächen, welche die konventionellen Methoden liefern, mit den Informationen eines UV-Vis Spektrums zu korrelieren. Dabei sollen Aussagen über das Wachstum der Oxidschicht und darüber hinaus über die Oxidationszustände getroffen werden. Damit dies ermöglicht wird, werden durch verschiedene Oxidationszeiten und –Temperaturen, unterschiedliche Oxidschichtdicken erzeugt, welche mittels AES Tiefenprofilen und UV-Vis Spektroskopie analysiert werden. Anschließend werden die erhaltenen Informationen mittels PCA, PLS Regression und MCR miteinander verknüpft. Dies ist nötig, da die Informationen meist überlagert vorliegen und somit nicht direkt aus den jeweiligen Spektren abgeleitet werden können.

Das oben beschriebene Analyseverfahren wird bereits häufig für wissenschaftliche Zwecke verwendet, jedoch war es bislang nicht möglich die Methode dahingehend weiter zu entwickeln, dass sie zur in-line Analyse und Überwachung industrieller Fertigungsprozesse geeignet ist. Die Integration des Analyseverfahrens in die Fertigungsprozesse bietet ein enormes Optimierungspotenzial der bisherigen Wertschöpfungskette, da aufgrund der in-line Messung die zeitaufwendige Probenentnahme und –Präparation für eine offline Messung entfallen.

Ergebnisse und Diskussion

1. Kupferoxidation in der Literatur

Wie im Kapitel Einleitung bereits beschrieben wurde, ist die Oxidation von Kupferoberflächen in den letzten Jahren bereits mehrfach untersucht worden. Durch die vielen verschiedenen Ansätze, Untersuchungsuntermethoden und das komplexe Oxidationsverhalten, haben sich viele Theorien zur Kinetik der Oxidation ergeben. Fujita et al. [97] liefert dabei einen guten Überblick über die von der Oxidschichtdicke und der Oxidationstemperatur abhängigen Geschwindigkeitsmodelle zwischen -73 °C und 427 °C . Die aufgestellten Geschwindigkeitsgesetze überschneiden sich teilweise in ihren Temperatur- und Schichtdickenbereichen. Bei der relevanten Temperatur von 175 °C wird zunächst eine parabolische Rate [98] für das Wachstum der Oxidschicht angenommen. Nachdem das Oxidwachstum eine Schichtdicke von mehreren Nanometern erreicht hat, kann für das weitere Wachstum eine parabolische [99], logarithmische [100], kubische [24] oder linearen Rate [101] angenommen werden.

Dabei steht neben dem reinen Wachstum der Oxidschicht teilweise auch die Oxidationsstufe im Vordergrund. So konnte Maack et al. [102] zeigen, dass das Wachstum von Kupfer(I)- und Kupfer(II)oxid temperaturabhängig ist. Bei Temperaturen unterhalb 177 °C wächst ausschließlich Kupfer(I)oxid, während bei Temperaturen oberhalb von 223 °C Kupfer(II)oxid wächst. Im für diese Arbeit relevanten Übergangsbereich von 177 °C bis 223 °C kann mit der Entstehung beider Oxidarten gerechnet werden. Der in Kapitel Einleitung vorgestellte Oxidationsmechanismus wird auch hier diskutiert.

Die meisten Forschungsgruppen untersuchen dabei die Oxidschicht mittels XPS [103] [104], AES [32] [50], Infrarot-Spektroskopie [29] [105], Raman Spektroskopie [104] [106], Ellipsometrie [31] [97] oder wie in der vorliegenden Arbeit UV-Vis Spektroskopie [29] [30]. Dabei werden die spektroskopischen Methoden, welche nicht im Ultrahochvakuum ausgeführt werden, in Kombination mit einer UHV Technik verwendet, um die Effekte besser erklären zu können. Der Ansatz, die erzeugten Daten mittels Multivariater Datenanalyse kam hierbei selten zur Anwendung.

2. Ermittlung der Abtragsrate bei AES Tiefenprofilen durch Sputtern

Als anerkannte und am weitesten verbreitete Methode zur qualitativen und quantitativen Analyse von Oxidschichten insbesondere auf Kupferoberflächen ist die Photoelektronenspektroskopie. Diese wurde in der vorliegenden Arbeit als Referenzmethode eingesetzt. Die Photoelektronenspektroskopie eignet sich jedoch nur für die Analyse bis zu einer Tiefe von 5-10 nm von der Oberfläche des Probenkörpers. Daher werden mittels Sputtern, Teile der zu untersuchenden Schicht abgetragen und anschließend die Zusammensetzung der offen liegenden Schicht durch AES bzw. XPS untersucht. Um Aussagen über die Schichtdicke treffen zu können, muss das Sputtern zunächst mittels Vergleichsproben und verschiedenen Berechnungen kalibriert werden. Diese sind im Anhang c) zu finden. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der verschiedenen Bestimmungen der Abtragsrate bei AES Tiefenprofilen durch Sputtern zu finden.

Tabelle 1: Ergebnisse der Bestimmung der Abtragsrate bei AES Tiefenprofilen durch Sputtern

Bestimmung	Wert [nm/min]
Oxidschicht auf Siliziumwafer	2,35
Aufgedampftes Kupfer	4,73
Berechnung über Probenstrom	4,65
Berechnung nach Hofmann [107]	4,63

Der Vergleich der verschiedenen Methoden zur Ermittlung der Abtragsrate zeigt, dass die experimentelle und über den Probenstrom berechnete Raten geringe Abweichungen aufweisen. Die Abtragsrate für die Versuche mit dem Siliziumwafer zeigt jedoch einen signifikanten Unterschied. Da die übrigen Varianten zur Bestimmung der Abtragsrate nur minimale Abweichungen erkennen lassen, wird der Wert des Vergleichs mit dem Siliziumwafer im Folgenden nicht mehr berücksichtigt. Für die drei gültigen Varianten ergibt sich eine mittlere Abtragsrate beim Sputtern von $4,67 \pm 0,05$ nm/min.

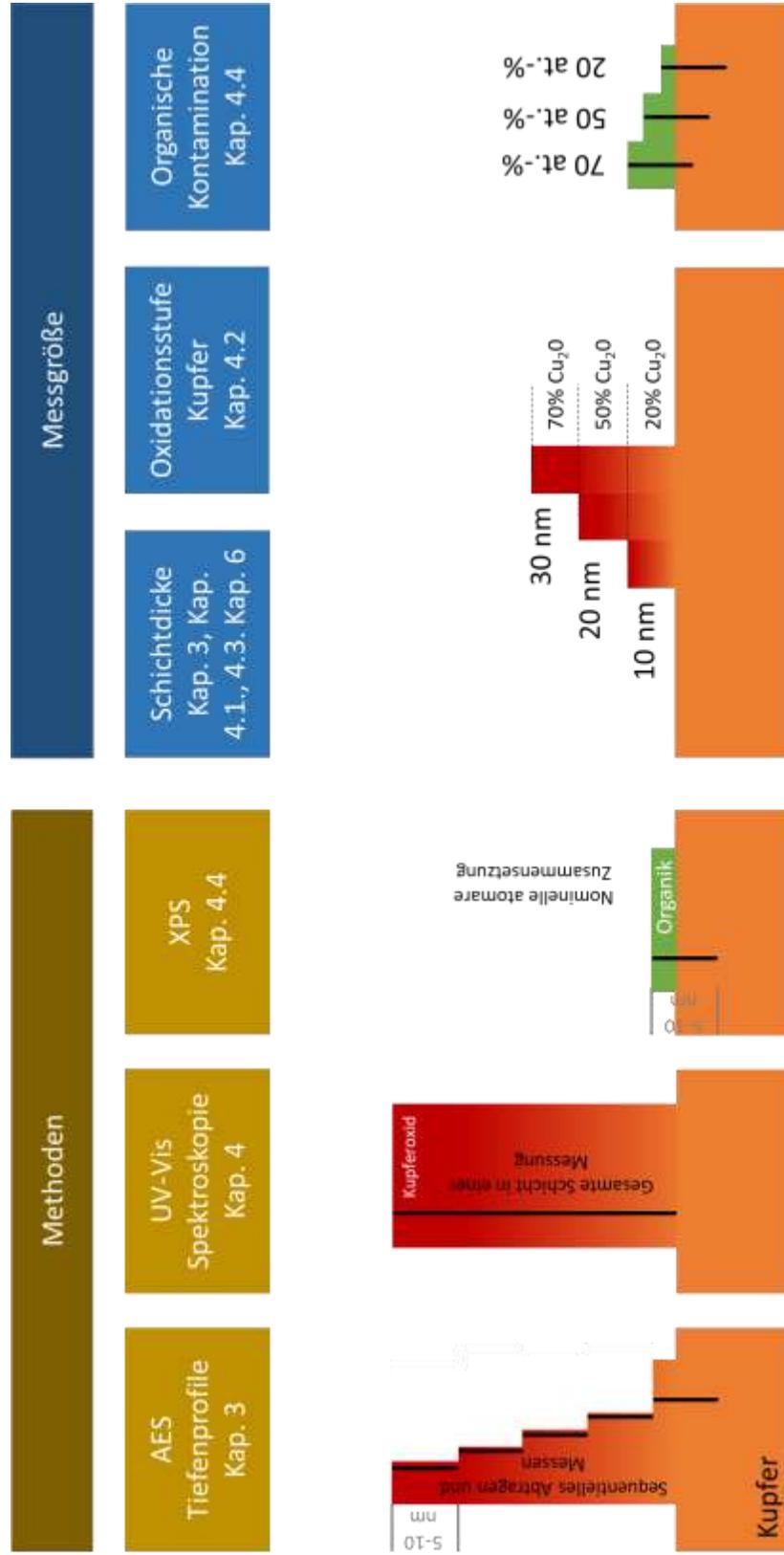


Abbildung 9: Übersicht über die Inhalte der verschiedenen Kapitel

3. Augerelektronenspektroskopie als Referenzmethode

3.1. Informationsgehalt des AES Spektrum und seiner Tiefenprofile

Nach dem Abtragen definierter Schichtdicken können in verschiedenen Tiefen der Oxidschicht Spektren aufgenommen werden. Dabei müssen die Oberflächenempfindlichkeiten der verschiedenen Atome berücksichtigt werden [108]. In Abbildung 10, welche aus Veröffentlichung [1] entnommen ist, sind drei verschiedene Spektren in der ersten Ableitung gezeigt und die Einordnung in ein Tiefenprofil.

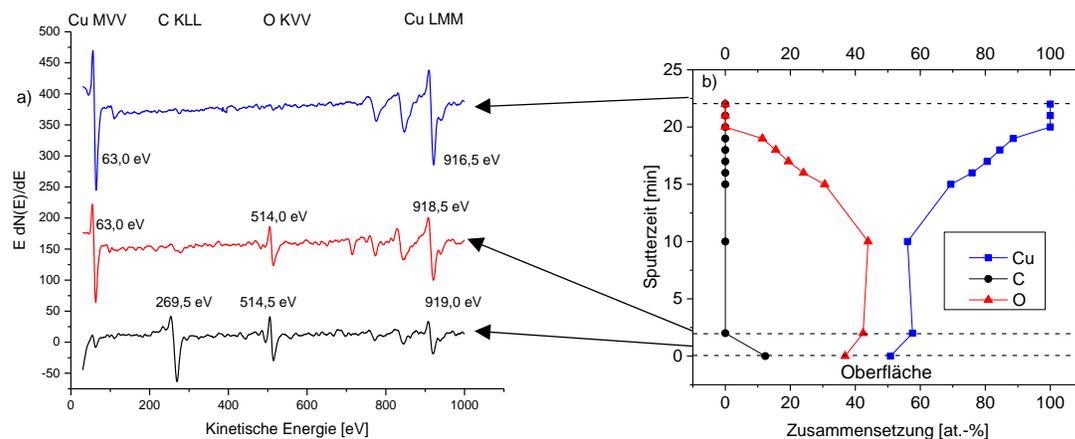


Abbildung 10: a) AES Übersichtspektren einer Kupferprobe und deren Einordnung in ein Tiefenprofil (b): (von oben nach unten) reines Kupfer nachdem die Oxidschicht vollständig entfernt wurde; in der Kupferoxidschicht nachdem die kohlenstoffhaltigen Verunreinigungen entfernt wurden; Oberfläche der oxidierten Probe direkt nach der Oxidation

Die drei Spektren repräsentieren die wichtigsten Informationen der jeweiligen Schichtbereiche, der Oberfläche des Probenkörpers (Unten), der Kupferoxidschicht (Mitte) und dem Kupferbulkmaterial (Oben).

Im Spektrum der Oberfläche sind drei verschiedene Peaks sichtbar. Die Position der Peaks wird im Minimum der Ableitung bestimmt. Diese Position entspricht dem zweiten Wendepunkt eines Peaks bei seinem nicht-abgeleiteten Spektrum. Zunächst ist ein Peak bei 269,5 eV sichtbar, welcher dem Kohlenstoff KLL zuzuordnen ist. Der Kohlenstoff ist aufgrund einer Verunreinigung durch die Handhabung bei normaler Atmosphäre zu erklären. Neben dem Kohlenstoff ist bei 514,5 eV der Sauerstoffpeak KVV sichtbar. Dieser wird hervorgerufen durch den Sauerstoff in der Kupferoxidschicht und teilweise durch

Sauerstoff in Kohlenstoffverbindungen. Des Weiteren ist bei 919,0 eV der Kupfer LMM Peak sichtbar. Die Kupfer LVV und LMV Peaks sind detektierbar, werden für die weitere Analyse allerdings nicht betrachtet.

Das Spektrum in der Kupferoxidschicht zeigt, dass nach Abtragen der ersten Schichten der Kohlenstoffpeak nicht mehr detektierbar ist. Dagegen tritt ein weiterer Kupferpeak (MVV) bei 63,0 eV auf. Dieser ist sehr oberflächensensitiv und wurde von der Kohlenstoffverunreinigungen überlagert. Zusätzlich ist die Intensität der anderen Kupferpeaks gestiegen. Nach dem vollständigen Abtragen der gesamten Kupferoxidschicht ist der Sauerstoff im Kupferbulkmaterial nicht mehr nachweisbar. Da das verwendete sauerstofffreie SE-Kupfer zu 99,95 % aus Kupfer, bei einem Restgehalt von 0,003 % Phosphor, besteht, sind hier nur noch Kupfersignale zusehen [109].

Neben der reinen Zuordnung zu einem Stoff kann mit der AES auch der Bindungszustand bewertet werden. Für Kupfer wird dafür der Kupfer LMM Peak bei 919,0 eV betrachtet. Die genaue Position des Peaks verändert sich durch das Vorliegen verschiedener Oxidationsstufen. An der Oberfläche der Oxidschicht liegt die Position bei 919,0 eV, welche dem Kupfer(II)oxid zugeordnet werden kann. Je tiefer in die Oxidschicht vorgedrungen wird, desto weiter verschiebt sich der Peak zu niedrigerer kinetischer Energie (916,5 eV), was einem höheren Anteil an Kupfer(I)oxid bzw. metallischem Kupfer entspricht. Aufgrund ihrer sehr ähnlichen Positionen sind die Peaks von Kupfer(I)oxid und metallischem Kupfer nicht auftrennbar. In Verbindung mit der Information des Sauerstoffpeaks können allerdings einige Annahmen getroffen werden. In der folgenden Abbildung 11 ist ein typisches Tiefenprofil einer thermisch erzeugten Kupferoxidschicht zu finden.

Ein Indikator für das Verhältnis von Kupfer(I)- zu Kupfer(II)oxid ist das Verhältnis von Kupfer zu Sauerstoff in den unterschiedlich tiefen Schichten der Oxidschicht. Wie in Abbildung 11 erkennbar ist, ist die relative Sauerstoffkonzentration auch von der Oxidzusammensetzung abhängig. So liegt die Sauerstoffkonzentration bei etwa 40 %, wenn die Schicht aus weitestgehend Kupfer(II)oxid besteht. Die Sauerstoffkonzentration fällt auf etwa 20 %, sobald Kupfer(I)oxid überwiegt.

Ergebnisse und Diskussion

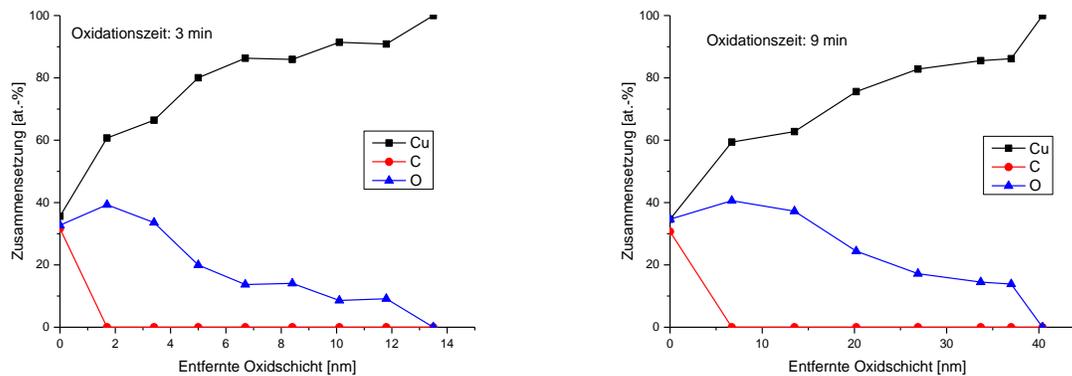


Abbildung 11: AES Tiefenprofile von zwei Proben mit unterschiedlichen Oxidationszeiten, links 3 min und rechts 9 min bei jeweils 175°C, aus Veröffentlichung [3]

Da keine der Oxidationsstufen isoliert vorliegt und neben der oxidierten Form auch elementares Kupfer vorhanden ist, ist die Sauerstoffkonzentration niedriger als die zu erwartende Konzentration von 50 % bei Kupfer(II)oxid und 33 % bei Kupfer(I)oxid.

Eine weitere Methode zum Bestimmen der Oxidschichtdicke wurde im Rahmen der Doktorarbeit von Fr. Tanja Wolfer verwendet. Dabei wurde mit einem fokussiertem Ionenstrahl (FIB, englisch für Focused Ion Beam) eine wannenförmige Kontur aus der Oberfläche entfernt und anschließend mit einem Rasterelektronenmikroskop (SEM, englisch für Scanning Electron Microscopy) die Schichtdicke im Querschnitt gemessen. [110] [111] Im Vergleich zu AES Tiefenprofilen wird mit dieser Methode ein absoluter Wert für die Schichtdicke ermittelt. Da das SEM unter hohem Vakuum durchgeführt werden muss, gelten die gleichen Einschränkungen wie bei der XPS und AES. Die Auflösung des SEMs liefert vergleichbare Ergebnisse wie AES Tiefenprofile mit den entwickelten Messroutinen. Eine Unterscheidung der Kupferoxide ist mittels FIB/SEM Analysen nicht möglich. Dafür muss auf die Transmissionselektronenmikroskopie TEM zurückgegriffen werden [112] [113] [114]. Die Probenpräparation von TEM Lamellen übersteigt den Aufwand eines Tiefenprofils deutlich.

Aufgrund der überlagerten Information in den AES Spektren, müssen diese gefittet werden um eine Aussage über die vorliegende Oxidationsstufen treffen zu können. In der XPS ist dies weitgehend möglich, wobei das Fitten bei der AES nicht verbreitet ist. Des

Weiteren kann bei Tiefenprofilen, sowohl in der Kombination mit AES als auch mit XPS, nur eine lokale Aussage über die chemische Zusammensetzung getroffen werden, ohne die darüber- oder darunterliegenden Schichten miteinbeziehen zu können. Eine Information über den gesamten Schichtverbund muss nachträglich aus den einzelnen Spektren der Zwischenschichten zusammengetragen werden. Eine Methode, welche sich hier eignet ist die UV-Vis Spektroskopie, da sie im Gegensatz zur AES die gesamte Schicht in einem Spektrum abbilden kann.

4. UV-Vis zur vereinfachten Vermessung von Oberflächen

4.1. Informationsgehalt UV-Vis Spektrum und Korrelation mit Informationen der Oxidschicht
Die UV-Vis Spektroskopie liefert im Vergleich zu XPS oder AES Informationen aus tieferen Schichten. Dabei spielen verschiedene Effekte eine Rolle wie beispielsweise, dass durch die Interferenz an dünnen Schichten Informationen in den vom Licht durchstrahlten Medien aufgenommen werden. Neben der Interferenz an dünnen Schichten spielen allerdings auch Absorptionseffekte eine Rolle. Im Folgenden werden die einzelnen Schichten für sich betrachtet.

In Abbildung 12 ist ein UV-Vis Spektrum von metallischem Kupfer ohne künstlich erzeugte Oxidschicht zu sehen. Da bei dieser Messung nicht unter Schutzgasatmosphäre gearbeitet wurde, lässt sich die Anwesenheit einer nativen Oxidschicht von wenigen Nanometern nicht verhindern.

Das typische Kupferspektrum zeigt eine breite Bande zwischen 300 nm und 600 nm, welche auf die Absorptionseigenschaften des Kupfers zurückzuführen sind [115] [116]. Durch den hier hohen Anteil an Absorption im Violetten bzw. Blauen, erscheint die Kupferoberfläche in einer rötlichen Farbe [117].

Des Weiteren sind in Abbildung 12 auch Spektren von Kupfer(I)- und Kupfer(II)oxid zu sehen, welche weitere Banden enthalten. Während bei Kupfer(I)oxid das reine Kupferspektrum von der Bande bei etwa 500 nm überdeckt wird, ist bei Kupfer(II)oxid die Bande des reinen Kupfers noch deutlich zu erkennen. Bei beiden Oxiden ist die zusätzliche Bande jeweils durch die Bandlücke, welche bei Kupfer(I)oxid bei 2,2 eV [57] und bei Kupfer(II)oxid bei 1,2 eV [69] liegt, zu erklären.

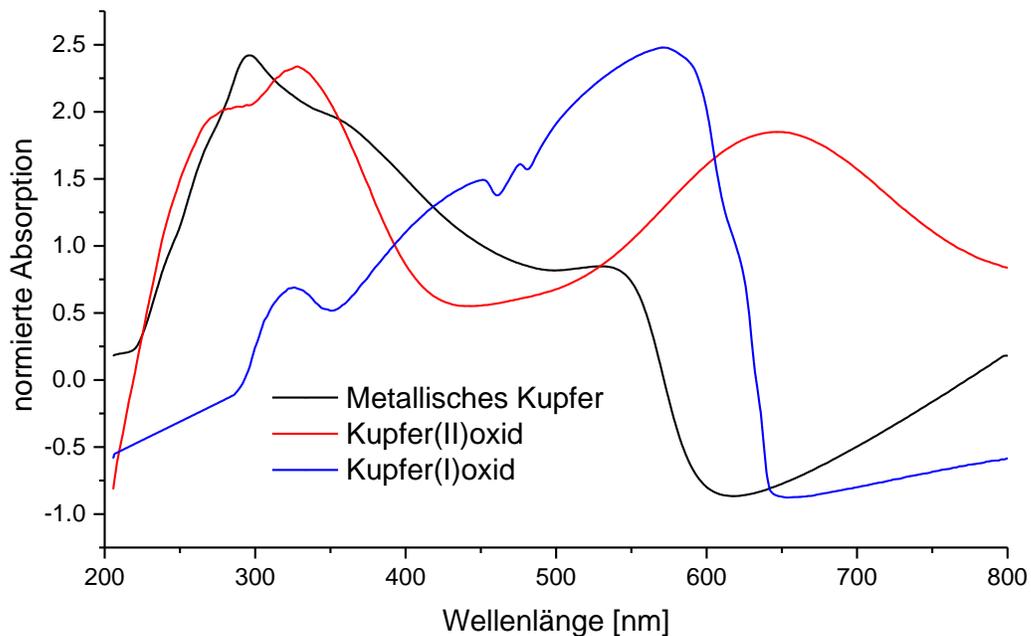


Abbildung 12: UV-Vis Spektren einer metallischen Kupferoberfläche und Kupfer(I)- und Kupfer(II)oxid

Neben der Absorption der Oxide führen diese aufgrund verschiedener Brechungsindizes zur Interferenz an dünnen Schichten. Dabei wird das Licht durch den Übergang zwischen zwei Schichten, beispielsweise Luft zu Oxid, gebrochen. Dadurch können Bereiche im Spektrum verstärkt oder abgeschwächt werden und verändern damit das reflektierte Licht. In der Veröffentlichung [1] wurde anhand einer Simulation von reinen Interferenzspektren aufgezeigt, dass die Interferenz vor allem bei dicken Schichten, deutlich von der Absorption überlagert wird. In Abbildung 13 sind die für die Simulation verwendeten optischen Konstanten für Kupfer, Kupfer(I)- und Kupfer(II)oxid des Realteils n und Imaginärteils k zu finden.

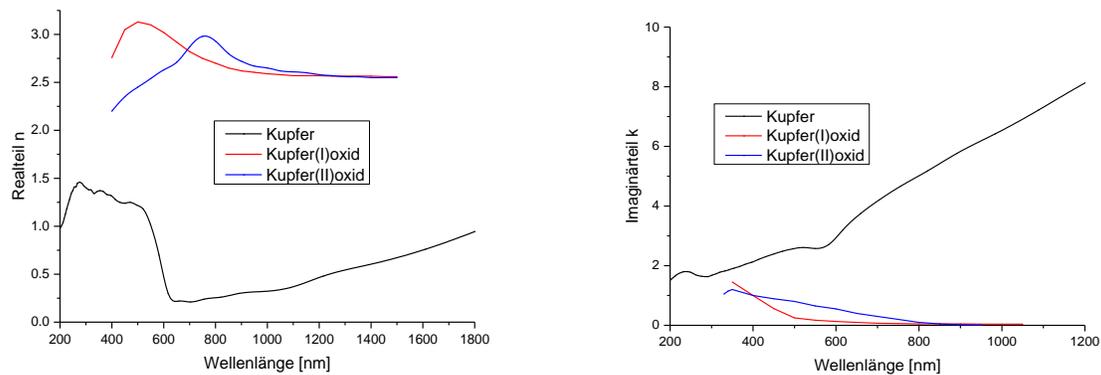


Abbildung 13: Optische Konstanten des Realteils n und des Imaginärteils k von Kupfer [118], Kupfer(I)- und Kupfer(II)oxid [119]

Aufgrund dieser Umstände können die Spektren von thermisch erzeugten Oxidschichten nicht über klassische Methoden, wie beispielsweise die Fresnel-Formeln [120] berechnet werden. Es müssen andere Methoden, wie beispielsweise die Multivariate Datenanalyse herangezogen werden. In Abbildung 14 sind die Ergebnisse einer PCA von Proben der Veröffentlichung [1] in Form der Scores und Loadings gezeigt.

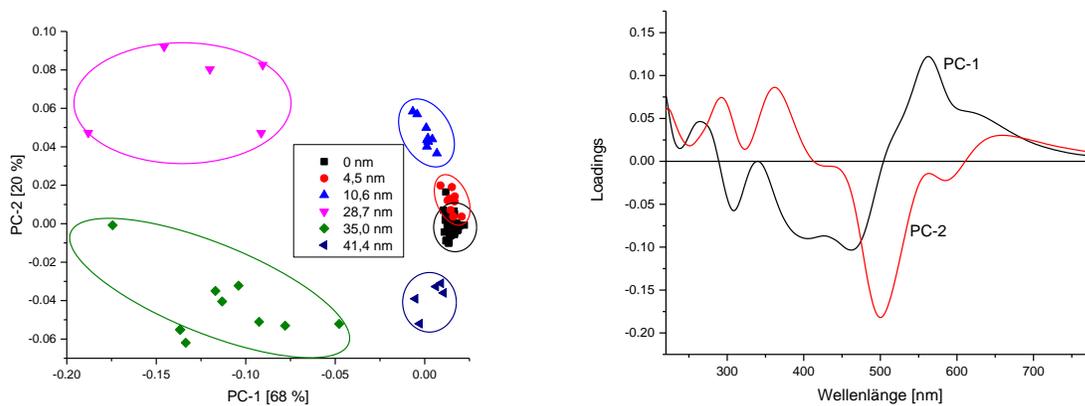


Abbildung 14: Hauptkomponentenanalyse der UV-Vis Spektren von Kupferoxidproben, oxidiert bei verschiedenen Zeiten (0, 1, 2, 5, 10 min) bei 175°C, links Scores und rechts Loadings (PC-1, PC-2)

Im linken Teil der Abbildung 14 sind die Scores zu sehen. Aufgetragen sind die erste und zweite Hauptkomponente, welche 68 % bzw. 20 % der Varianz der Daten erklären. Die

Oxidschichtdickenzunahme verläuft kreisförmig über PC-1 und PC-2. Die Separierung der einzelnen Gruppen ist unterschiedlich stark ausgeprägt. Während die größeren Oxidschichtdicken gut voneinander abtrennbar sind, ist dies bei den niedrigeren Schichtdicken nur teilweise möglich. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass die Differenz der Oxidschichtdicke zwischen den stärker oxidierten Gruppen größer ist als bei den weniger stark oxidierten, weshalb die Separierung unterschiedlich ausgeprägt ist. Bei den Gruppen mit initialen und mit sehr dünnen Oxidschichten (4,5 nm) überlappen sich die Bereiche. Dies kann mit der nativen Oxidschicht begründet werden, da diese üblicherweise in dem genannten Schichtdickenbereich von 4,5 nm vorliegt [121].

Hauptauschlaggebend für die Separierung der einzelnen Gruppen sind die verschieden stark ausgeprägten Interferenz- und Absorptionsbanden bei den unterschiedlichen Schichtdicken. Während die erste Hauptkomponente PC1, die Absorptionsbanden der Kupferoxide auflöst, spielt bei der zweiten Hauptkomponente PC2, die Interferenz und die unterschiedlich stark ausgeprägte Bande des Kupfer(I)oxids eine wichtige Rolle. Da eine reine Klassifizierung der verschiedenen Gruppen von Oxidschichtdicken nicht zufriedenstellend ist, waren diese Ergebnisse die Basis für die Veröffentlichung [1] in der eine Partial Least Square Regression (PLS) durchgeführt wurde, um die UV-Vis Spektren mit der Schichtdicke zu korrelieren. [1]

Um die Ergebnisse der PLS Regression aus Veröffentlichung [1] zu bewerten, werden meist die Bestimmtheitsmaße und die absoluten Fehler der Kalibrierung, Validierung und der Vorhersage miteinander verglichen. Im Optimum sollten die Bestimmtheitsmaße nahe an Eins liegen. Die absoluten Fehler, RMSE (Wurzel der mittleren Fehlerquadratsumme), sollten klein sein und möglichst einen ähnlichen Wert für die Kalibrierung, Validierung und Vorhersage annehmen. Die Bestimmtheitsmaße der drei Berechnungsschritte liegen bei 0,97 in der Kalibrierung, 0,95 in der Validierung und bei 0,98 bei der Vorhersage. Die absoluten Fehler betragen bei der RMSEC (englisch Calibration) 2,04 nm, der RMSECV (englisch Validation) 2,33 nm und der RMSEP (englisch Prediction) 3,79 nm. Zusätzlich wird oft der Bias (Englisch für Trend, Mittelwert aller Residuen) herangezogen. Dieser Wert zeigt einen systematischen Fehler auf. Der Bias sollte möglichst null betragen und liegt in diesem Modell mit -0,0613 sehr nahe am Idealwert. Diese

Werte zeigen, dass die Regressionsanalyse auf Grundlage der UV-Vis Spektroskopie, für die Anwendung der Schichtdickenmessung einer Kupferoxidschicht, sehr gut geeignet ist und sich das Verfahren prinzipiell für eine Anwendung im prozessnahen Umfeld eignet.

Da die Änderung sowohl in den AES als auch in den UV-Vis Spektren hauptsächlich durch Absorption der verschiedenen Kupferoxide hervorgerufen wird, wurde in der Veröffentlichung [3] die Identifizierung der Oxidationsstufen untersucht. Da die PCA und PLS bei dieser Fragestellung nicht anwendbar sind, wurde die Datenauswertung mittels MCR durchgeführt. Hierbei wurde die Datenauswertung für beide Spektroskopietechniken separat durchgeführt. Der Vergleich beider Auswertungen wurde in Veröffentlichung [3] gemäß Abbildung 15 dargestellt.

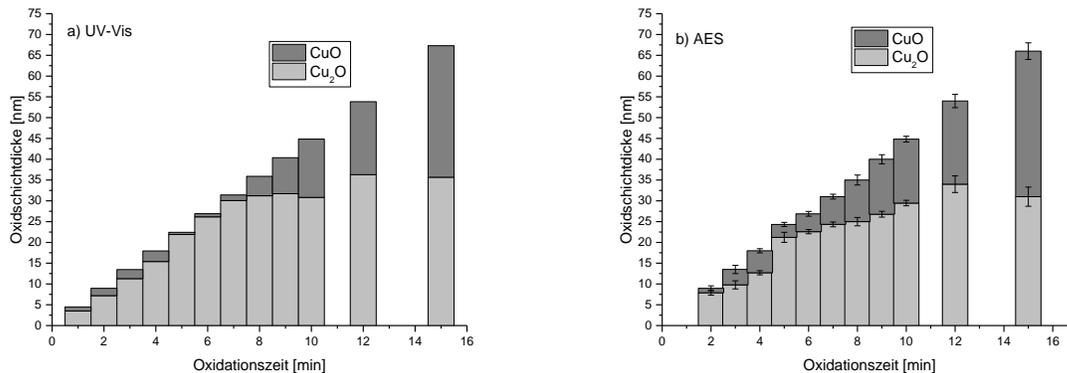


Abbildung 15: Ergebnis der MCR Berechnungen zur Bestimmung des Kupfer(I)- zu Kupfer(II)oxid-Verhältnisses innerhalb thermisch hergestellter Oxidschichten auf technischem Kupfer; links basierend auf UV-Vis Spektren, rechts basierend auf AES Spektren [3]

In Abbildung 15 sind die jeweiligen Ergebnisse der MCR Berechnungen für die beiden Spektroskopietechniken aufgetragen, welche in verschiedenen Grautönen die jeweiligen Dicken der vorliegenden Oxidationsstufen einer Probe, jeweils für verschiedene Oxidationszeiten zeigen. Bei beiden Ergebnissen ist über die gesamte Oxidationszeit ein ähnlicher Trend zu erkennen. Dabei ist lediglich ein Unterschied im Anteil von Kupfer(II)- zu Kupfer(I)oxid bei den kürzeren Oxidationszeiten auszumachen. Bei der AES kommt es

über den gesamten Verlauf der Oxidation zu einem höheren Anteil an Kupfer(II)oxid. Aufgrund des Messprinzips wird bei der UV-Vis Spektroskopie die gesamte Oxidschicht mit einem Spektrum gemessen, während bei den AES Tiefenprofilen nach und nach die gesamte Schicht gemessen wird. Dies führt dazu, dass die obersten Schichten der Oxidschicht bei der UV-Vis Spektroskopie einen gleichmäßigen Beitrag auf den Gesamtschichtverbund leisten, während bei den AES Tiefenprofilen in den ersten Schichten zu 100 % Kupfer(II)oxid gemessen wird und dies bei der Berechnung über den Gesamtschichtverbund stärker ins Gewicht fällt. Dennoch liefern die MCR Ergebnisse von beiden Spektroskopietechniken vergleichbare Ergebnisse. Die MCR Auswertung beider Versuche zeigt, dass das Wachstum der Oxidschicht bis zu einer Oxidationszeit von etwa 8 min durch die Entstehung von Kupfer(I)oxid dominiert wird. Anschließend stagniert das Wachstum des Kupfer(I)oxids. Das weitere Wachstum der Schicht wird stattdessen durch die Entstehung von Kupfer(II)oxid bestimmt. Somit zeigt sich, dass die Art des Kupferoxids auf technischem Kupfer in einer thermisch erzeugten Oxidschicht, mittels UV-Vis Spektroskopie bestimmt werden kann.

Des Weiteren liefern die Ergebnisse eine mögliche Erklärung für die in der Einleitung erwähnte „maximale Oxidschichtdicke“ [15] [16] [17] [18] [41], welche beim Verpacken von elektronischen Steuergeräten mit Epoxidmoldmassen nicht überschritten werden darf. Beim Überschreiten dieser kritischen Oxidschichtdicke könnte durch den Zuwachs an Kupfer(II)oxid, aufgrund der unterschiedlichen Kristallstruktur [122] [123], die Kohäsion der Kupferoxidschicht geschwächt werden. Untersuchungen zu dieser Thematik wurden im Rahmen der Doktorarbeit von Fr. Tanja Wolfer durchgeführt.

4.2. Einordnung der Ergebnisse des Wachstumsverhaltens in die Literatur

Die erhaltenen Informationen über das Oxidschichtwachstum sollen nun mit der Literatur verglichen werden. Die Ergebnisse sind im Einklang mit denen von Maack et al. [102]. In den Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass im angegebenen Temperaturbereich sowohl Kupfer(I)- als auch Kupfer(II)oxid entstehen. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass das Wachstum von Kupfer(I)- und Kupfer(II)oxid nicht gleichzeitig beginnt, sondern dass Kupfer(II)oxid erst nach einer gewissen Schichtdicke von Kupfer(I)oxid entsteht. Ein Modell davon ist in Abbildung 16 schematisch dargestellt, wobei die native, hochoxidierte Oxidschicht übersichtshalber nicht dargestellt wird.

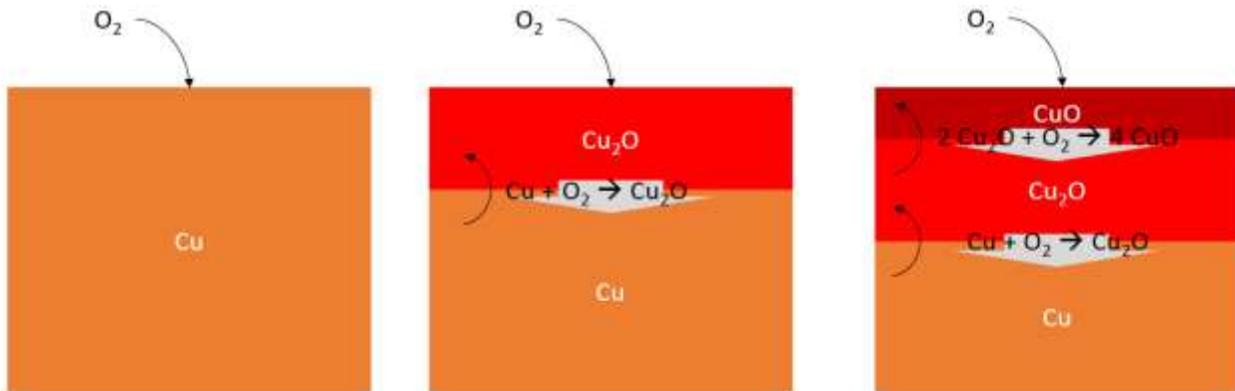
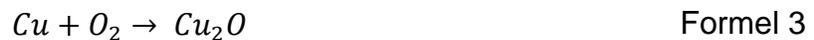


Abbildung 16: Modell zur Entstehung der Oxidschicht und der Bildung von Kupfer(I)- und Kupfer(II)oxid

Zunächst wird Sauerstoff an der Oberfläche adsorbiert (Abbildung 16, Links) und reagiert anschließend mit dem Kupfer zu Kupfer(I)oxid (Abbildung 16, Mitte).



Sobald die Kupfer(I)oxidschicht eine gewissen Dicke erreicht hat, bildet sich Kupfer(II)oxid an der Oberfläche (Abbildung 16, Rechts), da die Sauerstoffatome nicht mehr schnell genug an die Grenzfläche zwischen Kupfer und Kupfer(I)oxid diffundieren können.



Die Kupfer(I)oxidschicht wächst weiterhin tiefer in das Kupfersubstrat und wird in den oberflächennahen Schichten zu Kupfer(II)oxid weiteroxidiert. Dieses Oxidationsverhalten wurde in der Veröffentlichung [3] bestätigt.

Die in Abbildung 16 gezeigten drei Schritte zur Kupferoxidation decken sich mit der in der Literatur bekannten Theorie der Oxidation von Metallen. So zeigt Lawless [124] ein für alle Metalle gültiges Reaktionsschema, welches in Abbildung 17 dargestellt ist.

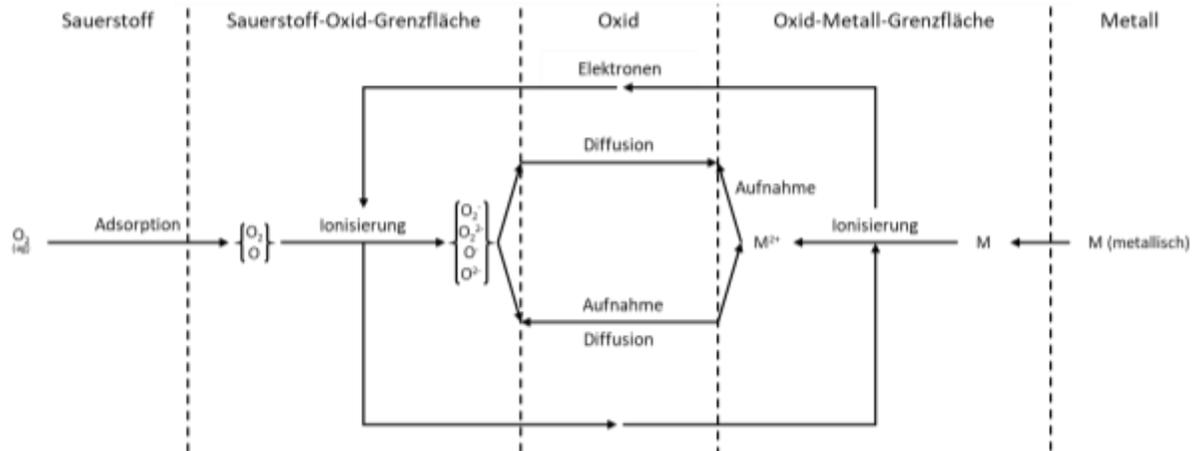


Abbildung 17: Schematisches Diagramm von möglichen Reaktionspfaden [124]

Nachdem der Sauerstoff aus der Umgebung an der Oberfläche adsorbiert wurde, gibt es zwei mögliche geschwindigkeitsbestimmende Schritte, wird die Geschwindigkeit der Oxidation durch die Diffusion von Sauerstoffatomen aus der Sauerstoff-Oxid-Grenzfläche zur Oxid-Metall-Grenzfläche oder durch die Diffusion von Metallatomen aus der Oxid-Metall-Grenzfläche zur Oxid-Sauerstoff-Grenzfläche, bestimmt. Im Fall der Kupferoxidation ist die Sauerstoffdiffusion zunächst schneller als die Metallionendiffusion durch das Oxid. Dadurch entsteht ein Überangebot an Sauerstoffatomen, welche sich mit den vorliegenden Metallionen an der Oxid-Metall-Grenzfläche zu Kupfer(I)oxid verbinden. Schreitet die Oxidation voran, so wird die Sauerstoffdiffusion durch den immer weiteren Weg verlangsamt und das an der Sauerstoff-Oxid-Grenzfläche vorliegende Kupfer(I)oxid immer weiter zu Kupfer(II)oxid oxidiert. Neben der Theorie der Oxidation von Metallen, liefert Lawless auch Hinweise auf ein lineares Wachstum im Schichtdickenbereich von 10 – 200 nm, welcher sich mit dem Bereich dieser Arbeit deckt.

Um das Geschwindigkeitsmodell näher bestimmen zu können wurden die in der Veröffentlichung [3] gefunden Schichtdicken der beiden Oxide aufsummiert und in **Abbildung 18** dargestellt.

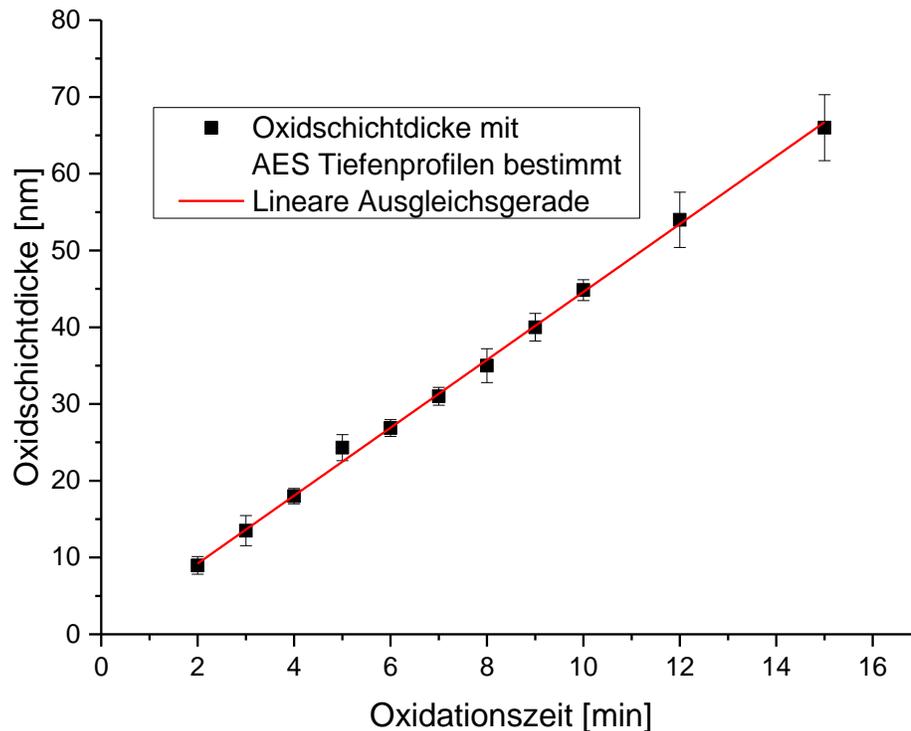


Abbildung 18: Oxidschichtdickenzunahme über Oxidationszeit, gemessen mittels AES Tiefenprofilen bei 175 °C und linearer Ausgleichsgerade

Wie aus Abbildung 18 deutlich wird, verläuft die Oxidation nach der Bildung der nativen Oxidschicht auf der Kupferoberfläche linear. Die lineare Ausgleichsgerade liegt mit einem Y-Achsenabschnitt von $0,37 \pm 0,42$ nm nah am Ursprung und zeigt, wie dünn die native Oxidschicht der Probenkörper ist. Die Steigung liegt bei $4,42 \pm 0,07$. Die Korrelation der linearen Ausgleichsgerade ist mit 0,998 nah am Optimum und zeigt, dass das Wachstum der Oxidschicht wie von Gao et al. [101] und auch anderen Wissenschaftlern [25] [39] [125] angenommen, linear verläuft. Jedoch müssen für die Versuche in der Literatur einige Einschränkungen in Kauf genommen werden, welche von den realen Gegebenheiten im Fertigungsumfeld abweichen. So werden die Untersuchungen hauptsächlich auf Kristallen durchgeführt, bei denen die Rauigkeit die Ergebnisse nicht beeinflusst. In der vorliegenden Arbeit wurden die Ergebnisse auf technischen Oberflächen erzeugt, was dazu führt, dass das Licht an der Oberfläche gestreut wird. Da die Rauigkeit aufgrund der

technischen Oberfläche sehr variabel ist, wird das Licht verschieden stark gestreut. [126] [127] Dieses Streulicht wird im verwendeten Messaufbau mit einer Ulbricht-Kugel ebenfalls detektiert und führt so in Kombination mit der gemessenen Absorption zu einem höheren Informationsgehalt im Vergleich zur Literatur. Des Weiteren wurden die nicht-UHV Techniken nur als qualitative Methoden verwendet [29] [104] [31]. Eine quantitative Nutzung der Messmethoden insbesondere zur Bestimmung des Kupfer(I)- zu Kupfer(II)oxid-Verhältnisses ist bisher in der Literatur nicht zu finden.

4.3. Hyperspektrale Bildgebung als in-line fähiges Messverfahren

Um die, in dieser Arbeit verwendete Technik im prozessnahen Umfeld einsetzen zu können sind Einschränkungen vorhanden. So kann die Messtechnik mit dem Aufbau einer Ulbricht-Kugel, wie in der Veröffentlichung [1] verwendet, nur schwer in eine bestehende Produktionslinie implementiert werden. Des Weiteren sind aufgrund der Geometrie der Ulbricht-Kugel nicht alle Proben messbar, da diese in einem gewissen Bereich planar sein müssen. Ein weiterer Nachteil ist, dass jede Probe nur punktuell gemessen werden kann. Abhilfe in den aufgeführten Punkten liefert die hyperspektrale Bildgebung (HSI). In der Veröffentlichung [2] wurde ein Messaufbau umgesetzt, welcher auf dem räumlichen Scan der Oberfläche mittels Zeilendetektor (PBI), basiert. Der Aufbau ist in Abbildung 19 zu sehen.

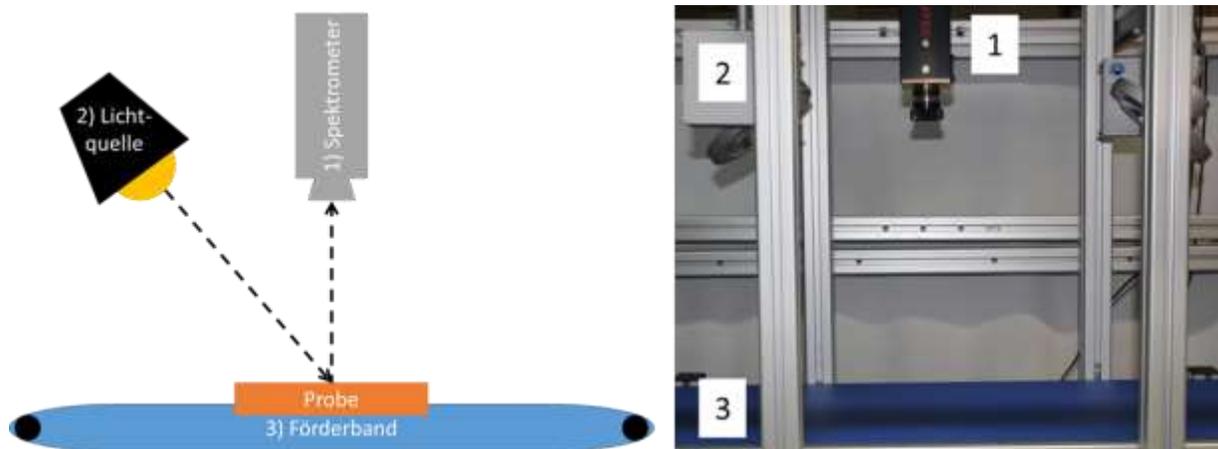


Abbildung 19: links: Schematische Darstellung des erstellten Messaufbaus eines hyperspektralen Bildgebungsverfahrens; rechts: Bild des Messaufbaus: 1) Spektrometer, 2) Lichtquelle, 3) Förderband

Im gezeigten Aufbau ist das Spektrometer starr über dem Band fixiert. Das Spektrometer mit Zeilendetektor kann so die gesamte Breite der Probenkörper erfassen. Die Länge der Probenkörper wird detektiert, sobald sich das Band bewegt. In Veröffentlichung [2] ist gezeigt, dass sich dieser Aufbau eignet, um die Oxidschichtdicke auf Kupferoberflächen zu bestimmen. Im Vergleich zu dem Ulbricht-Kugel-Labora Aufbau sind die Ergebnisse in der folgenden Tabelle dargestellt.

Tabelle 2: Vergleich der Komponenten, Regressionskoeffizienten und absoluten Fehler der PLS Modelle, basierend auf einem Laboraufbau mit Ulbricht-Kugel und einem Hyperspektralem Aufbau.

		Hyperspektraler Aufbau	Laboraufbau
Komponenten des PLS-Modells		4	3
R²	Kalibrierung	0,99	0,97
	Validierung	0,90	0,95
	Vorhersage	0,95	0,98
RMSE [nm]	Kalibrierung	1,75	2,04
	Validierung	2,70	2,33
	Vorhersage	1,84	2,87

Der Vergleich zeigt, dass die Ergebnisse des Aufbaus mit einem hyperspektralen System in Relation zum Laboraufbau weiter verbessert werden können. Dies ist dadurch zu begründen, dass durch die vollflächige Vermessung der Probenoberflächen die vorhandene Inhomogenität der einzelnen Proben bereits im Modell mit berücksichtigt werden kann und somit das Modell weniger sensitiv auf etwaige Schwankungen der Oxidschichtdicken reagiert. Auffällig ist lediglich, dass im hyperspektralen System eine weitere Komponente,

von insgesamt vier, benötigt wird, um das Modell optimal auf die Anwendung anzupassen. Es liegt nahe, dass die weitere Komponente die Streuung durch Inhomogenität enthält.

Das hyperspektrale System eignet sich durch seinen Aufbau und das robustere Berechnungsmodell zur Implementierung in eine bestehende Produktionslinie.

Wie aus den Ergebnissen der Untersuchungen deutlich wird, ist die UV-Vis Spektroskopie mit einer geeigneten Datenauswertung dazu in der Lage, weitestgehend alle Informationen der AES-Tiefenprofile aufzuzeigen. Sowohl die Oxidschichtdicke, als auch das Verhältnis der Kupferoxide innerhalb dieser Schicht, können als Informationen aus den UV-Vis Spektren gewonnen werden. Großer Vorteil der UV-Vis Spektroskopie ist, dass die gesamte Kupferoxidschicht mit einer Messung erfasst werden kann, führt allerdings auch zum größten Unterschied im Vergleich der Ergebnisse der MCR Berechnungen. So kann bei der AES aufgrund der sequentiellen Gewinnung der Informationen auch Rückschlüsse darauf gezogen werden, in welchem Bereich der Schicht welche Oxidationsstufenverteilung vorliegt. In Veröffentlichung [3] wurde gezeigt, dass hauptsächlich an den oberflächennahen Schichten der Anteil des Kupfer(II)oxids deutlich überwiegt. Unterhalb dieser Schichten ist hauptsächlich Kupfer(I)oxid vorhanden. Da die UV-Vis Messung das Spektrum über die gesamte Schichtdicke erzeugt, können keine Rückschlüsse auf eine räumliche Verteilung in der Schichttiefe getroffen werden.

4.4. Bestimmung von organischen Verunreinigungen auf technischen Kupferoberflächen

Die thermische Oxidation von Kupferoberflächen wird nicht nur von der Temperatur und der Zeit beeinflusst sondern auch von der Belegung der Oberfläche. Sind organische Verbindungen vorhanden, wird die Oxidation geschwächt bzw. inhibiert. [128] [129] [130] In den Oxidationsversuchen wurden daher alle Probekörper unter den gleichen Bedingungen gereinigt.

Dies kann mit einem einfachen Versuch visuell sichtbar gemacht werden. In Abbildung 20 sind zwei verschiedene Kupferoberflächen zu sehen, welche unter verschiedenen Reinigungsbedingungen gereinigt wurden.

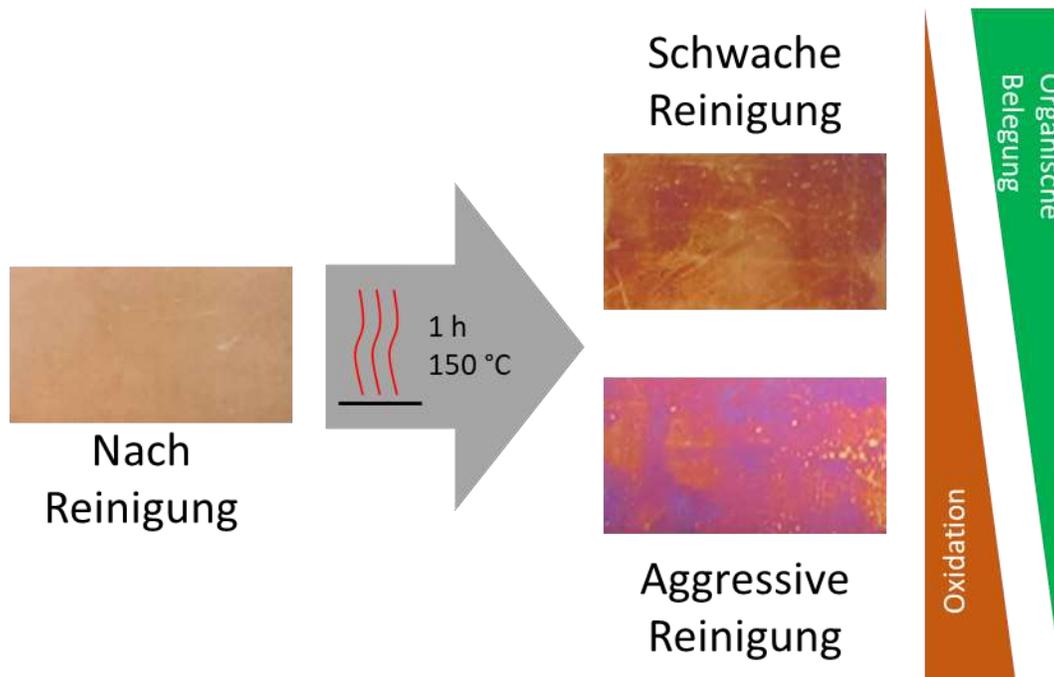


Abbildung 20: Einfluss der Reinigungsintensität auf die organische Belegung der Oberfläche und das resultierende Oxidationsverhalten

Es wird deutlich, dass eine stärkere Reinigung zu einer aktiveren Oberfläche führt, die unter gleichen Bedingungen stärker oxidiert als nach einer schwachen Reinigung. Dieser qualitative Unterschied kann auch quantitativ bestimmt werden. Hierzu wurde ein teilfaktorierter 2^{5-1} Versuchsplan für eine nasschemische Reinigung aufgesetzt und anschließend alle Proben mittels XPS und UV-Vis Spektroskopie vermessen. Als Einflussfaktoren für die Reinigung wurden die Konzentration des Reinigungsmediums, die Konzentration eines Additivs, die Temperatur und Dauer der Reinigung und die Dauer des Spülens identifiziert. Die Reinigung wird dabei nach einem Lötschritt durchgeführt, um eine definierte Verunreinigung auf der Oberfläche zu erzeugen. Aus dem Versuchsplan, unter Einbeziehung von vier Zentralversuchen, ergeben sich 20 Versuche die mit V1 bis V20 gekennzeichnet sind. Die verwendeten Messgeräte und Parameter sind in Anhang d) zu finden.

Zur Bestimmung der organischen Rückstände auf den Oberflächen, werden aus den XPS Spektren mittels Sensitivitätsfaktoren [131] [132] die nominelle atomare Konzentration

der einzelnen Atomsorten berechnet. In Abbildung 21 sind die Ergebnisse der Kohlenstoffbelegungen für die 20 Versuche dargestellt.

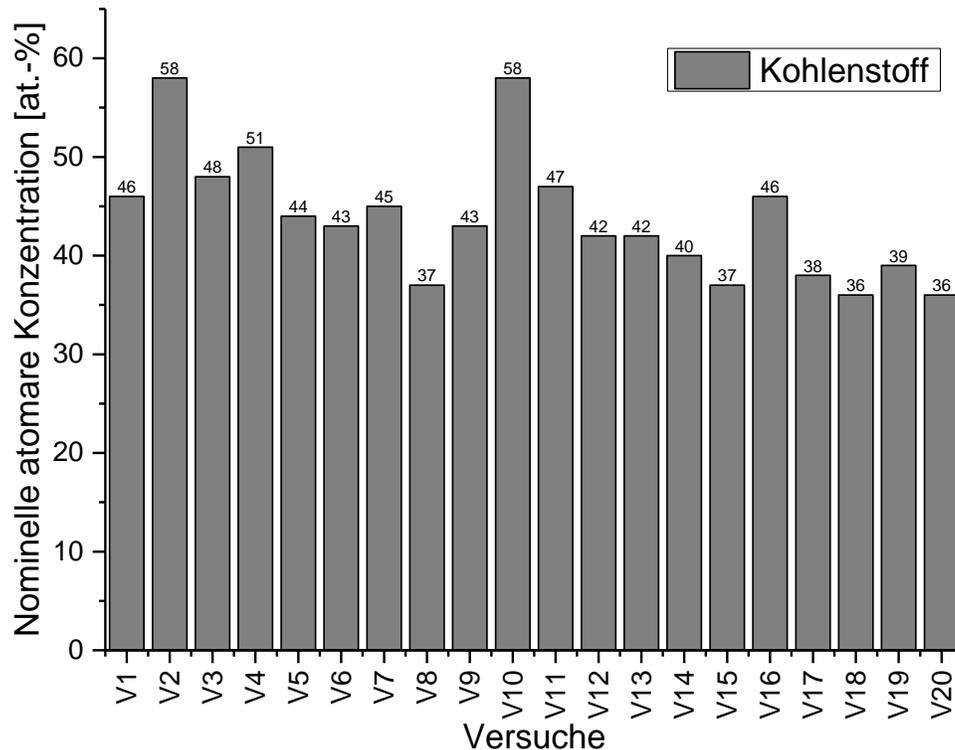


Abbildung 21: Übersicht über die Oberflächenbelegung durch kohlenstoffhaltige Stoffe der verschiedenen Reinigungsversuche

Zunächst müssen die Versuche 17 bis 20 bewertet werden. Da diese als Zentralversuche unter den gleichen Bedingungen durchgeführt wurden, sollten sich die Ergebnisse nicht signifikant unterscheiden. Der Unterschied im Mittelwert von $\pm 1,50$ at.-% zwischen den Zentralversuchen ist dabei nicht größer als die Messgenauigkeit der XPS Analyse. Daher kann angenommen werden, dass die Mittelwerte vergleichbar sind.

Neben den XPS Analysen wurden auch UV-Vis Messungen an den 20 Versuchsprüfkörpern durchgeführt. Von jedem Versuch ist ein Mittelwertspektrum aus 10 verschiedenen Proben in Abbildung 22 aufgetragen.

Aus Abbildung 22 wird ersichtlich, dass im Gegensatz zum Kupferoxid keine zusätzlichen Banden sichtbar werden. Lediglich die Stärke der Absorption unterscheiden sich.

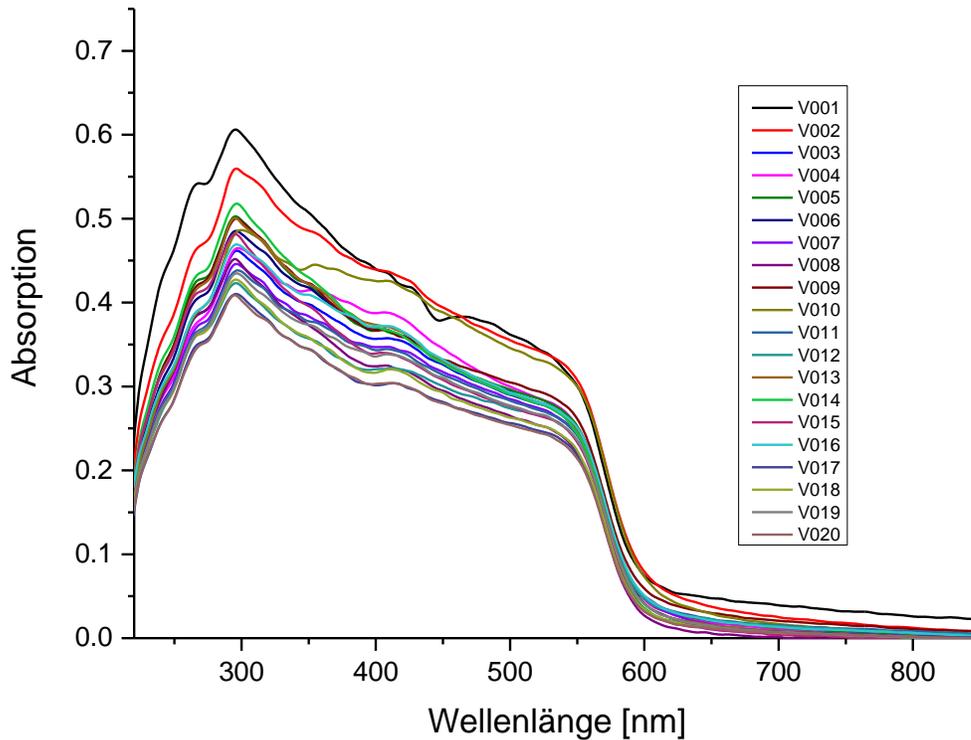


Abbildung 22: UV-Vis Mittelwertspektren der Kupferoberflächen nach verschiedenen Reinigungsversuchen

Die größte Differenz der UV-Vis Spektren, welche bei der Analyse der gereinigten Kupferproben aufgenommen wurde liegt bei einer Wellenlänge von etwa 300 nm. Ursächlich für diesen Absorptionsunterschied ist das Flussmittel, ein Bestandteil des Lots, welches ungleich entfernt wird. Im Flussmittel ist Kolophonium enthalten, dessen Abbauprodukte mittels UV-Vis Spektroskopie nachgewiesen werden können [133] [134] [135] [136]. Da nur der Bereich um 300 nm für die Kohlenstoffbelegung relevant ist, wird im Folgenden nur der Bereich zwischen 260 nm und 400 nm betrachtet.

Mit UV-Vis Spektren und den Kohlenstoffbelegungen wird eine PLS durchgeführt, dessen Scores und Regressionskoeffizienten in Abbildung 23 dargestellt sind.

Ergebnisse und Diskussion

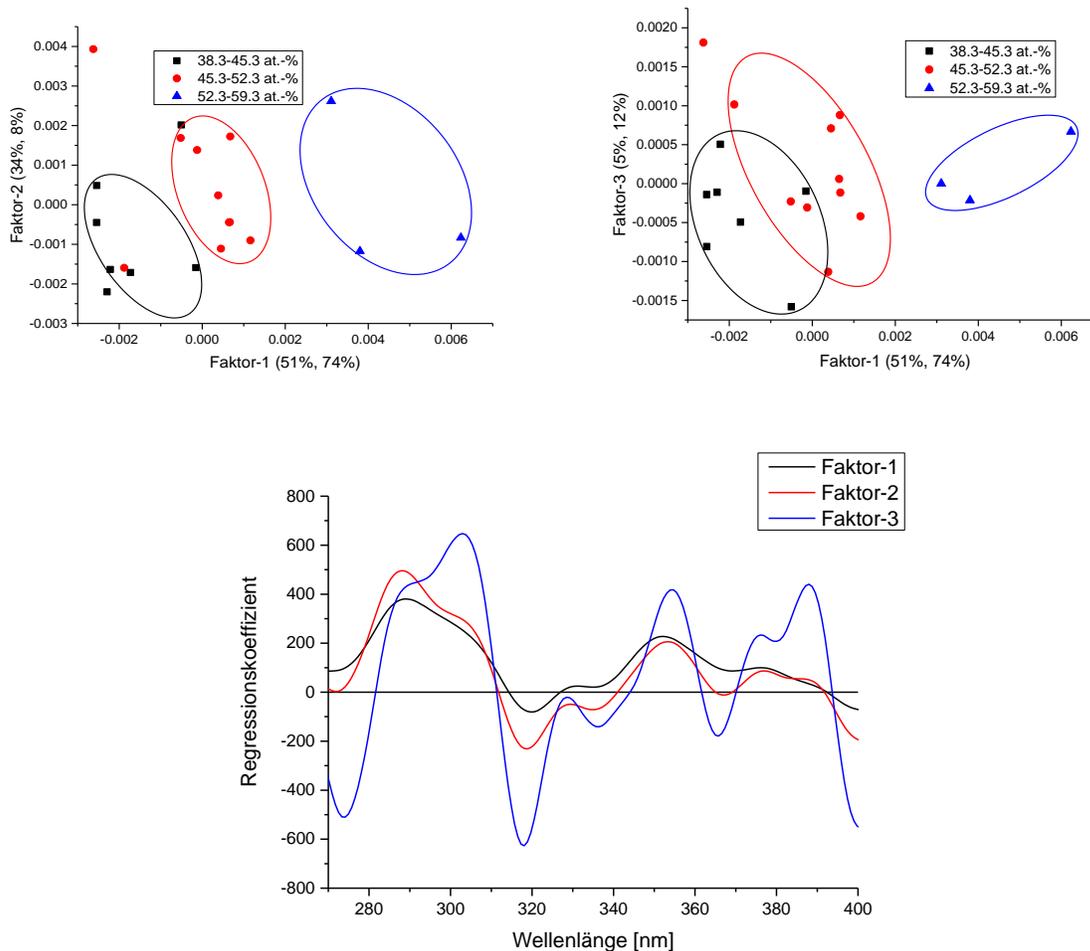


Abbildung 23: PLS Modell der UV-Vis Spektren des Reinigungsversuchs mit der Kohlenstoffbelegung in at.-% als Y-Daten; Scores Faktor-1 vs. Faktor-2; Scores Faktor-1 vs. Faktor-2; Regressionkoeffizient von Faktor-1 bis Faktor-3

Beim Betrachten der PLS-Scores wird sichtbar, dass bereits anhand der erste Komponente die Proben in drei Gruppen eingeteilt werden können. Werden die Komponenten zwei und drei hinzugenommen, ist eine Auftrennung der drei Gruppen sehr gut möglich. Die Regressionskoeffizienten gewichten hauptsächlich die Bande bei 300 nm welche für die Bestimmung der Abbauprodukte des Kolophoniums ausschlaggebend sind. Über die drei Komponenten werden 90 % der Varianz der UV-Vis Spektren und 94 % der Varianz der Kohlenstoffbelegung erklärt. Dieser hohe Anteil an Erklärungsvarianz, spiegelt sich

auch im Bestimmtheitsmaß und dem absoluten Fehler der Kalibrierung und der Validierung wieder. Das Bestimmtheitsmaß für die Kalibrierung beträgt 0,94 und für die Validierung 0,83. Der absolute Fehler für die Kalibrierung liegt bei 1,49 at.-% und für die Validierung bei 2,67 at.-%. Bedenkt man, dass die Zentralpunkte des Reinigungsversuchs eine Unsicherheit von 1,50 at.-% haben, so liegen diese Fehler in einem ähnlichen Bereich. In der folgenden Abbildung 24 sind die Kohlenstoffbelegungen der Referenz und der vorhergesagten Werte für jeweils Kalibrierung und Validierung aufgezeigt.

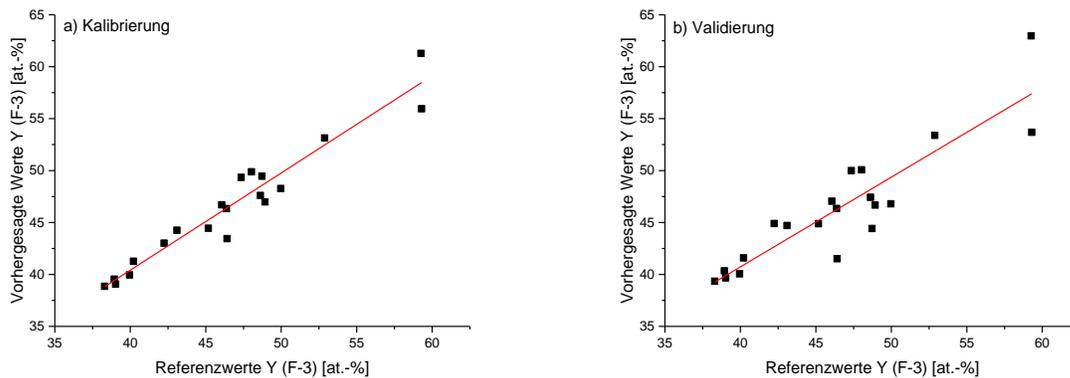


Abbildung 24:: Referenz vs. vorhergesagte Kohlenstoffbelegungen von a) Kalibrierung und b) Validierung

Für die jeweiligen Darstellungen wurden lineare Ausgleichsgeraden erstellt, welche den Zusammenhang zwischen den Referenzwerten und den durch das Modell vorhergesagten Werten abbilden. Die Daten der linearen Ausgleichsgeraden sind in der nachfolgenden Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Beschreibung der Ausgleichsgerade mit absoluten Fehlern von a) Kalibrierung und b) Validierung, siehe auch Abbildung 24

	a) Kalibrierung	b) Validierung
Y-Achsenabschnitt	2,99 ± 2,70	6,19 ± 4,57
Steigung	0,94 ± 0,06	0,86 ± 0,10
R²	0,97	0,90
RMSE	1,50	2,67

Aus Tabelle 3 geht hervor, dass sehr geringe Fehler und eine hohe Übereinstimmung von Kalibrierung und Validierung erzielt werden können. Sowohl der Y-Achsenabschnitt, als auch die Steigung und das Bestimmtheitsmaß liegen im Bereich der Messungenauigkeit der XPS Analyse, Abschließend kann festgehalten werden, dass sich das PLS Modell aufgrund der bisherigen Ergebnissen zum Nachweis und zur Quantifizierung von organischen Verunreinigungen, hervorgerufen durch Rückstände von Lotmittelzusätzen eignet.

5. Vergleich der Ergebnissen der UV-Vis Spektroskopie mit den Referenzmethoden

Die erhaltenen Ergebnisse zum Oxidationsverhalten von Kupferoberflächen decken sich weitestgehend mit der Literatur. In Vergangenheit musste jedoch, um diese Informationstiefe zu erreichen, ein erheblicher Mehraufwand mit Methoden unter UHV Bedingungen betrieben werden. Die entwickelten Messroutinen und Datenauswertungen, PLS oder MCR, erlauben es, diese Informationen für Kupferoxidschichten schnell und einfach zu erhalten. Durch die vereinfachte Messtechnik der UV-Vis Spektroskopie können diese im produktionsnahen Umfeld eingesetzt werden und vollständige Probenkörper ohne vorherige Präparation verwendet werden. Im Fall der hyperspektralen Bildgebung kann zusätzlich auf eine Probenentnahme aus dem Produktionszyklus verzichtet werden, da diese direkt in ihm gemessen und die notwendigen Informationen berechnet werden können.

Die Multivariate Datenanalyse erlaubt es Informationen, wie die Oxidschichtdicke oder das Oxidationsstufenverhältnis aus den optischen spektroskopischen Verfahren zu berechnen. Lediglich durch einen Blick ins Detail lassen sich Unterschiede im Informationsgehalt der Spektren und der jeweiligen Datenauswertung ausmachen. So kann die in der Tiefe aufgelöste Information der Oxidationsstufenverhältnisse bei der AES, nicht die mittels UV-Vis Spektroskopie erreicht werden. Sollte diese Information benötigt werden, so muss sie mittels AES Tiefenprofilen bestimmt werden. Auch bei der Betrachtung der AES Tiefenprofile ist die Auswertung mittels MCR von großem Vorteil, da die ermittelten Spektren gleichzeitig ausgewertet werden können und somit deutlich schneller aussagekräftige Ergebnisse erzielen lassen.

Die Genauigkeit der erhaltenen Ergebnisse ist bei beiden Spektroskopietechniken vergleichbar. So liegt der absolute Fehler bei der Bestimmung der Oxidschichtdicke beim

hyperspektralen Aufbau bei etwa 1,84 nm mit der Schwankungen bei den AES Tiefenprofilen von etwa 1,3 nm [1] vergleichbar. Bei der Bestimmung des Oxidationsstufenverhältnisses, differieren die Ergebnisse der AES Tiefenprofile und der UV-Vis Spektroskopie im Bereich von etwa 10 %. Auch bei der Bestimmung der Lotmittelrückstände auf Kupferoberflächen befindet sich der absolute Fehler des PLS Modells (2,67 at.-%) in der gleichen Größenordnung wie Abweichungen zwischen den Zentralpunkten (1,50 at.-%) bei der Bestimmung mit XPS.

Die UV-Vis Spektroskopie bietet gegenüber der AES und XPS den bedeutenden Vorteil, dass die Messroutine für die Erzeugung der Spektren für das PLS Modells zur Quantifizierung der Oxidschichtdicke, das MCR Modells zur Bestimmung der Oxidationsstufenverhältnisse, und das PLS Modells der Lotmittelrückstände gleichbleibend ist. Bei den Methoden unter UHV-Bedingungen, sind hier entweder verschiedene Messgeräte oder aber verschiedene Messparameter und Einstellungen notwendig.

6. Anwendung der entwickelten Methoden zur Bestimmung der Oxidschichtdicke auf Kupfer

In der Industrie ist es häufig nötig, bereits vor einer Oxidation der Oberfläche die spätere Oxidschichtdicke in Abhängigkeit der Temperatur und Oxidationszeit vorherzusagen. Um eine konstante Prozesssicherheit zu gewährleisten ist eine gleichbleibende Oxidschichtdicke unabdingbar. Da häufig eine Vielzahl an Kupfermaterialien eingesetzt werden, welche bei unterschiedlichen Temperaturen prozessiert werden, wurde anhand eines 2^3 Versuchsplans das Wachstum der Oxidschicht bei variierender Temperatur und Oxidationszeit untersucht. Des Weiteren wurde der Versuchsplan mit zwei unterschiedliche Kupfermaterialien durchgeführt. Diese unterscheiden sich hauptsächlich in der Dicke (Senken 3 mm und Blech 0,6 mm) und im Herstellungsprozess. Die Kupfersenken werden im Gegensatz zum Kupferblech gewalzt.

Als 2^3 Versuchsplan wurde ein Flächenzentrierter zentral zusammengesetzter Versuchsplan (CCF, englisch für: Face-centered Central Composite Design) mit Zentralpunkten verwendet. Jeder der Versuchspunkte wurde fünfmal wiederholt. In der folgenden Abbildung 25 sind die Versuchsparameter dargestellt.

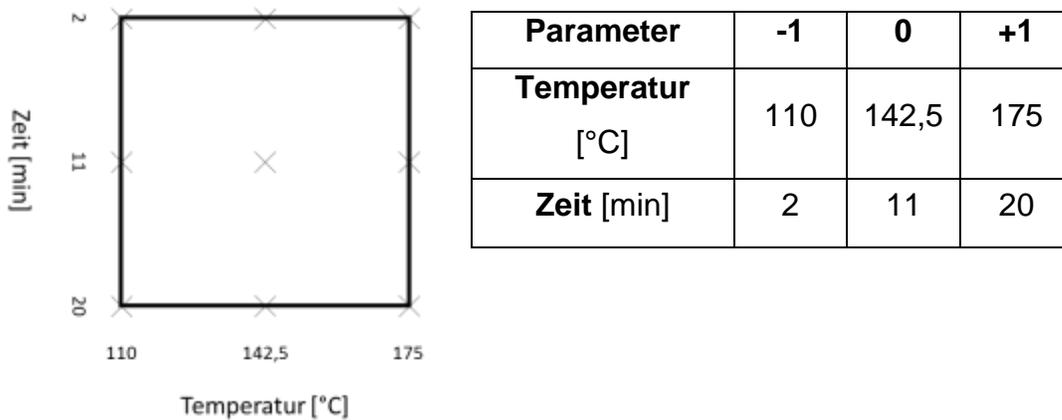


Abbildung 25: CCF Versuchsplan zur Erstellung eines Oxidschichtdickenrechners

Die Kupferproben wurden in der Verpackungsmaschine oxidiert. Anschließend analog der Veröffentlichung [1] mittels UV-Vis Laborspektrometer analysiert und mit dem dazu gehörigen PLS Modell die Oxidschichtdicke bestimmt.

Das Modell für die Kupferbleche zeigt ein Bestimmtheitsmaß von 0,97, das Modell der Kupfersenken von 0,98. Beide Werte deuten darauf hin, dass die Modelle das tatsächliche Wachstum sehr gut beschreiben. Die Modellparameter und Paretdiagramme sind im Anhang c) zu finden, die Kontur-Falschfarbenabbildungen sind in der folgenden Abbildung 26 zu sehen.

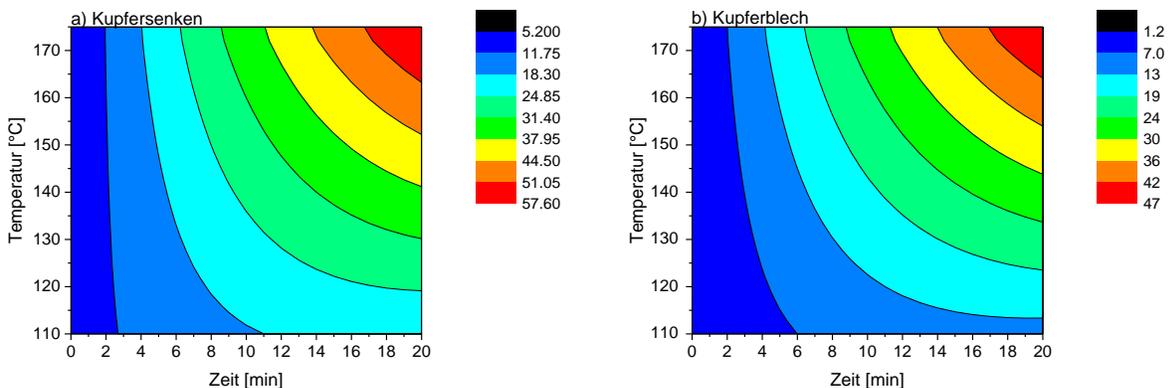


Abbildung 26: Kontur-Falschfarbendiagramme der Versuchspläne der Erstellung eines Oxidschichtdickenrechners von Kupferblech und -Senken

Die Oxidation verläuft bei beiden Proben ähnlich. Auch zeigen die gleichen Parameter einen signifikanten Einfluss. Dabei ist neben der Zeit und Temperatur, auch deren Wechselwirkung, sowie der quadratische Einfluss der Zeit von Relevanz. In Bezug zu den Ergebnissen in Kapitel 4.2, insbesondere Abbildung 18, sind die Ergebnisse vergleichbar.

Der Einsatz der entwickelten Messroutine ermöglicht es für jeden Anwendungsfall die Oxidschichtdicke unter den gewählten Prozessparametern hervorzusagen. Dies ist besonders im Hinblick auf die unterschiedlichen Prozesstemperaturen der zahlreichen thermischen Bearbeitungsschritten im Fertigungsprozess von Steuergeräten von großem Vorteil. Jeder dieser Prozesse läuft unter definierten Bedingungen ab. Diese Bedingungen unterscheiden sich jedoch von Prozess zu Prozess. Würde man für alle diese Prozesse Oxidschichtdickenrechner erstellen, welche auf AES Tiefenprofilen basieren, so wäre dies aufgrund des sehr hohen zeitlichen Aufwandes nicht möglich. Sollten an Prozessen Änderungen an beispielsweise der Oxidationszeit oder –Temperatur durchgeführt werden, so kann mit Hilfe der Oxidschichtdickenrechner eine Vorhersage über die Oxidschichtdicke getroffen werden.

Im besten Fall kann das in Kapitel 4.3 entwickelte hyperspektrale Bildgebungsverfahren eingesetzt werden, welches jedes Bauteil auf seine Oxidschichtdicke überprüft. Der Rechner liefert eine Grundlage für die Entwicklung bzw. Prozessanpassung oder auch für Risikoabschätzungen bei Prozessabweichungen.

Literaturverzeichnis

- [1] J. Stiedl, S. Green, T. Chassé und K. Rebner, „Characterization of Oxide Layers on Technical Copper Material Using Ultraviolet Visible (UV–Vis) Spectroscopy as a Rapid On-Line Analysis Tool,“ *Applied Spectroscopy*, Bd. 73, Nr. 1, pp. 59-66, 2019.
- [2] J. Stiedl, G. M. Azemtsop, B. Boldrini, S. Green, T. Chassé und K. Rebner, „Characterization of oxide layers on technical copper based on visible hyperspectral imaging,“ *Journal of Spectral Imaging*, Bd. 8, Nr. a10, 2019.
- [3] J. Stiedl, S. Green, T. Chassé und K. Rebner, „Auger electron spectroscopy and UV–Vis spectroscopy in combination with multivariate curve resolution analysis to determine the Cu₂O/CuO ratios in oxide layers on technical copper surfaces,“ *Applied Surface Science*, Bd. 486, pp. 354-361, 2019.
- [4] J. Schulz-Harder, „Advantages and new development of direct bonded copper substrates,“ *Microelectronics Reliability*, Bd. 43, Nr. 3, pp. 359-365, 2003.
- [5] D. Kupfer-Institut, Kupfer in der Elektrotechnik - Kabel und Leitungen, Düsseldorf: breuerdruck, 2000.
- [6] B. Applet, „Advanced Substrates: A Materials and Processing,“ in *Materials for Advanced Packaging*, New York, NY, USA, Springer Science+Buisness Media, 2009, pp. 243-272.
- [7] S. Komori und Y. Sakamoto, „Development Trend of Epoxy Molding Compound for Encapsulating Semiconductor Chips,“ in *Materials for Advanced Packaging*, New York, NY, USA, Springer, 2009, pp. 339-364.
- [8] H. Y. Lee und G. S. Park, „Failure paths at copper-base leadframe/epoxy molding compound interfaces,“ *Journal of Materials Science*, Bd. 37, Nr. 19, pp. 4247-4257, 2002.
- [9] A. Baldan, „Adhesively-bonded joints and repairs in metallic alloys, polymers and composite materials: Adhesives, adhesion theories and surface pretreatment,“ *Journal of Materials Science*, Bd. 39, Nr. 1, pp. 1-49, 2004.
- [10] G. Habenicht, „Bindungskräfte in Klebungen,“ in *Kleben - Grundlagen, Technologien, Anwendungen*, Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, 2009, pp. 315-322.
- [11] S. K. Lahiri, N. K. Waaib Singh, K. W. Heng, L. Ang und L. C. Goh, „Kinetics of oxidation of copper alloy leadframes,“ *Microelectronics Journal*, Bd. 29, Nr. 6, pp. 335-341, 1998.
- [12] H. Y. Lee und J. Yu, „Effects of oxidation treatments on the fracture toughness of leadframe/epoxy interfaces,“ *Material Science and Engineering: A*, Bd. 227, pp. 154-160, 2000.
- [13] C. T. Chong, A. Leslie, L. T. Beng und C. Lee, „Investigation on the Effect of Copper Leadframe Oxidation on Package Delamination,“ in *45th Electronic Components and Technology Conference*, Las Vegas, NV, USA, 1995.
- [14] S.-J. Cho, K.-W. Paik und Y.-G. Kim, „The Effect of the Oxidation of Cu-Base Leadframe on the interface adhesion between Cu metal and epoxy molding compound,“ *IEEE transactions on components, packaging, and manufacturing technology - Part B*, pp. 167-175, 1997.

- [15] B. H. Moon, H. Y. Yoo und K. Sawada, „Optimal oxidation control for enhancement of copper lead frame-EMX adhesion in packaging process,“ in *Electronic Components and Technology Conference*, Seattle, WA, USA, 19998.
- [16] R. Berriche , S. C. Vahey und B. A. Gillet, „Effect of oxidation on mold compound-copper leadframe adhesion,“ in *Advanced Packaging Materials: Processes, Properties and Interfaces*, Braselton, GA, USA, 1999.
- [17] T.-G. Kang, I.-S. Park, J.-H. Kim und K.-S. Choi, „Characterization of oxidized copper leadframes and copper epoxy molding compound interface adhesion in plastic package,“ in *Adhesive Joining and Coating Technology in Electronics Manufacturing*, Binghamton, NY, USA, 2002.
- [18] R. Berriche , R. Lowry und M. I. Rosenfield, „An oxidation study of Cu leadframes,“ in *Advanced Packaging Materials: Processes, Properties and Interfaces*, Braselton, GA, USA, 1999.
- [19] I. Platzman, R. Brener, H. Haick und R. Tannenbaum, „Oxidation of polycrystalline copper thin films at ambient conditions,“ *The Journal of Physical Chemistry C*, Bd. 112, pp. 1101-1108, 2008.
- [20] J.-W. Lim, J. Iijima, Y. Zhu, J. H. Yoo, G.-S. Choi, K. Mimoru und M. Isshiki, „Nanoscale investigation of long-term native oxidation of Cu films,“ *Thin Solid Films*, Bd. 516, pp. 4040-4046, 2008.
- [21] P. Keil, D. Luetzenkirchen-HEcht und R. Frahm, „Investigation of room temperature oxidation of Cu in air by Yoneda-XAFS,“ *AIP conference proceedings*, Bd. 492, p. 882, 2007.
- [22] G. Zhou und J. C. Yang, „Initial oxidation kinetics of copper (1 1 0) film investigated by in situ UHV-TEM,“ *Surface Science*, Bd. 531, pp. 359-367, 2003.
- [23] A. T. Fromhold und M. Anderson, „Oxidation kinetics of epitaxial (100) copper films at 25 °C and 50 °C,“ *Oxidation of Metals*, Bd. 62, pp. 237-272, 2004.
- [24] F. W. Young, J. V. Cathcart und A. Gwathmey, „The rates of oxidation of several faces of a single crystal of copper as determined with elliptically polarized light,“ *Acta Metallurgica*, Bd. 4, pp. 145-152, 1956.
- [25] M. O'Reilly, X. XJiang, J. T. Beechinor, S. Lynch, C. NiDheasuna, J. C. Patterson und G. M. Crean, „Investigation of the oxidation behaviour of thin film and bulk copper,“ *Applied Surface Science* , Bd. 91, pp. 152-156, 1995.
- [26] Y. Wan, X. Wang, H. Sun, Y. Li, K. Zhang und Y. Wu, „Corrosion behavior of copper at elevated temperature,“ *Electrochemical Science*, Bd. 7, pp. 7902-7914, 2012.
- [27] H. Wieder und A. W. Czanderna, „The oxidation of copper films to CuO_{0.67},“ *Physica Scripta*, Bd. 25, pp. 826-831, 1982.
- [28] J. Ramirez-Ortiz, T. Ogura, J. Medina-Valtierra, S. E. Acosta-Ortiz, P. Bosch, J. Antonio de los Reyes und V. H. Lara, „A catalytic application of Cu₂O and CuO films deposited over fiberglass,“ *Applied Surface Science*, Bd. 174, Nr. 3-4, pp. 177-184, 2001.
- [29] P. K. Ooi, S. S. Ng, M. J. Abdullah, H. Abu Hassan und Z. Hassan, „Effects of oxygen percentage on the growth of copper oxide thin films by reactive frequency sputtering,“ *Materials Chemistry and Physics*, Bd. 140, Nr. 1, pp. 243-248, 2013.

Literaturverzeichnis

- [30] F. K. Mugwang'a, P. K. Karimi, W. K. Njoroge, O. Omayio und S. M. Waita, „Optical characterization of Copper Oxide thin films prepared by reactive dc magnetron sputtering for solar cell applications,“ *International Journal of Thin Films Science and Technology*, Bd. 2, Nr. 1, pp. 15-24, 2013.
- [31] C. Toparli, A. Sarfraz, A. D. Wieck, M. Rohwerder und A. Erbe, „In situ and operando observation of surface oxides during oxygen evolution reaction on copper,“ *Electrochimica Acta*, Bd. 236, pp. 104-115, 2017.
- [32] Y. Van Ingelgem, I. Vandendael, J. Vereecken und A. Hubin, „Study of copper corrosion products formed during localized corrosion using filed emission Auger electron spectroscopy,“ *Surface and Interface Analysis*, Bd. 40, Nr. 3-4, pp. 273-276, 2008.
- [33] Y. Zhu, K. Mimura und M. Isshiki, „Oxidation Mechanism of Copper at 673-1073 K,“ *Materials Transactions*, Bd. 43, Nr. 9, pp. 2173-2176, 20002.
- [34] C. Guillen und J. Herrero, „Single-phase Cu₂O and CuO thin films obtained by low-temperature oxidation processes,“ *Journal of Alloys and Compounds*, Bd. 737, pp. 718-724, 2018.
- [35] L. De Los Santos, D. Hurtado Salinas, A. Bustamante Dominguez, D. Acosta Najarro, S. I. Khodaker, T. Mitrelias, C. H. Barnes, J. Albino Aguiar und Y. Mjima, „Crystallization and electrical resistivity of Cu₂O and CuO obtained by thermal oxidation of Cu thin films on SuO₂/Si substrates,“ *Thin Solid Films*, Bd. 520, Nr. 20, pp. 6368-6374, 2012.
- [36] A. H. Jayatissa, K. Guo und A. C. Jayasuriya, „Fabrication of cuprous and cupric oxide thin films by heat treatment,“ *Applied Surface Science*, Bd. 255, Nr. 23, pp. 9474-9479, 2009.
- [37] V. Figueiredo, E. Elangovan, G. Goncalves, P. Barquinha, L. Pereira, N. Franco, E. Alves, R. Martins und E. Fortunato, „Effect of post-annealing on the properties of copper oxide thin films obtained from the oxidation of evaporated metallic copper,“ *Applied Surface Science*, Bd. 254, Nr. 13, pp. 3949-3954, 2008.
- [38] H. Bubert, M. Korte, R. P. Garten, E. Grallath und M. Wielunski, „Application of factor analysis in electron spectroscopic depth profiling on copper oxide,“ *Analytica Chimica Acta*, Bd. 297, pp. 187-195, 1994.
- [39] E. Takano, T. Mino, K. Takahashi, K. Sawada, S. Shimizu und H. Yoo, „The oxidation control of copper leadframe package for prevention of popcorn cracking,“ in *47th Electronic Components and Technology Conference*, San Jose, CA, USA, 1997.
- [40] K. F. Kusano, M. Uchikoshi, K. Mimura und M. Isshiki, „Low-temperature oxidation of Cu(100), Cu(110) and Cu(111),“ *Oxidation of Metals*, Bd. 82, pp. 181-193, 2014.
- [41] S.-J. Cho und K.-W. Paik, „Low temperature oxidation of Cu-Base leadframe and Cu/EMC interface adhesion,“ *Scripta Materialia*, Bd. 38, pp. 1149-1154, 1998.
- [42] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol und K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Eden Prairie, MN, USA: Physical Electronics Inc., 1995.
- [43] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy*, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2003.
- [44] E.-E. Koch, „Photoemission from Organic Molecular Solids and Organometallic Compounds,“ *Physica Scripta*, Bd. T17, pp. 120-136, 1987.

- [45] A. M. Ilyin, „Auger Electron Spectroscopy,“ in *Microscopy Methods in Nanomaterials Characterization*, Elsevier, Amsterdam, Niederlande, 2017, pp. 363-381.
- [46] S. Hofmann, „Auger electron spectroscopy,“ *Comprehensive Analytical Chemistry*, Bd. 9, pp. 89-172, 1979.
- [47] S. Poulston, P. M. Parlett, P. Stone und M. Bowker, „Surface Oxidation and Reduction of CuO and Cu₂O Studied Using XPS and XAES,“ *Surface and Interface Analysis*, Bd. 24, pp. 811-820, 1996.
- [48] E. Cano, C. L. Torres und J. M. Bastidas, „An XPS study of copper corrosion originated by formic acid vapour at 40% and 80% relative humidity,“ *Materials and Corrosion*, Bd. 52, pp. 667-676, 2001.
- [49] S. R. Barman und D. D. Sarma, „Investigation of the L3-M45M45 Auger spectra of Cu, Cu₂O and CuO,“ *Journal of Physics: Condensed Matter*, Bd. 4, pp. 7607-7616, 1992.
- [50] J. Ghijsen, L. Tjeng, J. van Elp und H. Eskes, „Electronic structure of Cu₂O and CuO,“ *Physical Review B*, Bd. 38, Nr. 16, pp. 11322 - 11330, 1988.
- [51] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder und G. E. Mullenberg, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Eden Prairie, MS, USA: Perkin-Elmer Corporation, 1979.
- [52] J. Park, S. Y. Seo und Y.-C. Kang, „Tuning the oxidation states and crystallinity of copper oxide nanofibers by calcination,“ *Journal of Vacuum Science & Technology B*, Bd. 32, p. 04E104, 2014.
- [53] T. Waechtler, S. Oswald, N. Roth, A. Jakob, H. Lang, R. Ecke, S. E. Schulz, T. Gessner, A. Moskvinova, S. Schulze und M. Hietschold, „Copper Oxide Films Grown by Atomic Layer Deposition from Bis(tri-n-butylphosphane)copper(I)acetylacetonate on Ta, TaN, Ru, and SiO₂,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 156, Nr. 6, pp. 453-459, 2009.
- [54] T. Robert, M. Bartel und G. Offergeld, „Characterization of oxygen species adsorbed on copper and nickel oxides by X-ray photoelectron spectroscopy,“ *Surface Science*, Bd. 33, Nr. 1, pp. 123-130, 1972.
- [55] T. Nakamura, H. Tomizuka, M. Takahashi und T. Hoshi, „Methods of powder sample mounting and their evaluations in XPS analysis,“ *Journal of Surface Science Society of Japan*, Bd. 16, p. 515, 1995.
- [56] P. Dubot, D. Jousset, V. Pinet, F. Pellerin und J. P. Langeron, „Simulation of the LMM auger spectra of copper,“ *Surface and Interface Analysis*, Bd. 12, Nr. 2, pp. 99-104, 1988.
- [57] A. O. Musa, T. Akomolafe und M. J. Carter, „Production of cuprous oxide a solar cell material by thermal oxidation and a study of its physical and electrical properties,“ *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Bd. 51, pp. 305-316, 1998.
- [58] B. Timmermanns, F. Reniers, A. Hubin und C. Buess-Herman, „Chemical effects in the Auger spectrum of copper–oxygen compounds,“ *Applied Surface Science*, Bde. %1 von %2144-145, pp. 54-58, 1999.
- [59] Y. Yu, K. Sagisaka und D. Fujita, „Surface segregation of aluminum atoms on Cu-9 at.% Al(1 1 1) studied by Auger electron spectroscopy and low energy electron diffraction,“ *Surface Science*, Bd. 603, Nr. 4, pp. 723-726, 2009.

Literaturverzeichnis

- [60] B. D. Yang und D. Wolf, „Interfacial analyses of copper corrosion by acrylic and methacrylic acids using XPS, auger and grazing angle FTIR spectroscopy,“ *Surface and Interface Analysis*, Bd. 23, Nr. 5, pp. 276-288, 1995.
- [61] J. G. Jolley, G. G. Geesey, M. R. Hankins, R. B. Wright und P. L. Wichlacz, „Auger Electron Spectroscopy and X-ray Photoelectron Spectroscopy of the Biocorrosion of Copper by Gum Arabic, Bacterial Culture Supernatant and Pseudomonas atlantica Exopolymer,“ *Surface and Interface Analysis*, Bd. 11, pp. 371-376, 1988.
- [62] H. Bubert, E. Grallath, A. Quentmeier, W. Wielunski und L. Borucki, „Comparative investigation on copper oxides by depth profiling using XPS, RBS and GDOES,“ *Journal of Analytical Chemistry*, Bd. 353, pp. 456-463, 1995.
- [63] I. N. Demchenko, Y. Melikhov, Y. Syryanyy, I. Zaytseva, P. Konstantynov und M. Chernyshova, „Effect of argon sputtering on XPS depth-profiling results of Si/Nb/Si,“ *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, Bd. 224, pp. 17-22, 2018.
- [64] X. Chen , A. Ji, M. Li und D. Mao, „Oxidation of Lead Frame Copper Alloys with Different Compositions and Its Effect on Oxide Film Adhesion,“ *Journal of Electronic Materials*, Bd. 38, Nr. 2, pp. 372-378, 2009.
- [65] A. H. Simon, „Sputter Processing,“ in *Handbook of Thin Film Deposition (Fourth Edition)*, Norwich, NY, USA, William Andrew, 2018, pp. 195-230.
- [66] D. M. Mattox, „Physical Sputtering and Sputter Deposition,“ in *The Foundations of Vacuum Coating Technology (Second Edition)*, Norwich, NY, USA, William Andrew, 2018, pp. 87-149.
- [67] W. T. McDermott und J. W. Butterbaugh, „Cleaning Using Argon/Nitrogen Cryogenic Aerosols,“ in *Developments in Surface Contamination and Cleaning (Second Edition)*, Norwich, NY, USA, William Andrew, 2008, pp. 717-749.
- [68] Y. Z. Hu, R. Sharangpani und S.-P. Tay, „Kinetic investigation of copper film oxidation by spectroscopic ellipsometry and reflectometry,“ *Journal of Vacuum Science & Technology A*, Bd. 18, pp. 2527-2532, 2000.
- [69] P. J. Isherwood und J. M. Walls, „Cupric oxide-based p-type transparent conductors,“ *Energy Procedia*, Bd. 60, pp. 129-134, 2014.
- [70] O. Messaoudi, H. Makhlof, A. Souissi, I. Ben Assaker, M. Karyou, A. Bardaoui, M. Oueslati und R. Chtouroi, „Correlation between optical and structural properties of copper oxide electrodeposited on ITO glass,“ *Journal of Alloys and Compounds*, Bd. 611, pp. 142-148, 2014.
- [71] M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, „UV/Vis-Spektren,“ in *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Stuttgart, Georg Thieme Verlag KG, 2012, pp. 1-38.
- [72] M. H. Gey, „UV/VIS-Spektroskopie,“ in *Instrumentelle Analytik und Bioanalytik*, Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, 2008, pp. 212-227.
- [73] D.-W. Sun und G. ElMasry, „Principle of hyperspectral imaging technology,“ in *Hyperspectral Imaging for Food Quality Analysis and Control*, London, UK, Elsevier, 2010, pp. 3-44.

- [74] B. Boldrini, W. Kessler, K. Rebner und R. W. Kessler, „Hyperspectral imaging: a review of best practice, performance and pitfalls for in-line and on-line applications,“ *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, Bd. 20, pp. 483-508, 2012.
- [75] A. A. Gowen, C. P. O'Donnell, M. Taghizadeh, P. J. Cullen, J. M. Frias und G. Downey, „Hyperspectral imaging combined with principle component analysis for bruise damage detection on white mushrooms (*Agricus bisporus*),“ *Journal of Chemometrics*, Bd. 22, Nr. 3-4, pp. 259-267, 2008.
- [76] Z. Xiong, D.-W. Sun, Q. Dai, Z. Han, X.-A. Zeng und L. Wang, „Application of Visible Hyperspectral Imaging for Prediction of Springiness of Fresh Chicken Meat,“ *Food Analytical Methods*, Bd. 8, Nr. 2, pp. 380-391, 2015.
- [77] G. Polder, G. van der Heijden und I. T. Young, „Spectral image analysis for measuring ripeness of tomatoes,“ *American Society of Agricultural Engineers*, Bd. 45, Nr. 4, pp. 1155-1161, 2002.
- [78] F. Gruber, P. Wollmann, B. Schumm, W. Gählert und S. Kaskel, „Quality Control of Slot-Die Coated Aluminum Oxide Layers for Battery Applications Using Hyperspectral Imaging,“ *Journal of Imaging*, Bd. 2, Nr. 12, 2016.
- [79] S. H. Ham, M. Ferie, C. Carteret, G. Fricout, J. Angulo und F. Capon, „Hyperspectral imaging as an analytical tool for thin single and multilayer oxides characterization: A laboratory study,“ in *8th Workshop on Hyperspectral Image and Signal Processing: Evolution in Remote Sensing*, Los Angeles, CA, USA, 2016.
- [80] P. Wollmann, W. Gählert und E. Weißenborn, „Arrangement for spatially resolved determination of the specific electrical resistance and/or the specific electrical conductivity of samples“. USA Patent US20180045758A1, 03 03 2015.
- [81] W. Kessler, „Hauptkomponentenanalyse,“ in *Multivariate Datenanalyse*, Weinheim, Deutschland, Wiley-VCH Verlag, 2007, pp. 21-88.
- [82] W. Kessler, „Multivariate Regressionsmethoden,“ in *Multivariate Datenanalyse*, Weinheim, Deutschland, Wiley-VCH, 2007, pp. 89-153.
- [83] K. Backhaus, K. Erichson, W. Plinke und R. Weiber, „Regressionsanalyse,“ in *Multivariate Analysemethoden*, Berlin, Springer, 2016, pp. 63-134.
- [84] W. Kessler und R. Kessler, „Multivariate Curve Resolution – Integration von Wissen in Chemometrische Modelle,“ *Chemie Ingenieur Technik - Special Issue: Prozessanalytik*, Bd. 82, Nr. 4, pp. 441-451, 2010.
- [85] H. Yamasaki und S. Morita, „Multivariate curve resolution using combination of mid-infrared and near-infrared spectra for the analysis of isothermal epoxy curing reaction,“ *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Bd. 197, pp. 114-120, 2018.
- [86] D. A. Forchetti und R. J. Poppo, „Use of NOR hyperspectral imaging and multivariate curve resolution (MCR) for detection and quantification of adulterants in milk powder,“ *LWT - Food Science and Technology*, Bd. 76, Nr. Part B, pp. 337-343, 2017.
- [87] J. B. Pollock, P. J. Cutler, J. M. Kenney, P. J. Gemperline und C. S. Burns, „Characterization of Cu²⁺ binding modes in the prion protein by visible circular dichroism and multivariate curve resolution,“ *Analytical Biochemistry*, Bd. 377, Nr. 2, pp. 223-233, 2008.

Literaturverzeichnis

- [88] M. Pfaffeneder-Kmen, I. F. Casas, A. Naghilou, G. Trettenhahn und W. Kautek, „A Multivariate Curve Resolution evaluation of an in-situ ATR-FTIR spectroscopy investigation of the electrochemical reduction of graphene oxide,“ *Electrochimica Acta*, Bd. 255, pp. 160-167, 2017.
- [89] B. Debus, R. Vitale, S. Sasaki, T. Asahi, M. Sliwa und C. Ruckebusch, „A multivariate curve resolution approach to separate UV-vis scattering and absorption contributions for organic nanoparticles,“ *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, Bd. 160, pp. 72-76, 2017.
- [90] S. A. Bortolato und A. C. Olivieri, „Chemometric processing of second-order liquid chromatographic data with UV-vis and fluorescence detection. A comparison of multivariate curve resolution and parallel factor analysis 2,“ *Analytica Chimica Acta*, Bd. 842, pp. 11-19, 2014.
- [91] A. J. Barlow, S. Popescu, K. Artyushkova, O. Scott, N. Sano, J. Hedley und P. J. Cumpson, „Chemically specific identification of carbon in XPS imaging using Multivariate Auger Feature Imaging,“ *Carbon*, Bd. 107, pp. 190-197, 2016.
- [92] S. Pylypenko, K. Artyushkova und J. E. Fulghum, „Application of XPS spectral subtraction and multivariate analysis for the characterization of AR+ ion beam modified polyimide surfaces,“ *Applied Surface Science*, Bd. 256, Nr. 10, pp. 3204-3212, 2010.
- [93] K. Artyushkova und J. E. Fulghum, „Identification of chemical components in XPS spectra and images using multivariate statistical analysis methods,“ *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, Bd. 121, Nr. 1-3, pp. 33-55, 2001.
- [94] H. Parastar, „Multivariate Curve Resolution Methods for Qualitative and Quantitative Analysis in Analytical Chemistry,“ *Data Handling in Science and Technology*, Bd. 29, pp. 293-345, 2015.
- [95] R. Tauler und A. de Juan, „Multivariate Curve Resolution for Quantitative Analysis,“ *Data Handling in Science and Technology*, Bd. 29, pp. 247-292, 2015.
- [96] A. de Juan und R. Tauler, „Multivariate Curve Resolution-Alternating Least Squares for Spectroscopic Data,“ *Data Handling in Science and Technology*, Bd. 30, pp. 5-51, 2016.
- [97] K. Fujita, D. Ando, M. Uchikoshi, K. Mimura und M. Isshiki, „New model for low-temperature oxidation of copper single crystal,“ *Applied Surface Science*, Bd. 276, pp. 347-358, 2013.
- [98] A. Manara, V. Sirtori und L. Mammarella, „Optical ellipsometry and electron spectroscopy studies of copper oxidation related to copper on printed circuit boards,“ *Surface and Interface Analysis*, Bd. 18, Nr. 1, pp. 32-38, 1992.
- [99] A. Njeh, T. Wieder und H. Fuess, „Reflectometry studies of the oxidation kinetics of thin copper films,“ *Surface and Interface Analysis*, Bd. 33, Nr. 7, pp. 626-628, 2002.
- [100] M. G. Hapase, M. K. Gharpurey und A. B. Biswas, „The oxidation of vacuum deposited films of copper,“ *Surface Science*, Bd. 9, Nr. 1, pp. 87-99, 1968.
- [101] J. W. Gao, H. Hong, J. He, A. Thomas, L. Chan und S. Li, „Oxidation behaviour of Cu thin films on Si wafer at 175-400 °C,“ *Material Letters*, Bd. 51, pp. 78-84, 2001.

- [102] B. Maack und N. Nilius, „Oxidation of polycrystalline copper films – Pressure and temperature dependence,“ *Thin Solid Films*, Bd. 651, pp. 24-30, 2018.
- [103] K. Ozawa, Y. Oba und K. Edamoto, „Formation and characterization of the Cu₂O overlayer on Zn-terminated ZnO(0 0 0 1),“ *Surface Science*, Bd. 603, Nr. 13, pp. 2163-2170, 2009.
- [104] S. Dolai, S. Das, S. Hussain, R. Bhar und A. K. Pal, „Cuprous oxide (Cu₂O) thin films prepared by reactive d.c. sputtering technique,“ *Vacuum*, Bd. 141, pp. 296-306, 2017.
- [105] D. Gupta, S. R. Meher, N. Illyaskutty und Z. Ales, „Facile synthesis of Cu₂O and CuO nanoparticles and study of their structural, optical and electronic properties,“ *Journal of Alloys and Compounds*, Bd. 743, pp. 737-745, 2018.
- [106] B. Purusottam-Reddy, K. Sivajee-Ganesh, K. Jayanth-Babu, O. M. Hussain und C. M. Julien, „Microstructure and supercapacitive properties of rf-sputtered copper oxide thin films: influence of O₂/Ar ratio,“ *Ionics*, Bd. 21, Nr. 8, pp. 2319-2328, 2015.
- [107] S. Hofmann, „Depth Profiling,“ in *Practical Surface Analysis, Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, New York, NY, USA, John Wiley & Sons Ltd, 1983, pp. 141-180.
- [108] K. D. Childs, B. A. Carlson, L. A. LaVanier, J. F. Moulder, D. F. Paul, W. F. Stickle und D. G. Watson, *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, Eden Price, MN, USA: Physical Electronics Inc., 1995.
- [109] Wieland-Werke AG, „Wieland K14 SE-Cu58,“ [Online]. Available: https://www.wieland.de/mediaPool/content/media/de/datenblaetter/baender_und_bleche/K14_14.pdf. [Zugriff am 22 11 2018].
- [110] B. Ibrahim, D. Zagidulin, M. Behazin, S. Ramamurthy, J. C. Wren und D. W. Shoesmith, „The corrosion of copper in irradiated and unirradiated humid air,“ *Corrosion Science*, Bd. 141, pp. 53-62, 2018.
- [111] H. Lee, S.-T. Tasi, P.-H. Wu, W.-P. Dow und C.-M. Chen, „Influence of additives on electroplated copper films and their solder joints,“ *Materials Characterization*, Bd. 147, pp. 57-63, 2019.
- [112] B. Zhang, X. Y. San, X. X. Wei, B. Wu, S. J. Zheng, S. J. Zhou, Y. T. Zhou, X. H. Shao, Q. Q. Jin, L. X. Yang, E. E. Oguzie und X. L. Ma, „Quasi-in-situ observing the growth of native oxide film on the FeCr15Ni15 austenitic alloy by TEM,“ *Corrosion Science*, Bd. 140, pp. 1-7, 2018.
- [113] R. Hajimammadov, M. Mohl und K. Kordas, „Native oxide formation on pentagonal copper nanowires: A TEM study,“ *Surface Science*, Bde. %1 von %2672-673, pp. 19-22, 2018.
- [114] C.-H. Tseng, K. N. Tu und C. Chen, „Comparison of oxidation in uni-directionally and randomly oriented Cu films for low temperature Cu-to-Cu direct bonding,“ *Scientific Reports*, Nr. 10671, p. 8, 2018.
- [115] A. Roos, T. Chibuye und B. Karlsson, „Properties of oxidized copper surfaces for solar applications I,“ *Solar Energy Materials*, Bd. 7, Nr. 4, pp. 453-465, 1983.
- [116] A. Roos und B. Karlsson, „Properties of oxidized copper surfaces for solar applications II,“ *Solar Energy Materials*, Bd. 7, Nr. 4, pp. 467-480, 1983.

Literaturverzeichnis

- [117] C. Oleari, „Color in optical coatings,“ in *Optical Thin Films and Coatings*, Cambridge, England, Woodhead Publishing, 2018, pp. 389-421.
- [118] P. B. Johnson und R. W. Christy, „Optical Constants of the Noble Metals,“ *Physcal Review B*, Bd. 6, Nr. 12, pp. 4370-4379, 1972.
- [119] B. Karlsson, C. G. Ribbing, A. Roos, E. Valkonen und T. Karlsson, „Optical Properties of Some Metal Oxides in Solar Absorbers,“ *Physica Scripta*, Bd. 25, pp. 826-831, 1982.
- [120] R. W. Kessler, „Grundlagen wichtiger prozessanalytischer Methoden,“ in *Prozessanalytik - Strategien und Fallbeispiele aus der industriellen Praxis*, Weinheim, Deutschland, Wiley-VCH, 2006, pp. 137-226.
- [121] J. J. Diaz León, D. M. Fryauf, R. D. Cormia und N. P. Kobayashi, „Study of the formation of native oxide on copper at room temperature,“ in *SPIE Nanoscience + Engineering*, San Diego, California, USA, 2016.
- [122] M. Cheon, B. Jung, S. J. Kim, J. I. Jang und S. Y. Jeong, „High-quality epitaxial Cu₂O films with (111)-terminated plateau grains obtained from single-crystal Cu (111) thin films by rapid thermal oxidation,“ *Journal of Alloys and Compounds*, Bd. 801, pp. 536-541, 2019.
- [123] J. B. Forsyth und S. Hull, „The effect of hydrostatic pressure on the ambient temperature structure of CuO,“ *Journal of Physics: Condensed Matter*, Bd. 3, Nr. 28, pp. 5257-5261, 1991.
- [124] K. R. Lawless, „The oxidation of metals,“ *Reports on Progress in Physics*, Bd. 37, Nr. 2, pp. 234-316, 1973.
- [125] H. Derin und K. Kantarli, „Optical charaterization of thin thermal oxide films on copper by ellipsometry,“ *Applied Physics A: Material Science and Processing*, Bd. 75, Nr. 3, pp. 391-395, 2002.
- [126] T. Nousiainen und K. Muinonen, „Surface-roughness effects on single-scattering properties of wavelength-scale particles,“ *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, Bd. 106, Nr. 1-3, pp. 389-397, 2007.
- [127] C. Li, G. W. Kattawar und P. Yang, „Effects of surface roughness on light scattering by small particles,“ *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, Bd. 89, Nr. 1-4, pp. 123-131, 2004.
- [128] F. Sinapi, S. Julien, D. Auguste, L. Hevesi, J. Delhalle und Z. Mekhalif, „Monolayers and mixed-layers on copper towards corrosion protection,“ *Electrochimica Acta*, Bd. 53, Nr. 12, pp. 4228-4238, 2008.
- [129] F. Sinapi, J. Delhalle und Z. Mekhalif, „XPS and electrochemical evaluation of two-dimensional organic films obtained by chemical modification of self-assembled monolayers of (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane on copper surfaces,“ *Materials Science and Engineering: C*, Bd. 22, Nr. 2, pp. 345-353, 2002.
- [130] K. Dies, „Reines Kupfer,“ in *Kupfer und Kupferlegierungen in der Technik*, Berlin, Deutschland, Springer-erlag, 1967, pp. 101-114.
- [131] J. J. Yeh und I. Lindau, „Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters: $1 \leq Z \leq 103$,“ *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, Bd. 32, Nr. 1, pp. 1-155, 1985.
- [132] J. J. Yeh, Atomic calculation of photoionization cross-sections and asymmetry parameters, Langhorne, PA, USA: Gordon & Breach Science, 1993.

- [133] E. Ooakimoglou, S. Boyatzis, P. Argitis, A. Fostiridou, K. Papapanagiotou und N. Yannovits, „Thin-Film Study on the Oxidation of Linseed Oil in the Presence of Selected Copper Pigments,“ *Chemistry of Materials*, Bd. 11, Nr. 8, pp. 2012-2022, 1999.
- [134] S. Boyatzis, E. Ioakimoglou und P. Argitis, „UV exposure and temperature effects on curing mechanisms in thin linseed oil films: Spectroscopic and chromatographic studies,“ *Journal of Applied Polymer Science*, Bd. 84, pp. 936-949, 2002.
- [135] P. A. Smith, D. R. Gardner, D. B. Drown, W. W. Jederberg und K. Still, „Oxidized resin acids in aerosol derived from rosin core solder,“ *American Industrial Hygiene Association Journal*, Bd. 59, Nr. 12, pp. 889-894, 1998.
- [136] M. Gunn, G. Chottard, E. Riviere, J.-J. Girerd und J.-C. Chottard, „Chemical Reactions between Copper Pigments and Oleoresinous Media,“ *Studies in Conservation*, Bd. 47, Nr. 1, pp. 12-23, 2002.
- [137] A. Martinez-Ruiz, M. G. Moreno und N. Takeuchi, „First principles calculations of the electronic properties of bulk Cu₂O, clean and doped with Ag, Ni, and Zn,“ *Solid State Science*, Bd. 5, Nr. 2, pp. 291-295, 2003.
- [138] M. P. Seah, C. A. Clifford, F. M. Green und I. S. Gilmore, „An accurate semi-empirical equation for sputtering yields I: for argon ions,“ *Surface and Interface Analysis*, Bd. 37, pp. 444-458, 2005.
- [139] J. Qin, „Hyperspectral imaging instruments,“ in *Hyperspectral Imaging for Food Quality Analysis and Control*, London, UK, Elsevier, 2010, pp. 129-174.
- [140] D. Tahir und S. Tougaard, „Electronic and optical properties of Cu, CuO and Cu₂O studied by electron spectroscopy,“ *Journal of Physics: Condensed Matter*, Bd. 24, Nr. 17, p. 175002, 2012.

Anhang

Anhang

a) Akzeptierte Publikationen



Article

Applied
Spectroscopy

Applied Spectroscopy
2019, Vol. 73(1) 59–66
© The Author(s) 2018
Article reuse guidelines:
sagepub.com/journals-permissions
DOI: 10.1177/0003702818797959
journals.sagepub.com/home/asp



Characterization of Oxide Layers on Technical Copper Material Using Ultraviolet Visible (UV–Vis) Spectroscopy as a Rapid On-Line Analysis Tool

Jan Stiedl^{1,2,3} , Simon Green³, Thomas Chassé^{1,4}, and Karsten Rebner²

Abstract

An ultraviolet visible (UV–Vis) spectroscopy method was developed that can quantitatively characterize a technical copper surface to determine oxide layers and organic impurities. The oxide layers were produced by a heating step at 175 °C for four different times (range = 1–10 min). Partial least squares (PLS) regression was used to establish a relation between the UV–Vis spectra and film thickness measurements using Auger electron spectroscopy depth profiles. The validation accuracy of the regression is in the range of approximately 2.3 nm. The prediction model allowed obtaining an estimation of the oxide layer thickness with an absolute error of 2.9 nm. Alternatively, already known methods cannot be used because of the high roughness of the technical copper surfaces. An integrating sphere is used to measure the diffuse reflectance of these surfaces, providing an average over all angles of illumination and observation.

Keywords

Oxide layer, copper, ultraviolet visible, UV–Vis spectroscopy, on-line, multivariate, Auger electron spectroscopy

Date received: 30 April 2018; accepted: 6 August 2018

Introduction

The potentially high volumes and extreme performance demands of the hybrid and electric automotive market will strongly influence the packaging of power modules. Over the past several years, conventional packaging in an aluminum box was replaced with direct packaging with an epoxide mold compound. The reliability of direct packaging relies on adhesion between the copper leadframe and the packaging material. In turn, the adhesiveness of the epoxy polymer is correlated with the oxidation time of the copper leadframes. Adhesion increases until the oxide layer reaches a critical thickness.^{1–5} However, the duration of oxidation is set to produce an oxide layer with a thickness considerably lower than the critical value given the difficulty in measuring the oxide-layer thickness during oxidation.

The oxidation of copper has been the focus of extensive research over the past several years. In addition to the formation and thickness of native oxide layers,^{6–8} the kinetics of the oxidation of copper at different temperatures has been investigated. Studies based on the oxidation of crystals well describe the kinetics of oxidation in

the temperature range of 25–350 °C.^{9–12} The kinetics of copper oxidation at higher temperatures is more often investigated using film samples at temperatures as high as 1200 °C.^{13–18} In addition to kinetics, the influence of oxidation on adhesion has been frequently investigated in recent years.^{19–22}

Standard techniques such as X-ray photoelectron spectroscopy, Auger electron spectroscopy (AES), and time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS) cannot be used to measure the oxide-layer thickness during the manufacturing process because of the required

¹University of Tübingen, Institute of Physical and Theoretical Chemistry, Tübingen, Germany

²Reutlingen University, Process Analysis and Technology, Reutlingen, Germany

³Robert Bosch GmbH, Automotive Electronics, Reutlingen, Germany

⁴Center for Light-Matter Interaction, Sensors & Analytics (USA+), Tübingen, Germany

Corresponding author:

Karsten Rebner, Reutlingen University, Process Analysis & Technology, Alteburgstrasse 150, 72762 Reutlingen, Germany.
Email: karsten.rebner@reutlingen-university.de

ultra-high vacuum and limited dimensions of the samples. Moreover, the extreme roughness of technical surfaces limits the application of certain measurement techniques, such as interferometry, sequential electrochemical reduction analysis, and infrared reflection techniques.^{23–26}

Ultraviolet visible (UV–Vis) diffuse reflection methods represent a potential rapid online approach to measuring oxide-layer thickness. This technique can reveal transitions of Cu₂O and CuO in the UV range corresponding to visible-range color changes of the substrate during oxidation. These effects can be attributed to light interference. Light is refracted if it penetrates a thin film such as a copper oxide film. Reflection, which is dependent on film thickness, can then be calculated with the common Fresnel equations with the refractive index of the first layer, n_1 , and the second layer, n_2 , and the angle of the incident light, Θ . The fraction of the incident power reflected at the interface is given by the reflectance R and can be calculated with the following equations.²⁷

The reflectance for s-polarized light is given by

$$R_s = \frac{\left| n_1 \cos \Theta_i - n_2 \sqrt{1 - \left(\frac{n_2}{n_1} \sin \Theta_i\right)^2} \right|^2}{\left| n_1 \cos \Theta_i + n_2 \sqrt{1 - \left(\frac{n_2}{n_1} \sin \Theta_i\right)^2} \right|^2} \quad (1)$$

whereas the reflectance for p-polarized light is given by

$$R_p = \frac{\left| n_1 \sqrt{1 - \left(\frac{n_2}{n_1} \sin \Theta_i\right)^2} - n_2 \cos \Theta_i \right|^2}{\left| n_1 \sqrt{1 - \left(\frac{n_2}{n_1} \sin \Theta_i\right)^2} + n_2 \cos \Theta_i \right|^2} \quad (2)$$

If the incident light is unpolarized, the reflectance is

$$R = \frac{1}{2}(R_s + R_p) \quad (3)$$

When light makes multiple reflections between two or more parallel surfaces, the multiple beams of light generally interfere with one another, resulting in net transmission and reflection amplitudes that depend on the light's wavelength. The interference, however, is observed only when the surfaces are at distances comparable to or smaller than the light's coherence length, which, for ordinary white light is a few micrometers.

In the present work, the thicknesses of oxide layers are quantified through multivariate data analysis. Auger electron spectroscopy depth profiles are used to construct a partial least squares (PLS) regression model for the measurement of oxide-layer thicknesses. The results are then correlated with those obtained through other techniques.

Materials and Experimental Procedure

Sample Preparation

Oxygen-free extra low phosphorus Cu (Cu-PHC) samples (Wieland-Werke AG; Wieland-K14; Cu \geq 99.95%; P \approx 0.003%) with dimensions of 2.1 \times 4.9 \times 0.3 cm were used. The samples were cleaned with Zestron Vigon A 200 for 6 min, rinsed twice with deionized water for 2 min, and dried under N₂ gas. Oxidation was performed on a heating plate (Gerhardt Bonn H-22) at 175 °C for 0, 1, 2, 5, or 10 min in air under atmospheric pressure. The temperature was monitored with a testo 735-type 18-temperature probe. These parameters are representative of those used during the actual device fabrication process.

Surface Treatments

The surfaces of the samples were milled with a Mapal DMG-DMC650V equipped with a HSK63 spindle. The milling head had a diameter of ϕ 100 mm and 14 blades. The cutting speed was set to 1000 m/min at a feed rate of 4660 mm/min.

Methods

Roughness Measurements. Roughness measurements were performed with a CyberScan Vantage 2 (Cybertechologies) equipped with a P-CHR-600 probe. Surface scanning parameters were set to 2000 \times 2000 μ m with a step width of 5 μ m.

Scanning Electron Microscopy Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy. Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) measurements were conducted on a HITACHI SU8030 field-emission scanning electron microscope. The EDX spectra were acquired at an accelerating voltage of 5 kV.

Raman Spectroscopy. Oxidized samples were analyzed by Raman spectroscopy using a confocal Raman spectrometer (LabRam HR800) equipped with a BX 41 microscope (Horiba Jobin Yvon). A long-distance lens with 50 \times magnification and a numerical aperture of 0.75 were used. Spectra were recorded in backscattering geometry using a frequency-doubled neodymium-doped yttrium aluminum garnet (Nd:YAG) laser (30 mW) with an excitation wavelength of 532 nm.

Auger Electron Spectroscopy. Auger measurements were performed using Perkin Elmer PHI-600 equipped with Perkin Elmer 04-303 differential ion gun. Instrumental parameters consisted of a 3.0 keV electron beam voltage and a 1.3 electron beam current. Sputtering was conducted with Ar⁺ ions at 3.35 keV and 8 μ A on an area of 0.1 cm² incident to 30° with respect to the sample surface normal. The chamber pressure was 3.0 \times 10⁻⁸ mbar. Calibration was conducted with an Si/SiO₂ standard and an Si wafer with an evaporated Cu film.

Ultraviolet Visible Spectroscopy. The UV-Vis spectra were collected using an Ocean Optics Flame-S-UV/VIS-ES spectrophotometer equipped with a DH-2000-BAL light source and an ISP-30-6 integrating sphere. Sample absorption was measured in the wavelength range of 200–800 nm. The SCOUT 98 software was used to simulate spectra. Required values were taken directly from the software and cross-referenced with experimental values reported by Karlsson et al.²¹

Software for Multivariate Analysis. The Unscrambler X version 10.4.45271.25 from Camo Software with NIPALS algorithm was used to calculate the PLS. Systematic cross validation (123123, with 20 segments) was conducted.

Results and Discussion

Oxidized Cu samples were investigated using UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy. Spectra are shown for different steps of the oxidation process in Fig. 1a. The initial spectrum representing Cu with a native oxide film is similar

to those reported in the literature.^{28–30} A band at 350 nm arises with increasing oxide-layer thickness. Additionally, a band at 580 nm becomes visible in the spectra recorded from samples with the highest oxide-layer thicknesses. These two bands have different origins. The band at 350 nm is due to thin-film interferences, which arise from the changes in the refractive index from air to copper oxide and to copper.

Spectra were simulated for comparison with experimental data. The refractive indices of copper oxides have been provided by Karlsson et al.,²¹ that of bare copper by Johnson et al.,³¹ and that of air by Ciddor.³²

First, the reflectance due to the interfaces, air/oxide/metal, was calculated using Eqs. 1 and 2. The Fresnel equations were used to calculate transmission, which is dependent on layer thickness.²¹ The SCOUT 98 software³³ was used to simulate the spectra corresponding to different oxides and different incidence angles. Results of the simulations for CuO and Cu₂O films are shown in Fig. 1b–d.

The experimental and theoretical spectra of oxide layers with low thicknesses (11 nm) are in rather good agreement,

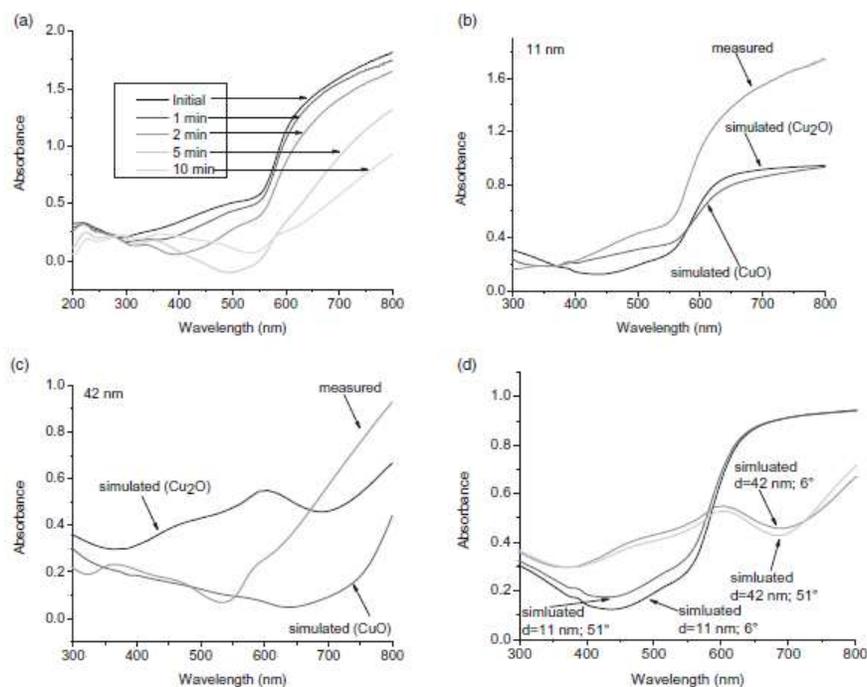


Figure 1. (a) Ultraviolet visible diffuse reflectance spectra of samples oxidized for different durations; comparison of the experimental and simulated UV-Vis absorbance spectra acquired at layer thicknesses of (b) 11 nm and (c) 42 nm; (d) comparison of simulated spectra corresponding to different angles of incident light.

as shown in Fig. 1b. The remaining small differences among spectra are attributed to the surface roughness and scattering of the incident light beam. On the other hand, there is only slight agreement regarding the thicker oxide layer of 42 nm, as shown in Fig. 1c. This seems to be mainly due to superimposed interference and absorption effects.³⁴ The latter effects are not directly included in this theoretical model.

In order to assign possible remaining differences in Fig. 1b and 1c, the surface roughness was measured to evaluate the incidence angle of light. The results are shown in Fig. 2. The topology of the samples is dominated by striae, which were produced during milling of the Cu plates. The typical height of the striae is approximately 2–3 μm , much larger than the expected oxide film thickness.

For the first approximation, the surface structure can be assumed to be a sine wave. In the case of an assumed sinusoidal slope, the incidence angle may change between 51° and 6° , where the latter corresponds to the incidence angle to the surface normal given by the integrating sphere

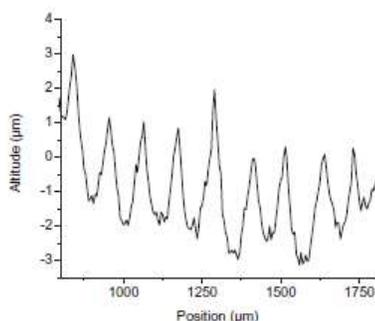


Figure 2. Roughness measurements acquired with a step size of 1 μm .

and the former would then be observed at the maximum slope of the sinusoidal surface roughness. In order to compare these two different incidence angles, we varied the angle in this range, as shown in Fig. 1d. At a high angle, intensity decreases and the positions of the peaks shift to shorter wavelengths. However, when considering the simulated and experimental spectra, bands in the measured spectra are blurred by shifts. This difference and the second visible peak at 580 nm in Fig. 1a are attributed to the absorbance of oxides.³⁵ The band gap of 2.2 eV for copper(I) oxide (Cu_2O)³⁶ results in absorption at 564 nm, which matches the peak at 580 nm in the experimental spectra. The band gap of 1.2 eV for copper(II) oxide (CuO)³⁷ is related to an absorption at 1033 nm, which is not within the wavelength range investigated in the present work. Spectra reported by Messaoudi et al.³⁸ for Cu_2O and by Khaorapong³⁹ for CuO also show these two peaks.

Appearance of absorption features and the large sample size preclude the evaluation of oxide-layer thickness through conventional methods. Interference only accounts for oxide layers with low thicknesses. The spectra of oxide layers with high thicknesses exhibit overlapping absorbance features. Nevertheless, interference features in the spectra of oxide layers with low thicknesses are too weak to enable the determination of film thickness on the basis of minima or maxima positions. Hut et al. reported that measurable interference can only be produced at high temperatures and after a long oxidation time.³⁵ Thus, oxide-layer thicknesses were measured through AES depth profiling to obtain reference data. A schematic AES depth profile of a sample oxidized for 10 min and the corresponding survey spectra are shown in Fig. 3.

The sample surface is covered with a thin carbon contamination layer, which is a consequence of processing under normal atmospheric conditions. A peak at 269.5 eV is present, known as the C KVV Auger peak.⁴⁰ In addition to these peaks, peaks from oxygen KVV are observed at 514.5 eV^{40,41} and the main copper LMM peak is observed at

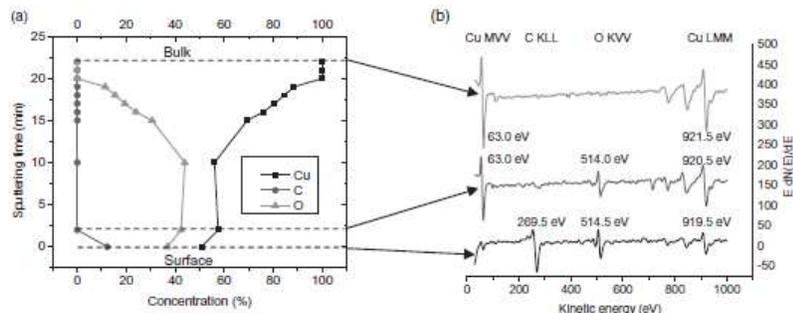


Figure 3. Auger electron spectroscopy depth profile and corresponding survey spectra of a sample oxidized for 10 min at 175°C .

919.5 eV.⁴² After 2 min of sputtering, the top layers are removed and carbon peaks are no longer visible in the spectra. Consequently, the surface-sensitive low-energy Auger peak of copper remains at 63 eV.⁴³

The peak ratio between copper and oxygen remains stable to a depth of 22.5 nm, or 10 min of sputtering. The oxygen concentration in the next few layers decreases to zero after 20 min of sputtering, or a depth of 45.0 nm. The shift of the copper LMM peak to a lower kinetic energy from the surface layer to the bulk material is due to the change of oxidation state.^{40–42,44} Thus, CuO dominates the spectrum of the surface layer and peaks attributed to a mixture of CuO and Cu₂O appear in the spectrum of the near-surface layer. In the spectrum of the bulk material, the position of the copper LMM peaks indicates that only metallic copper exists in the bulk material. Therefore, the oxygen signal disappears from the spectrum. All depth profiles exhibit the same development, which is dependent on oxidation time and, thus, oxide-layer thickness. Table I shows the results of all AES depth profiles, which are comparable with those reported in the literature.^{24,41,45–47} An additional group of oxide films with different thicknesses is present because of the inhomogeneous oxidation of copper. The samples within this group partially derive from oxidation treatments for 5 or 10 min.

Table I. Results of the AES depth profiles.

Oxidation time (min)	Average layer thickness (nm)	Standard deviation (nm)
1	4.50	0.0
2	10.6	0.8
5	28.7	1.3
5 and 10	35.0	1.0
10	41.4	0.3

For the creation of the different groups the AES result were used to obtain good cluster selections.

We used PLS regression to derive complementary information about the oxide-layer thickness from all 142 of the experimentally acquired UV–Vis spectra. This approach enables us to obtain the regression of the AES depth profiles and the UV–Vis spectra.

To define small changes in spectra, a derivation with nine-point Savitzky–Golay smoothing was performed. The model was calibrated using systematic full cross-validation. The scores and the loadings of the first three latent variables (LVs) are shown in Fig. 4. The PLS model needs three factors to minimize calibration and validation error for the present set of samples.

The scores of different sample types are well discriminated. Every group of samples with a corresponding oxide thickness appears as a sharp cluster. The scores of the initial samples are located at the origin of all three score values. At the beginning of oxidation, clusters move toward high LV-1, LV-2, and LV-3 scores. Their shift across scores appears as a helix as a result of the pronounced ranges of the regression coefficients, RC. Three different wavelength regions are recognized (Fig. 4): The first range of 220–300 nm and the third range of 500–600 nm are strongly correlated. Comparing these ranges with those of the original spectra (Fig. 1a) reveals that these ranges are correlated with highly oxidized samples. By contrast, the second wavelength range of 300–450 nm is strongly correlated with weakly oxidized samples. For the calculation of the oxide layer thickness, d , by using the PLS model, the $B(0)$ and the regression coefficient of the third LV is needed. The following calculation is done by a standard linear regression using $B(0)$ as the intercept and the regression coefficient, RC, and the spectra as the slope.

$$d [nm] = 18.75 + I_{200} \cdot RC_{200} + I_{201} \cdot RC_{201} + \dots + I_{800} \cdot RC_{800} \quad (4)$$

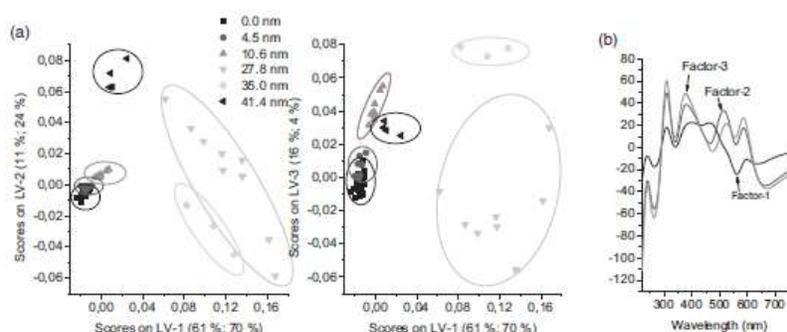


Figure 4. (a) Scores of the PLS model in the space of the first, second, and third latent variable plotted against each other. (b) Regression coefficients of the first three latent variables of the PLS model for oxide-layer thickness. $B(0) = 18.75$; factor 3.

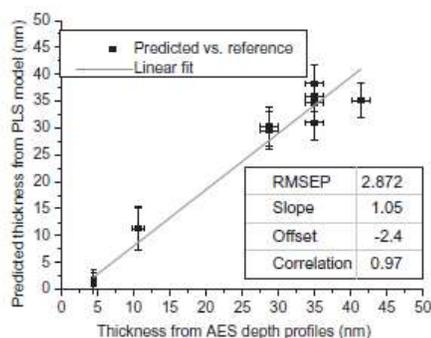


Figure 5. Values of the oxide-layer thickness calculated using the PLS model and using the AES depth profile results.

The PLS model describes 88% of the UV–Vis data and 98% of the oxide-layer thickness data with three factors. When the number of LVs is increased to four, the explained variance of the UV–Vis data and the variance of the oxide-layer thickness increases to 96% and 99%, respectively. However, the use of four factors is not recommended because of the limited availability of information about Y-variables. For evaluating the robustness of the PLS model, the root mean square error of calibration (RMSEC) and the root mean square error of validation (RMSECV) are calculated according to the literature.⁴⁸ The RMSEC and RMSECV are 2.0 and 2.3 nm, respectively. The bias for the validation is -0.060 .

Comparing the aforementioned values with the variation of oxide-layer thicknesses revealed a relative error of 4.5% for calibration and 5.1% for validation. These results indicate that the PLS model can well describe UV–Vis spectra and, therefore, can be used to derive oxide-layer thicknesses. A set of 11 samples which were not used for model calibration or validation before were instead applied for prediction and model verification. The predicted oxide-layer thicknesses versus the corresponding values measured by AES depth profiles were displayed against each other and a linear fit was performed (Fig. 5). First, the coefficient of determination of 0.970 indicates that the linear fit described by the PLS model is acceptable. A perfect model with ideal samples has an intercept value of 0 and a slope of 1. In this case, the intercept value is -2.40 given that the homogeneity of the initial samples did not satisfy the model. The value for the slope is 1.05 and is considered satisfactory. Second, the root mean square error of prediction (RMSEP) for the prediction is 2.9 nm, which is an acceptable value applied to the RMSECV.

Raman and SEM-EDX measurements were carried out and the results were compared with those of the PLS model and with the AES depth profiles. The Raman spectra, which are shown in Fig. 6, provide complementary information about the oxide films. The top layer lacks signals from

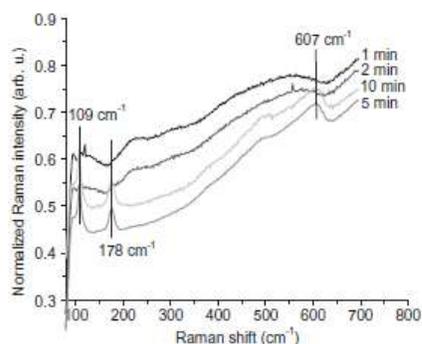


Figure 6. Raman spectra of oxidized copper samples.

Table II. O/Cu ratios calculated from SEM-EDX measurements.

Oxidation time (min)	O/Cu signal	Standard deviation
1	0.0155	0.0022
2	0.0183	0.0019
5	0.0397	0.0073
10	0.0421	0.0026

carbon contamination, indicating low sensitivity regarding these compounds. The spectrum of the sample oxidized for 1 min does not exhibit a substantial oxide signal. The intensities of the copper-oxide-related Raman peaks begin to increase after the initial oxidation steps, beginning in the spectrum of the sample oxidized for 2 min. A shoulder at 109 cm^{-1} is present. The spectra of other samples oxidized for 5 and 10 min exhibit a strong signal in this region. Two other signals are present at 178 cm^{-1} and 607 cm^{-1} . All of the three detected signals belong to Cu_2O .^{49,50} A signal from CuO , which would be located at 300 cm^{-1} , is absent.^{50–52}

Oxygen K X-ray signals were normalized to the copper L emission signal for the evaluation of SEM-EDX results. The results are shown in Table II. The ratio between the oxygen and copper signals is correlated with the oxidation time and increases with increasing copper oxide layers.

Figure 7 was generated to summarize all of the results and compare the used measurement techniques. It shows the total normalized Raman peak intensities, the normalized intensity ratio between oxygen and copper peaks from EDX, and the oxide-layer thickness as a function of the oxidation time. All of these results indicate the same relative growth of oxide layers. This agreement is strong evidence for the correctness of the calibrated results. However,

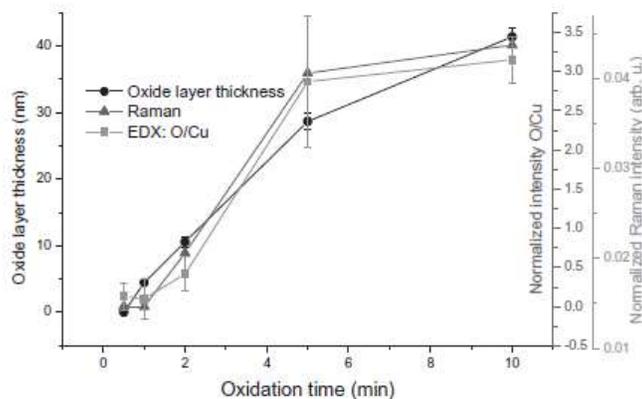


Figure 7. Combined plot of oxide-layer thickness measurements, normalized EDX intensity of the oxygen-to-copper peak ratio, and the peak height in Raman spectra.

SEM-EDX and Raman measurements are insufficient for the analysis of oxide-layer thickness in the researched range. Instead, the PLS model for UV-Vis spectroscopy is needed to measure the oxide layer thickness.

Conclusion

This study introduces an alternative novel approach for the thickness measurement of copper oxide films. The proposed approach combines UV-Vis absorbance measurements and multivariate data. The simultaneous use of interference and absorbance spectra increases measurement accuracy. Equipment setup and data evaluation enable the measurement of extremely rough samples. Previously, state-of-the-art techniques could not be applied for the measurement of even slightly uneven surfaces.

The proposed method enables the measurement of oxide-layer thickness during the manufacturing process. Thus, the direct packaging of power modules can be tuned using surfaces produced through traditional methods. In addition, process windows can be enlarged if the exact critical process parameters are known.

Universally available equipment and operating conditions enable the application of the proposed measurement system in other branches of industry, such as the battery industry, wherein copper is commonly used as an electrode material and oxide surface layers are critical components.

Conflict of Interest

The authors report there are no conflicts of interest.

Funding

The authors received no financial support for the research, authorship, and/or publication of this article.

ORCID iD

Jan Stiedl  <http://orcid.org/0000-0001-5553-8631>

References

1. S.J. Cho, K.W. Paik, Y.G. Kim. "The Effect of the Oxidation of Cu-Base Leadframe on the Interface Adhesion Between Cu Metal and Epoxy Molding Compound". *IEEE Trans. Compon., Packag. Manuf. Technol.* 1997. 20(2): 167–175.
2. B.H. Moon, H.Y. Yoo, K. Sawada. "Optimal Oxidation Control for Enhancement of Copper Lead Frame-EMC Adhesion in Packaging Process". *Proceedings of the 48th Annual Electronic Components and Technology Conference (Cat. No. 98CH36206)*. Seattle, WA; 25–28 May, 1998.
3. R. Berriche, S.C. Vahey, B.A. Gillet. "Effect of Oxidation on Mold Compound-Copper Leadframe Adhesion". *Proceedings International Symposium on Advanced Packaging Materials. Processes, Properties and Interfaces (IEEE Cat. No. 99TH8405)*. Braselton, GA; 14–17 March, 1999.
4. T.G. Kang, I.S. Park, J.H. Kim, K.S. Choi. "Characterization of Oxidized Copper Leadframes and Copper Epoxy Molding Compound Interface Adhesion in Plastic Package". *Proceedings of 3rd International Conference on Adhesive Joining and Coating Technology in Electronics Manufacturing 1998 (Cat. No. 98EX180)*. Binghamton, NY; 30 September, 1998.
5. R. Berriche, R. Lowry, M.J. Rosenfield. "An Oxidation Study of Cu Leadframes". *Proceedings International Symposium on Advanced Packaging Materials. Processes, Properties and Interfaces (IEEE Cat. No. 99TH8405)*. Braselton, GA; 14–17 March, 1999. Pp. 275–281.
6. A. Manara, V. Sirtori, L. Mammarella. "Optical Ellipsometry and Electron Spectroscopy Studies of Copper Oxidation Related to Copper on Printed Circuit Boards". *Surf. Interface Anal.* 1992. 18(1): 32–38.
7. H. Derin, K. Kantarli. "Optical Characterization of Thin Thermal Oxide Films on Copper by Ellipsometry". *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 2002. 75(3): 391–395.
8. M. Ramirez, L. Henneken, S. Virtanen. "Oxidation Kinetics of Thin Copper Films and Wetting Behaviour of Copper and Organic Solderability Preservatives (OSP) with Lead-Free Solder". *Appl. Surf. Sci.* 2011. 257(15): 6481–6488.
9. G.W. Poling. "Infrared Reflection Studies of the Oxidation of Copper and Iron". *J. Electrochem. Soc.* 1969. 116(7): 958–963.

10. X. Li, L. Li, Z. Ma, J. Lu, et al. "Boron Doping Effects on Microcrystalline Silicon Film Roughness Studied by Spectroscopic Ellipsometry". *J. Alloys Compd.* 2016. 684(5): 582–586.
11. I. Platzman, R. Brenner, H. Haick, R. Tannenbaum. "Oxidation of Polycrystalline Copper Thin Films at Ambient Conditions". *J. Phys. Chem. C*. 2008. 112(4): 1101–1108.
12. J.W. Lim, J. Iijima, Y. Zhu, J.H. Yoo, et al. "Nanoscale Investigation of Long-Term Native Oxidation of Cu Films". *Thin Solid Films*. 2008. 516(12): 4040–4046.
13. P. Keil, D. Lützenkirchen-Hecht, R. Frahm. "Investigation of Room Temperature Oxidation of Cu in Air by Yoneda-XAFS". *AIP Conf. Proc.* 2006. 490–492.
14. G. Zhou, J.C. Yang. "Initial Oxidation Kinetics of Copper (110) Film Investigated by in Situ UHV-TEM". *Surf. Sci.* 2003. 531(1): 359–367.
15. A.T. Fromhold, M.H. Anderson. "Oxidation Kinetics of Epitaxial (100) Copper Films at 25 °C and 50 °C". *Oxid. Met.* 2004. 62(3–4): 237–272.
16. F.W. Young, J.V. Cathart, A.T. Gwathmey. "The Rates of Oxidation of Several Faces of a Single Crystal of Copper as Determined with Elliptically Polarized Light". *Acta Metall.* 1956. 4(2): 145–152.
17. K. Fujita, D. Ando, M. Uchikoshi, K. Mimura, et al. "New Model for Low-Temperature Oxidation of Copper Single Crystal". *Appl. Surf. Sci.* 2013. 276(1): 347–358.
18. M. O'Reilly, X. Jiang, J.T. Beechinor, S. Lynch, et al. "Investigation of the Oxidation Behaviour of Thin Film and Bulk Copper". *Appl. Surf. Sci.* 1995. 91(1–4): 152–156.
19. Y. Wan, X. Wang, H. Sun, Y. Li, et al. "Corrosion Behavior of Copper at Elevated Temperature". *Int. J. Electrochem. Sci.* 2012. 7: 7902–7914.
20. G.K.P. Ramanandan, G. Ramakrishnan, P.C.M. Planken. "Oxidation Kinetics of Nanoscale Copper Films Studied by Terahertz Transmission Spectroscopy". *J. Appl. Phys.* 2012. 111: 12. doi: 10.1063/1.4729808.
21. B. Karlsson, C.G. Ribbing, A. Roos, E. Valkonen, et al. "Optical Properties of Some Metal Oxides in Solar Absorbers". *Phys. Scr.* 1982. 25(6A): 826–831.
22. H. Wieder, A.W. Czanderna. "The Oxidation of Copper Films to CuO_{0.67}". *J. Phys. Chem.* 1962. 66(5): 816–821.
23. L. De Los Santos Valladares, D.H. Salinas, A.B. Dominguez, D.A. Najarro, et al. "Crystallization and Electrical Resistivity of Cu₂O and CuO Obtained by Thermal Oxidation of Cu Thin Films on SiO₂/Si Substrates". *Thin Solid Films*. 2012. 520(20): 6368–6374.
24. S.K. Lahiri, N.K. Waalib Singh, K.W. Heng, L. Ang, et al. "Kinetics of Oxidation of Copper Alloy Leadframes". *Microelectron. J.* 1998. 29(6): 335–341.
25. C.T. Chong, A. Leslie, L.T. Beng. "Investigation on the Effect of Copper Leadframe Oxidation on Package Delamination". *Proceedings of the 45th Electronic Components and Technology Conference*. Las Vegas, NV; 21–24 May, 1995.
26. H.Y. Lee, J. Yu. "Effects of Oxidation Treatments on the Fracture Toughness of Leadframe/Epoxy Interfaces". *Mater. Sci. Eng.* 2000. 277(1–2): 154–160.
27. E. Hecht. "The Propagation of Light". In: K. Flathman, M. Bortakur, V. Tiwari, editors. *Optics*. Harlow, UK: Pearson Education Limited, 2017. Chap. 4, Pp. 123–125.
28. M. Lenglet, K. Kartouni, D. Delahaye. "Characterization of Copper Oxidation by Linear Potential Sweep Voltammetry and UV-Visible-NIR Diffuse Reflectance Spectroscopy". *J. Appl. Electrochem.* 1991. 21(8): 697–702.
29. S.R. De Sánchez, L.E.A. Berlouis, D.J. Schiffrin. "Difference Reflectance Spectroscopy of Anodic Films on Copper and Copper Base Alloys". *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 1991. 307(1–2): 73–86.
30. S. Pratesi, M. De Lucia, M. Meucci, E. Sani. "Structural and Optical Properties of Copper-Coated Substrates for Solar Thermal Absorbers". *Superlattices Microstruct.* 2016. 98: 342–350.
31. P.B. Johnson, R.W. Christy. "Optical Constants of the Noble Metals". *Phys. Rev. B*. 1972. 6(12): 4370–4379.
32. P.E. Ciddor. "Refractive Index of Air: New Equations for the Visible and Near Infrared". *Appl. Opt.* 1996. 35(9): 1566.
33. F.K. Mugwang'a, P.K. Karimi, W.K. Njoroge, O. Omayio, et al. "Optical Characterization of Copper Oxide Thin Films Prepared by Reactive DC Magnetron Sputtering for Solar Cell Applications". *Int. J. Thin Film. Sci. Technol.* 2013. 2(1): 12–24.
34. B. Maack, N. Nilius. "Oxidation of Polycrystalline Copper Films—Pressure and Temperature Dependence". *Thin Solid Films*. 2018. 651: 24–30.
35. Y.Z. Hu, R. Sharangpani, S.-P. Tay. "Kinetic Investigation of Copper Film Oxidation by Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry". *J. Vac. Sci. Tech.* 2000. 18(5): 2527.
36. A. Musa, T. Akomolafe, M. Carter. "Production of Cuprous Oxide, a Solar Cell Material, by Thermal Oxidation and a Study of Its Physical and Electrical Properties". *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 1998. 51(3–4): 305–316.
37. P.J.M. Isherwood, J.M. Walls. "Cupric Oxide-Based P-Type Transparent Conductors". *Energy Procedia*. 2014. 60: 129–134.
38. O. Messaoudi, H. Makhlof, A. Souissi, I. Ben Assaker, et al. "Correlation Between Optical and Structural Properties of Copper Oxide Electrodeposited on ITO Glass". *J. Alloys Compd.* 2014. 611: 142–148.
39. N. Khaorapong, N. Khumchoo, M. Ogawa. "Preparation of Copper Oxide in Smectites". *Appl. Clay Sci.* 2015. 104: 238–244.
40. B. Timmermans, F. Reniers, A. Hubin, C. Buess-Herman. "Chemical Effects in the Auger Spectrum of Copper–Oxygen Compounds". *Appl. Surf. Sci.* 1999. 144–145: 54–58.
41. H. Bubert, M. Korte, R.P.H. Garten, E. Grallath, et al. "Application of Factor Analysis in Electron Spectroscopic Depth Profiling on Copper Oxide". *Anal. Chim. Acta*. 1994. 297(1–2): 187–195.
42. D.B. Yang, D. Wolf. "Interfacial Analyses of Copper Corrosion by Acrylic and Methacrylic Acids Using XPS, Auger and Grazing Angle FTIR Spectroscopy". *Surf. Interface Anal.* 1995. 23(5): 276–288.
43. Y. Yu, K. Sagisaka, D. Fujita. "Surface Segregation of Aluminum Atoms on Cu-9 At.% Al(111) Studied by Auger Electron Spectroscopy and Low Energy Electron Diffraction". *Surf. Sci.* 2009. 603(4): 723–726.
44. S.R. Barman, D.D. Sarma. "Investigation of the L3-M45M45 Auger Spectra of Cu, Cu₂O and CuO". *J. Phys. Condens. Matter*. 1992. 4(37): 7607–7616.
45. E. Takano, T. Mino, K. Takahashi, K. Sawada, et al. "The Oxidation Control of Copper Leadframe Package for Prevention of Popcorn Cracking". *Proceedings of the 47th Electronic Components and Technology Conference*. San Jose, CA: 18–21 May, 1997.
46. K.F. Kusano, M. Uchikoshi, K. Mimura, M. Isshiki. "Low-Temperature Oxidation of Cu(100), Cu(110) and Cu(111)". *Oxid. Met.* 2014. 82(3–4): 181–193.
47. S.J. Cho, K.W. Paik. "Oxidation Studies on a Cu-Base Leadframe Alloy Between 150 °C and 300 °C". *Scr. Mater.* 1998. 38(7): 1149–1154.
48. H. Zhan, J. Fang, L. Tang, H. Yang, et al. "Application of Near-Infrared Spectroscopy for the Rapid Quality Assessment of Radix *Paeoniae Rubra*". *Spectrochim. Acta, Part A*. 2017. 183: 75–83.
49. X. Yin, Y. Li, F. Ke, C. Lin, et al. "Evolution of the Raman Spectrum of Graphene Grown on Copper Upon Oxidation of the Substrate". *Nano Res.* 2014. 7(11): 1613–1622.
50. B. Purusottam-Reddy, K. Sivajee-Ganesh, K. Jayanth-Babu, O.M. Hussain, et al. "Microstructure and Supercapacitive Properties of RF-Sputtered Copper Oxide Thin Films: Influence of O₂/Ar Ratio". *Ionics*. 2015. 21(8): 2319–2328.
51. A.G. Christy, A. Lowe, V. Obieno-Alego, M. Stoll, et al. "Voltammetric and Raman Microspectroscopic Studies on Artificial Copper Pits Grown in Simulated Potable Water". *J. Appl. Electrochem.* 2004. 34(2): 225–233.
52. C. Baratto, R. Kumar, G. Faglia, K. Vojisavljevic, et al. "P-Type Copper Aluminum Oxide Thin Films for Gas-Sensing Applications". *Sens. Actuators B*. 2015. 209: 287–296.

Peer Reviewed Paper **openaccess**

Characterisation of oxide layers on technical copper based on visible hyperspectral imaging

Jan Stiedl,^a Georgette Azemtsop M.,^b Barbara Boldrini,^c Simon Green,^d Thomas Chassé^e and Karsten Rebner^{f,*}

^aUniversity of Tuebingen, Institute of Physical and Theoretical Chemistry, Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tuebingen, Germany; Reutlingen University, Process Analysis & Technology, Alteburgstrasse 150, 72762 Reutlingen, Germany; Robert Bosch GmbH, Automotive Electronics, Postfach 1342, 72703 Reutlingen, Germany. <https://orcid.org/0000-0001-5553-8631>

^bReutlingen University, Process Analysis & Technology, Alteburgstrasse 150, 72762 Reutlingen, Germany. <https://orcid.org/0000-0001-9558-6603>

^cReutlingen University, Process Analysis & Technology, Alteburgstrasse 150, 72762 Reutlingen, Germany. <https://orcid.org/0000-0003-1357-8453>

^dRobert Bosch GmbH, Automotive Electronics, Postfach 1342, 72703 Reutlingen, Germany

^eCenter for Light-Matter Interaction, Sensors & Analytics (LISA⁺), Auf der Morgenstelle 15, 72076 Tuebingen, Germany. <https://orcid.org/0000-0001-6442-8944>

^fReutlingen University, Process Analysis & Technology, Alteburgstrasse 150, 72762 Reutlingen, Germany. E-mail: karsten.rebner@reutlingen-university.de, <https://orcid.org/0000-0002-3577-2903>

The detection and characterisation of oxide layers on metallic copper samples plays an important role for power electronic modules in the automotive industry. However, since precise identification of oxide layers by visual inspection is difficult and time consuming due to inhomogeneous colour distribution, a reliable and efficient method for estimating their thickness is needed. In this study, hyperspectral imaging in the visible wavelength range (425–725 nm) is proposed as an in-line inspection method for analysing oxide layers in real-time during processing of copper components such as printed circuit boards in the automotive industry. For implementation in the production line a partial least square regression (PLSR) model was developed with a calibration set of $n=12$ with about 13,000 spectra per sample to determine the oxide layer thickness on top of the technical copper surfaces. The model shows a good prediction performance in the range of 0–30 nm compared to Auger electron spectroscopy depth profiles as a reference method. The root mean square error (RMSE) is 1.75 nm for calibration and 2.70 nm for full cross-validation. Applied to an external dataset of four new samples with about 13,000 spectra per sample the model provides an RMSE of 1.84 nm for prediction and demonstrates the robustness of the model during real-time processing. The results of this study prove the ability and usefulness of the proposed method to estimate the thickness of oxide layers on technical copper. Hence, the application of hyperspectral imaging for the industrial process control of electronic devices is very promising.

Keywords: hyperspectral imaging, pushbroom imaging, copper oxide, oxide layer thickness, multivariate analysis, partial least square regression, prediction, reflectance

CorrespondenceK. Rebner (karsten.rebner@reutlingen-university.de)

Received: 28 November 2018

Revised: 26 April 2019

Accepted: 26 April 2019

Publication: 18 June 2019

doi: 10.1255/jsi.2019.a10

ISSN: 2040-4565

Citation

J. Stiedl, G. Azemtsop M., B. Boldrini, S. Green, T. Chassé and K. Rebner, "Characterisation of oxide layers on technical copper based on visible hyperspectral imaging", *J. Spectral Imaging* 8, a10 (2019). <https://doi.org/10.1255/jsi.2019.a10>

© 2019 The Authors

This licence permits you to use, share, copy and redistribute the paper in any medium or any format provided that a full citation to the original paper in this journal is given, the use is not for commercial purposes and the paper is not changed in any way.



Introduction

An important trend in the current technological development within the electronics industry is miniaturisation, which has led to the creation of new field microelectromechanical systems.^{1,2} At present, many devices and objects produced have very small sizes, down to the nanometre level. The progress of microelectromechanical systems technology is essential for a considerable reduction of costs, adverse effects on the environment, and energy and material consumption.¹ Electronic circuit boards represent the main components of power semiconductor modules and their most important constituent material is copper, in particular in the form of copper lead frames.

The surface quality of copper substrates plays an important role in the reliability, quality and lifetime of the final product, i.e., the power electronic module. A clean substrate surface increases the effectiveness of attaching processes, including gluing, wire bonding and moulding;³ therefore, contaminants such as oxide layers on the substrate surface must be removed before the start of any of these processes.⁴ Surface cleanliness of electronic circuit boards extends the product lifetime by ensuring adequate adhesion and good electrical and thermal performance.⁵

The great advantages of copper, including its low bulk electrical resistivity and high resistance to electromigration and stress migration, determine its attractiveness for the electronics industry,⁶ and it has long been considered as a promising interconnection material in the fabrication of semiconductor devices. Thus, understanding the mechanism of copper oxidation is crucial to control the thickness, homogeneity and nature of the formed oxide layers.⁷ Since copper is susceptible to oxidation when exposed to oxidants such as oxygen or water at elevated temperatures, its degree of oxidation is believed to be affected by environmental conditions, temperature, exposure time and surface impurities;⁸ generally, the thickness of the oxide layers increases with the oxidation time and temperature.⁹ During the oxidation process, copper is oxidised first to copper (I) oxide (Cu_2O), also called cuprous oxide, and then to copper (II) oxide (CuO), known as cupric oxide.¹⁰

The formation and growth of copper oxide layers during the oxidation of metallic copper may be related to thin film interferences in the refracted visible light, resulting from the changes in the refractive index from air to thin oxide film and copper substrate.¹¹ Copper oxidation

can be investigated either by surface science or optical methods. Surface science methods include the use of techniques such as Auger electron spectroscopy (AES), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and secondary ion mass spectrometry (SIMS).^{12,13} Gaining information with these physical methods requires ultrahigh vacuum conditions, which makes difficult their application for the online and in-line characterisation of oxide layers. The optical properties of metal oxides have been extensively studied by several researchers using ultraviolet-visible-near infrared (UV-Vis-NIR) diffuse reflectance spectroscopy, Raman spectroscopy and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR).^{14,15} These techniques are more suited for application in manufacturing processes because of their ability to allow a relatively quick, simple and non-destructive analysis of the material; Whiteside *et al.* presented a detailed review of the techniques for the characterisation of metallic thin films.¹⁶

Diffuse reflectance spectroscopy has been used to estimate the oxide layer thicknesses of various metals including zinc,¹⁷ cobalt¹⁸ and chromium.¹⁹ Sanchez *et al.* performed UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy in the 200–700 nm range to study the nature of oxide films formed on copper surfaces and observed that the Vis-NIR absorbance of the copper oxides increased with its layer thickness, since the change in the reflectance is proportional to the thickness.²⁰ Dahrul *et al.* similarly reported the influence of the film thickness on the properties of the copper oxides; they recorded the VIS-NIR absorbance spectra of three copper oxide layers formed at different temperatures (350 °C, 450 °C and 550 °C), revealing that these layers had the most prominent absorption band in the visible region (at 470 nm) and, furthermore, that the one formed at 550 °C had the highest absorbance intensity, which was explained by the presence of more copper oxide crystals absorbing the photon energy.²¹ These results agree with those achieved by Shui *et al.* by using UV-Vis spectroscopy in the 200–800 nm range. The authors investigated the properties of copper oxide layers prepared by sonochemical synthesis and found that their optical properties were strongly affected by their morphology.¹⁰

According to Lenglet *et al.*, the absorption band of copper oxides in the range of 450–630 nm is mostly due to the copper and oxygen vacancies in the oxide crystal structure caused by the transformation of Cu_2O into

Cu_2O at temperatures below 300°C ,²² and this assertion agrees with the study of Machefert *et al.*²³

Despite the several studies focused on the characterisation of copper oxide films, the sample homogeneity remains a big challenge in the estimation of their thicknesses over the complete surface. The possibility to determine the copper oxide layer thickness via UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy has been demonstrated in a previous work.²⁴ However, different contamination sources may lead to an uncontrolled growth of the oxide layer; since an inspection technique such as UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy is typically carried out at a specific location on the substrate surface, the oxide film thickness estimation could significantly be affected by the heterogeneity of the substrate surface. Hence, a new procedure should be employed to overcome the problem of surface inhomogeneity of the oxide layer. From this viewpoint, this study focused on the locally resolved detection and quantification of copper oxide layers by means of hyperspectral imaging (HSI).

The following sections illustrate some of the various applications of pushbroom HSI systems in diffuse reflectance; it is worth emphasising that reflectance is the most employed mode of HSI.²⁵

The most common industrial branches in which HSI is applied are the food and pharmaceutical industries. HSI is commonly performed in the visible range to determine the freshness of meat,^{26,27} tomatoes²⁸ and fruits²⁹ in the food industry as well as the product quality and safety³⁰ in both of them.

Wollmann *et al.*³¹ focused on the use of HSI systems to predict the strength of mechanical components bonded on a substrate. Since the presence of thin solid films on a substrate may strongly influence the bonding process, some investigations on these films by HSI have been started.

Gruber *et al.*³² performed reflectance HSI in the Vis-NIR range (400–1000 nm) to characterise Al_2O_3 layers on stainless steel foils used for battery production. By combining this method with multivariate analysis (MVA), they could predict the thickness of the Al_2O_3 layers using four latent variables. The results of the partial least square regression (PLSR) model showed a RMSE of 2.43, indicating a reliable prediction power for the thin film thickness. The authors tried to extend the study by defining quality control parameters, such as uncoated area percentage and mean layer thickness, for a possible automated in-line application. HSI remains a challenging

technique due to the strong variations in the mean layer thickness of the samples. A similar work conducted by Ham *et al.* confirmed the ability of HSI to identify Al_2O_3 and SiO_2 thin films and quantify their thickness; they observed a positive correlation between the oxide layer thickness and the material absorbance.³³

Wollmann *et al.*³⁴ demonstrated the capability of HSI to determine the sheet resistance and conductivity of conductive thin films. They studied a transparent conductive oxide (indium tin oxide) film. Since high sheet resistance is characteristic of substrate defects (contaminations or cracks), which can be visualised on the distribution map derived from the HSI images, this technique allows the evaluation of the surface contamination of a substrate; a patent for this work was filed in 2015.

In the current study, we will extend the list of HSI applications in the detection and characterisation of oxide films on metal surfaces. To the best of our knowledge, this is the first work reporting the identification and quantification of copper oxide thin films by HSI.

Materials and methods

Sample preparation

In total, 16 copper sheets were provided by Wieland-Werke AG (Wieland K-14, $\text{Cu} \geq 99.95\%$, $P \approx 0.003\%$, $5.0 \times 3.0 \times 0.8$ cm). They were first ultrasonically cleaned at 50°C for 5 min with Vigon A 200 (Zestron) as cleaning medium and then rinsed with deionised water for 3 min. The copper sheets were oxidised at two different temperatures (150°C and 175°C) for ten different oxidation times. The oxidation temperature and times are used because they are used as standard parameters for transfer moulding.

Oxide layer thickness measurement

The thicknesses of the oxide layers were determined by depth profiling using AES, details were reported elsewhere.²⁴ Twelve of the sixteen samples were used for the PLSR calibration and the remaining four for validating the PLS model.

Hyperspectral image collection and processing

Vis hyperspectral imaging system

A hyperspectral pushbroom imaging system covering the spectral range of 425–725 nm, with a spectral resolution

of 8 nm, was used to acquire the hyperspectral images of copper samples in the reflectance mode. The system consists of a 12-bit 640 × 480 pixels charged-coupled device camera (PixelFly PCO VGA; PCO AG, Kelheim, Germany) and a spectrograph equipped with an optical slit of 50 μm (ImSpector V8 ½, specim; Spectral Imaging Ltd, Oulu, Finland) and an 8.5-mm lens (1:1.5 television lens; Cosmicar, Japan). Additional components included a conveyor belt (Umbio), a computer equipped with the CamWare V3.06 software (PCO imaging, Kelheim, Germany) for data acquisition, and a 50-W tungsten halogen light source (Radium Lampenwerk GmbH, Germany) oriented at 45° with respect to the horizontal plane.

The Red–Green–Blue (RGB) images were acquired using a Canon PowerShot G12 digital camera, with the following parameters: shutter speed: 1/60 s, ISO-320, f/3.5. For multivariate analysis of the images, they were converted to single-wavelength-based RGB images (red: 650 nm, green: 500 nm, blue: 450 nm).

Image acquisition and calibration

The hyperspectral images were recorded in reflectance mode using a camera exposure time of 12 ms. The conveyor belt speed was set to 2.75 mm s⁻¹ and the distance between the optical instrument and the sample was about 26 cm. The raw images acquired by the HSI system were corrected with white reference image I_{white} and dark image I_{dark} ²⁵ into reflectance units.

Image processing and MVA

The whole data analysis and image processing were performed using the Evince Prediktera 2.7.9 software (UmBio AB, Umeå, Sweden). To remove the background of the samples and bad pixels, a principal component analysis (PCA) with two components, explaining 97.02 %, was used.

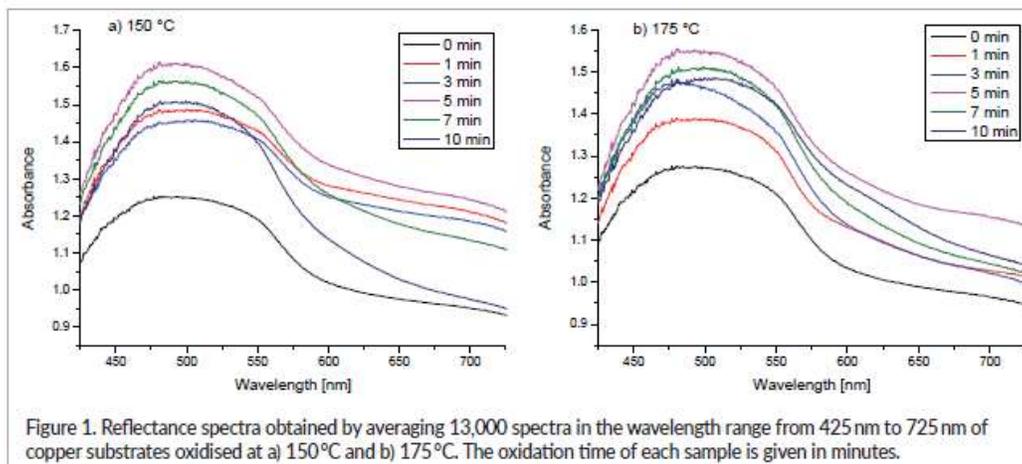
In this study, a PLSR calibration model was built for a data set of 12 samples ($n = 12$) and validated with the leave-one-out cross-validation technique, used as full cross-validation method.²⁶ An external validation was further performed to evaluate the performance of the developed calibration model on the samples of the prediction set. The partitioning of the samples into calibration and validation set as well as the corresponding oxide layer thickness are shown in Table 1. Unfortunately, there was a detector error while measuring two samples (2 min and 8 min at 175 °C) which led to some pixel failures; these were excluded for analysis.

In order to decrease the effects of random noise, spectral preprocessing algorithms such as Savitzky–Golay smoothing with 23 points and baseline correction were used. These algorithms reduce unessential effects on the data extracted from the hyperspectral images and, thus, improve the robustness and predictive ability of the model.

The performances of the calibration and prediction models were evaluated based on the coefficients of determination (R^2) and the RMSEs, respectively designated as R_c^2 and RMSEC for the calibrating process, R_p^2

Table 1. Determined thicknesses for oxide layers, formed with different oxidation times at 150 °C and 175 °C, using the PLS model.²⁴

Oxidation time (min)	Oxidation temperature: 150 °C Oxide layer thickness (nm)	Oxidation temperature: 175 °C Oxide layer thickness (nm)	Used for
0	1.8	1.8	Calibration
1	3.5	3.1	Calibration
2	5.4	5.4	Validation
3	7.4	7.9	Calibration
4	9.4	10.6	Validation
5	11.5	13.3	Calibration
6	13.5	16.1	Validation
7	15.5	18.8	Calibration
8	17.5	21.6	Validation
10	21.4	27.1	Calibration



and RMSECV for the cross-validation process, and R^2 and RMSEP for the prediction process. Generally, an optimal model should provide high values of R^2 , R_V^2 and R_P^2 and low values of RMSEC, RMSECV and RMSEP;^{26,27} however, the prediction accuracy of a model is evaluated based on the (small) difference between RMSEC and RMSEP.²⁸

Results and discussion

Spectral features of copper oxides

Figure 1 shows the absorption spectra averaged over all the 12 samples for the calibration set, calculated for the various oxidation times and temperatures. A copper substrate spectrum is composed of overlapped spectra of metallic copper and copper oxides. Therefore, the spectral signatures of the samples contain useful information correlated with the score images (Figure 2); in other words, at a specific wavelength, a sample with low absorbance (high reflectance) has a high proportion of blue in the score image, while one with high absorbance (low reflectance) shows a higher proportion of red.

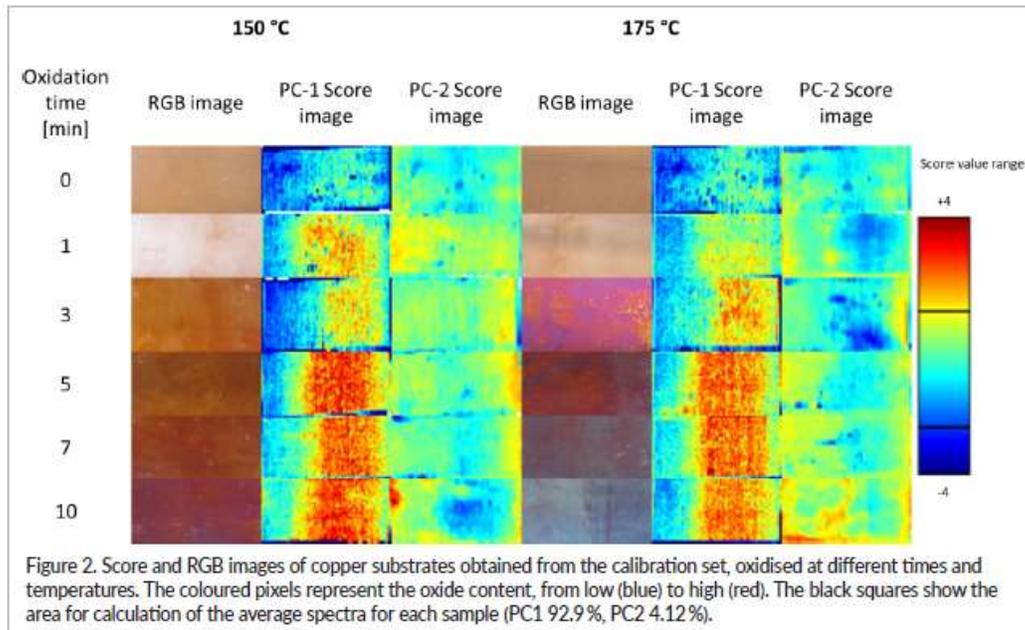
The difference observed in the absorbance could be attributed to the different oxide layer thicknesses of each sample. Copper is known as a shiny material with high reflectance in the visible wavelength range and absorbance of the red light. However, the formation of oxide layers on its surface increases the refractive index and

reduces the extinction coefficient, diminishing the reflectance and thus increasing the absorption capability of the material. Hence, the broad band in the range from 406 nm to around 550 nm is associated with the strong absorption of Cu_2O and, as the wavelength increases, the refractive index and the extinction coefficient decrease, enhancing the absorption in this spectral region.²⁹

The comparison between the averaged spectra obtained by the HSI system and classical spectroscopy from the previous work²⁴ revealed some differences in the wavelength range around 450 nm, which was due to the limited spectral range of the pushbroom imager working at the lower limit at this point. In addition, the set-up was different due to the use of an integrating sphere.

Figure 1 shows the effect of oxidation time and temperature on the spectra of the copper samples with an increase of the absorbance. The oxidation time increased considerably the absorbance of the copper substrates in the range of about 406–550 nm, while only a slight increase was observed when varying the oxidation temperature. Thus, the absorbance of copper increases with the oxidation time and temperature (Figure 1), as reported in the literature.²⁹

Figure 2 shows the score and the classical RGB images of each sample of the calibration set. Apparently, no visible symptoms of oxidation stress can be observed in the RGB images. Since the PLSR model based on the RGB images was not satisfactory, the one based on the



Vis spectra was built up. Clear differences between the samples were observed according to the oxidation time and temperature.

Development of a calibration model

The PLSR model for estimating the oxide layer thickness was established using the mean spectra of each of the 12 copper substrates from the highlighted areas shown in Figure 2, which were considered as the **X**-matrix, while the **Y**-matrix was designed from the oxide layer thickness values obtained by using the approach described in the previous work using AES depth profiling.²⁴ The optimal number of latent variables (LV) is determined by the lowest RMSECV and highest R^2 .⁴⁰ In this study, the optimal PLSR model was obtained using four LVs. Figure 3 shows the correlation between the reference values and those calculated from the HSI spectral information, and a linear fit can be observed between the two sets of values.

In Figure 3, the sample points are very close to the linear fit, indicating a very good model fitting. The calibration and cross-validation processes provided, respectively, $R_C^2 = 0.99$ with RMSEC = 1.75 nm and $R_{CV}^2 = 0.90$ with RMSECV = 2.70 nm, implying a good performance

of the model. By using four LVs, the variance explained by the model for the **X**- and **Y**-variables was 98% and 90%, respectively, indicating that four PLS components are sufficient to describe most of the variance in the data according to the spectral information. The R_{CV}^2 value of 0.90 proves the good predictive power of the applied model. In addition, the relative error of the calibration model, calculated by means of the highest predicted oxide layer thickness value (30.3 nm) and the RMSECV, was about 8%, and such a small percentage of deviation further confirms the good performance of the model. According to the cross-validation results, it can be stated that the PLSR model was suitable for estimating the thickness of the copper oxide layers. The first four PLS weights of the regression model, which describe the copper oxide content in the spectral range of 425–725 nm, are shown in Figure 4 as follows: the fourth vector has the highest number of sensitive wavelength ranges and, similarly to the mean absorbance spectra (Figure 1), describes the main information at approximately 508 nm because the regression coefficient in the PLS model is the highest at this wavelength. This indicates that four LVs are sufficient for a reliable extraction of the relevant information for estimating the thickness of copper oxide layers.

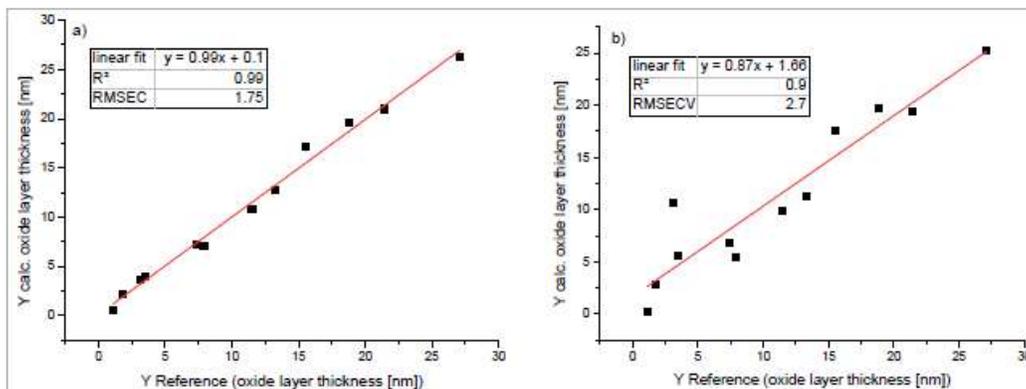


Figure 3. Partial least square regression (PLSR) plots between reference and measured oxide layer thicknesses for the visible spectra obtained from a) the calibration set ($n=12$) using four PLSR components and b) the results of the full cross-validation. RMSEC and RMSECV are the root mean square errors of the calibration and cross-validation processes, respectively, and also the determination coefficients (R^2) are shown.

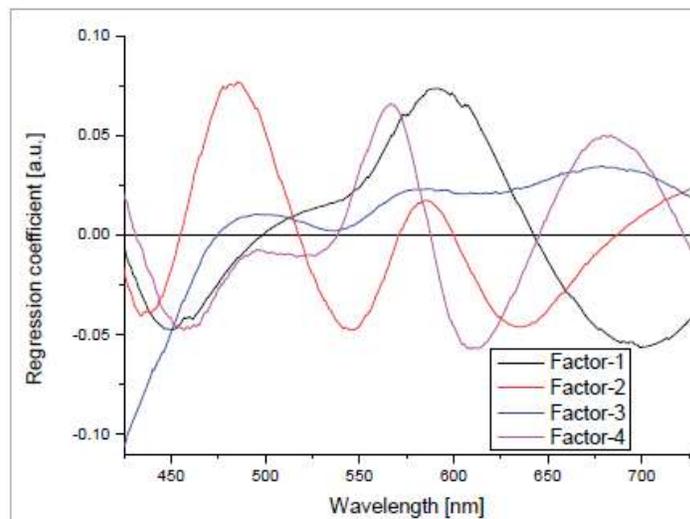
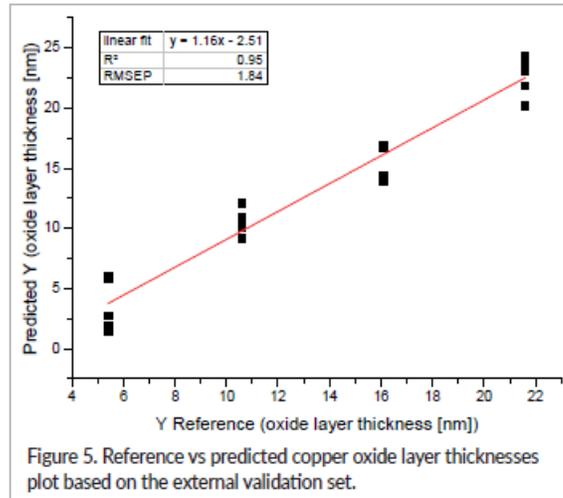


Figure 4. Regression coefficient plot obtained from the PLS model built on the calibration set for the prediction of the copper oxide layer thickness.

Prediction based on PLSR

To assess the predictive ability of the PLSR model built on the calibration set, a prediction set containing four samples oxidised at 175 °C for 2, 4, 6 and 8 min was used for an external validation. The results indicated that the PLSR model was very effective in predicting the oxide layer thickness, with $R^2_{CV} = 0.90$ and $RMSECV = 2.70$ nm.

Using this model for predicting the same attribute for the samples of the validation set achieved a powerful predictive ability, with $R^2_p = 0.95$ and $RMSEP = 1.84$ nm. Figure 5 shows the correlation between the reference values and those predicted based on the PLSR. To achieve a better statement of the complete surface, we divided the surface into five equal-sized areas. The linear fit indicates

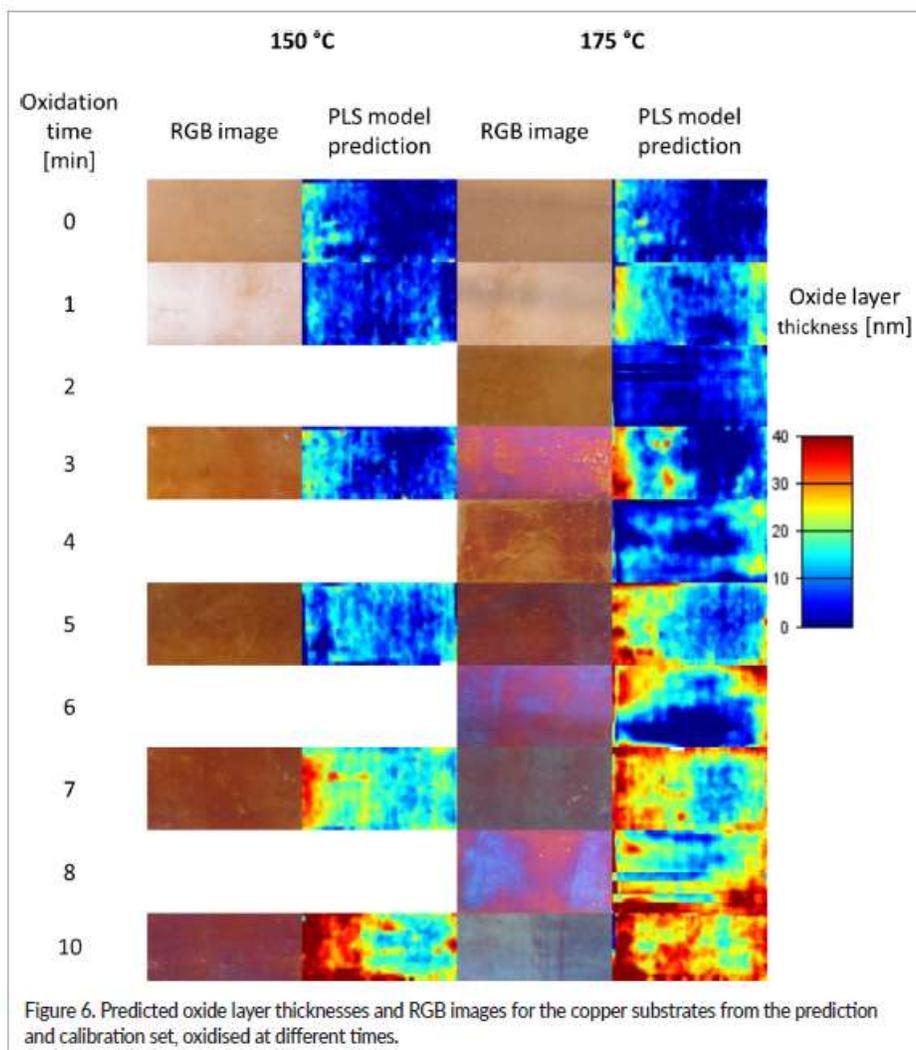


that the testing values are almost equal to the reference ones. The closer the sample point to the diagonal line, the better the model. The small error rates and high square correlation coefficients confirm that the model attained accurate predictions.

To get a more visual impression of the inhomogeneity of the oxide layer thickness, the thickness for every pixel from the prediction and calibration sets was predicted and plotted in Figure 6. The difference in the layer thickness within one sample increases with oxidation time. This is due to some areas on the surface where the oxidation is not too strong.

The interpretation of the predicted false-colour images of all sets shown in Figure 6 indicates an inhomogeneous thickness of the oxide layers. The thicker the oxide layer, the less inhomogeneous the visual impression. For more tangible data, the high variance can be explained with R_c^2 , R_{CV}^2 , R_p^2 , RMSEC, RMSECV and RMSEP. The high regression coefficients and low absolute errors prove the robustness of the calibration and prediction models. The prediction accuracy of a model is evaluated based on the difference between RMSEC and RMSEP: the smaller this difference, the more accurate the model.⁴¹ In this study, the absolute difference between RMSEC and RMSEP was small (0.09 nm), demonstrating the robustness and accuracy of the developed models. The obtained results prove the ability and reliability of hyperspectral push-

broom imaging systems for estimating the thickness of copper oxide layers on metallic copper substrates. All in all, the results show that the application can be used to determine the oxide layer thickness on technical copper surfaces. Before installing the measurement equipment at the production line, there should be a more detailed experiment plan with real samples. Due to the measurement set-up, the roughness of the surface directly influences the reflectance of light on the surface. By having real samples with a very large inhomogeneous roughness, the power of the model could be affected. In order to avoid deterioration of the predictive power of the model, a new sample set is needed. The given sample set in this study was chosen because of the wide range of oxide layer thicknesses. If a smaller range of thicknesses is representative of production samples, the model should be adapted to this particular range. For example, there are some sources in the literature, which found a critical oxide layer thickness for adhesion of mould compounds that could be set as a scope for production.⁴²⁻⁴⁶ By implementing the HSI system to a production line, this parameter could be tracked for all parts. In the end the use of a HSI system leads to an extreme reduction of time. Each measurement of an oxidised sample with the AES depth profiling system needs approximately four hours of work. In contrast to that, a HSI measurement needs around a few seconds.



Conclusions

Copper substrates are used in the fabrication of numerous electronic devices due to the great advantages offered compared to other metals. The chemical composition and physical structure of copper substrates influence the process control and the characteristics of the final electronic products. The aim of this study was to demonstrate the capability of the HSI technique in monitoring copper-based materials and provide spectral information

about their chemical composition. In particular, this study reports for the first time the use of HSI to predict the thickness of the copper oxide layers formed on metallic copper materials.

The results demonstrated that HSI combined with PLSR provides a tool for rapid and non-destructive oxide film analysis, which accurately predicted the oxide layer thickness of test copper sheets. In the visible range (425–725 nm), the PLSR model with four PLS components

provided, for the cross-validation process, a determination coefficient of 0.90 and a RMSE of 2.70 nm. The external prediction based on the PLSR model also exhibited a good performance, with a determination of 0.95 and a RMSE of 1.84 nm.

The performance of this technique in terms of prediction accuracy was compared to that of conventional spectroscopy. The low absolute difference (0.86 nm) observed between the validation and prediction errors confirmed the robustness and good quality prediction of the proposed HSI technique, although a better prediction of quality attributes would require a larger sample size.

The rapid and accurate measurement of copper oxide layer thickness is important for reducing the waste rate and manufacturing costs of electronic devices and consequently increasing the final product quality. In this viewpoint, the use of pushbroom HSI system represents a rapid and non-destructive method, suitable for applications in the industrial field for the quality control of final electronic products and the identification of defects and highly oxidised copper substrates. However, the challenge represented by irregular oxide film growth must be overcome to enable a better understanding of the impact of the oxide layer thickness on processes such as gluing and bonding and, hence, on the process control.

References

1. A. Ghosh and B. Corves, *Introduction to Micromechanisms and Microactuators*, Springer India, New Delhi, India (2015).
2. K. Hromadka, J. Stulik, J. Reboun and A. Hamacek, "DBC technology for low cost power electronic substrate manufacturing", *Procedia Eng.* **69**, 1180–1183 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.pro-eng.2014.03.107>
3. J.M. Nowful, S.C. Lok and S.-W. Ricky Lee, "Effects of plasma cleaning on the reliability of wire bonding", in *Proc. Int. Symp. Electron. Mater. Packag., 3rd*, Jeju Island, South Korea, pp. 39–43 (2001). <https://doi.org/10.1109/EMAP.2001.983955>
4. Y. Long, F. Dencker, A. Isaak, J. Hermsdorf, M. Wurz and J. Twiefel, "Self-cleaning mechanisms in ultrasonic bonding of Al wire", *J. Mater. Process. Technol.* **258**, 58–66 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.jmat-protec.2018.03.016>
5. G.D. Davis, "Contamination of surfaces: Origin, detection and effect on adhesion", *Surf. Interface Anal.* **20**(5), 368–372 (1993). <https://doi.org/10.1002/sia.740200507>
6. J.J. Kim and S.-K. Kim, "Optimized surface pretreatments for copper electroplating", *Appl. Surf. Sci.* **183**(3–4), 311–318 (2001). [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(01\)00585-2](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(01)00585-2)
7. Y. S. Gong, C. Lee and C.K. Yang, "Atomic force microscopy and Raman spectroscopy studies on the oxidation of Cu thin films", *J. Appl. Phys.* **77**(10), 5422–5425 (1995). <https://doi.org/10.1063/1.359234>
8. C.T. Chong, A. Leslie, L.T. Beng and C. Lee, "Investigation on the effect of copper leadframe oxidation on package delamination", in *IEEE Electron. Compon. Technol. Conf., 45th*, Las Vegas, NV, USA, pp. 463–469 (1995). <https://doi.org/10.1109/ECTC.1995.515322>
9. S.K. Lahiri, N.K. Waalib Singh, K.W. Heng, L. Ang and L.C. Hog, "Kinetics of oxidation of copper alloy leadframes", *Microelectronics J.* **29**(6), 335–341 (1998). [https://doi.org/10.1016/S0026-2692\(97\)00052-9](https://doi.org/10.1016/S0026-2692(97)00052-9)
10. A. Shui, W. Zhu, L. Xu, D. Qin and Y. Wang, "Green sonochemical synthesis of cupric and cuprous oxides nanoparticles and their optical properties", *Ceram. Int.* **39**(8), 8715–8722 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.04.055>
11. H.A. Macleod, *Thin Film Optical Filters*. CRC Press, Boca Raton, FL, USA (2010).
12. M. Langlet, K. Kartouni and D. Delahaye, "Characterization of copper oxidation by linear potential sweep voltammetry and UV-visible-NIR diffuse reflectance spectroscopy", *J. Appl. Electrochem.* **21**(8), 697–702 (1991). <https://doi.org/10.1007/BF01034048>
13. M.J. Graham, "Recent advances in oxide film characterization", *Pure Appl. Chem.* **64**(11), 1641–1645 (1992). <https://doi.org/10.1351/pac199264111641>
14. B. Balasubramanian, B.R. Mehta, D. Avasthi, F. Singh, A.K. Arora, M. Rajalakshmi, G. Raghavan, A. Tyagi and S.M. Shivaprasad, "Modifying the nanocrystalline characteristics—Structure, size, and surface states of copper oxide thin films by high-energy heavy-ion irradiation", *J. Appl. Phys.* **92**(6), 3304–3310 (2002). <https://doi.org/10.1063/1.1499752>

15. O. Messaoudi, H. Makhlof, A. Souissi, I.B. Assaker, M. Karyaoui, A. Bardaoui, M. Oueslati and R. Chtourou, "Correlation between optical and structural properties of copper oxide electro-deposited on ITO glass", *J. Alloys Compd.* **611**(25), 142–148 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.05.055>
16. P.J. Whiteside, J.A. Chininis and H.K. Hunt, "Techniques and challenges for characterizing metal thin films with applications in photonics", *Coatings* **6**(3), 35 (2016). <https://doi.org/10.3390/coatings6030035>
17. B. Lefez and M. Lenglet, "Photoluminescence of thin oxide layers on metallic substrates (Cu₂O/Cu and ZnO/Zn)", *Chem. Phys. Lett.* **179**(3), 223–226 (1991). [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(91\)87027-9](https://doi.org/10.1016/0009-2614(91)87027-9)
18. D. Gallant, M. Pezolet and S. Simard, "Optical and physical properties of cobalt oxide films electro-generated in bicarbonate aqueous media", *J. Phys. Chem. B* **110**(13), 6871–6880 (2006). <https://doi.org/10.1021/jp056689h>
19. G.C. Allen and G.A. Swallow, "Reflectance spectroscopy of oxide films. II. Oxide layers on chromium metal", *Oxid. Met.* **17**(1–2), 157–176 (1982). <https://doi.org/10.1007/BF00606198>
20. S.R. de Sanchez, L.E. Berlouis and D.J. Schiffrin, "Difference reflectance spectroscopy of anodic films on copper and copper base alloys", *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **307**(1–2), 73–86 (1991). [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(91\)85540-6](https://doi.org/10.1016/0022-0728(91)85540-6)
21. M. Dahrul and H. Alatas, "Preparation and optical properties study of CuO thin film as applied solar cell on LAPAN-IPB satellite", *Procedia Environ. Sci.* **33**, 661–667 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2016.03.121>
22. B. Lefez, K. Kartouni, M. Lenglet, D. Rönnow and C.G. Ribbing, "Application of reflectance spectrophotometry to the study of copper (I) oxides (Cu₂O and Cu₂O₂) on metallic substrate", *Surf. Interface Anal.* **22**(1–12), 451–455 (1994). <https://doi.org/10.1002/sia.740220196>
23. J.M. Machefert, A. D'Huysser, M. Lenglet, J. Lopitiaux and D. Delahaye, "Initial stage of copper thermal oxidation studied by UV-vis-NIR reflectance spectroscopy, XPS and X-ray diffraction", *Mater. Res. Bull.* **23**(10), 1379–1388 (1988). [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(88\)90262-0](https://doi.org/10.1016/0025-5408(88)90262-0)
24. J. Stiedl, S. Green, T. Chassé and K. Rebner, "Characterization of oxide layers on technical copper material using ultraviolet visible (UV-Vis) spectroscopy as a rapid on-line analysis tool", *Appl. Spectrosc.* **73**(1), 59–66 (2018). <https://doi.org/10.1177/0003702818797959>
25. A.A. Gowen, C.P. O'Donnell, M. Taghizadeh, P.J. Cullen, J.M. Frias and G. Downey, "Hyperspectral imaging combined with principal component analysis for bruise damage detection on white mushrooms (*Agaricus bisporus*)", *J. Chemometr.* **22**(3–4), 259–267 (2008). <https://doi.org/10.1002/cem.1127>
26. Y. Peng and W. Wang, "Prediction of pork meat total viable bacteria count using hyperspectral imaging system and support vector machines", in *Food Processing Automation Conference Proceedings*, Providence, RI, USA (2008). <https://doi.org/10.13031/2013.24558>
27. Z. Xiong, D.-W. Sun, Q. Dai, Z. Han, X.-A. Zeng and L. Wang, "Application of visible hyperspectral imaging for prediction of springiness of fresh chicken meat", *Food Anal. Methods* **8**(2), 380–391 (2015). <https://doi.org/10.1007/s12161-014-9853-3>
28. G. Polder, G. van der Heijden and I.T. Young, "Spectral image analysis for measuring ripeness of tomatoes", *Trans. ASAE* **45**(4), 1155–1161 (2002). <https://doi.org/10.13031/2013.9924>
29. B. Park, K.C. Lawrence, W.R. Windham and D.P. Smith, "Performance of hyperspectral imaging system for poultry surface fecal contaminant detection", *J. Food Eng.* **75**(3), 340–348 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.03.060>
30. G. Lu and B. Fei, "Medical hyperspectral imaging: a review", *J. Biomed. Opt.* **19**(1), 010901 (2014). <https://doi.org/10.1117/1.JBO.19.1.010901>
31. F. Gruber and P. Wollmann (inventor), Fraunhofer Gesellschaft zur Förderung der Angewandten Forschung (assignee), *Anordnung zur Bestimmung der erreichbaren Haftfestigkeit vor Ausbildung einer stoffschlüssigen Verbindung an einer Oberfläche eines Fügepartners*. Deutschland Patent DE102015217091A1 (7/9/2015).
32. F. Gruber, P. Wollmann, B. Schumm, W. Gählert and S. Kaskel, "Quality control of slot-die coated aluminum oxide layers for battery applications using hyperspectral imaging", *J. Imaging* **2**, 12 (2016). <https://doi.org/10.3390/jimaging2020012>

33. S.H. Ham, M. Ferie, C. Carteret, G. Fricout, J. Angulo and F. Capon, "Hyperspectral imaging as an analytical tool for thin single and multi-layer oxides characterization: A laboratory study", in *Workshop on Hyperspectral Image and Signal Processing: Evolution in Remote Sensing*, 8th, Los Angeles, CA, USA (2016). <https://doi.org/10.1109/WHISPERS.2016.8071737>
34. P. Wollmann, W. Gähler and E. Weissenborn (inventor), Fraunhofer Gesellschaft zur Förderung der Angewandten Forschung (assignee), *Arrangement for Spatially Resolved Determination of the Specific Electrical Resistance and/or the Specific Electrical Conductivity of Samples*. USA Patent US20180045758A1 (15/2/2018).
35. G. Bonifazi and S. Serranti, "Hyperspectral imaging based techniques in fluff characterization", *Proc. SPIE* **6377**, 63770O (2006). <https://doi.org/10.1117/12.684661>
36. H. Zhu, B. Chu, Y. Fan, X. Tao, W. Yin and Y. He, "Hyperspectral imaging for predicting the internal quality of kiwifruits based on variable selection algorithms and chemometric models", *Scientific Reports* **7**, 7845 (2017). <https://doi.org/10.1038/s41598-017-08509-6>
37. M. Zhao, C. Esquerre, G. Downey and C.P. O'Donnell, "Process analytical technologies for fat and moisture determination in ground beef - a comparison of guided microwave spectroscopy and near infrared hyperspectral imaging", *Food Control* **73(B)**, 1082–1094 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2016.10.023>
38. J. Sun, B. Ma, J. Dong, R. Zhu, R. Zhang and W. Jiang, "Detection of internal qualities of hami melons using hyperspectral imaging technology based on variable selection algorithms", *J. Food Process Eng.* **40**, 3 (2017). <https://doi.org/10.1111/jfpe.12496>
39. B. Karlsson, C.G. Ribbing, A. Roos, E. Valkonen and T. Karlsson, "Optical properties of some metal oxides in solar absorbers", *Phys. Scr.* **25(6A)**, 826–831 (1982). <https://doi.org/10.1088/0031-8949/25/6A/044>
40. A. Baiano, C. Terracone, G. Peri and R. Romaniello, "Application of hyperspectral imaging for prediction of physico-chemical and sensory characteristics of table grapes", *Comput. Electron. Agr.* **87**, 142–151 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.compag.2012.06.002>
41. G. Ahuja, S. Jaiswal and R.N. Chubbar, "Starch biosynthesis in relation to resistant starch" in *Resistant Starch - Sources, Applications and Health Benefits*, Ed by Y.-C. Shi and C. C. Maningat. John Wiley & Sons, UK, pp. 2–8 (2013).
42. S.-J. Cho, K.-W. Paik and Y.-G. Kim, "The effect of the oxidation of Cu-base leadframe on the interface adhesion between Cu metal and epoxy molding compound", in *IEEE Trans. Compon., Packag., Manuf. Technol., Part B*. **20(2)**, 167–175 (1997). <https://doi.org/10.1109/96.575569>
43. B.H. Moon, H.Y. Yoo and K. Sawada, "Optimal oxidation control for enhancement of copper lead frame-EMC adhesion in packaging process", in *IEEE Electron. Compon. Technol. Conf.*, Seattle, WA, USA (1998). <https://doi.org/10.1109/ECTC.1998.678861>
44. G.R. Berriche, S.C. Vahey and B.A. Gillet, "Effect of oxidation on mold compound-copper leadframe adhesion", in *Proc. - Int. Symp. Adv. Packag. Mater.*, Braselton, GA, USA (1999). <https://doi.org/10.1109/ISAPM.1999.757291>
45. T.-G. Kang, I.-S. Park, J.-H. Kim and K.-S. Choi, "Characterization of oxidized copper leadframes and copper epoxy molding compound interface adhesion in plastic package", in *Proc. - Int. Conf. Adhes. Joining Coat. Technol. Electron. Manuf.*, Binghamton, NY, USA (2002). <https://doi.org/10.1109/ADHES.1998.742011>
46. R. Berriche, R. Lowry and M.I. Rosenfield, "An oxidation study of Cu leadframes", in *Proc. - Int. Symp. Adv. Packag. Mater.*, Braselton, GA, USA (1999). <https://doi.org/10.1109/ISAPM.1999.757326>



Full length article

Auger electron spectroscopy and UV–Vis spectroscopy in combination with multivariate curve resolution analysis to determine the Cu₂O/CuO ratios in oxide layers on technical copper surfaces



Jan Stiedl^{a,b,c}, Simon Green^c, Thomas Chasse^{a,d}, Karsten Rebner^{b,*}

^a University of Tuebingen, Institute of Physical and Theoretical Chemistry, Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tuebingen, Germany

^b Reutlingen University, Process Analysis & Technology, Alteburgstrasse 150, 72762 Reutlingen, Germany

^c Robert Bosch GmbH, Automotive Electronics, Postfach 1342, 72703 Reutlingen, Germany

^d Center for Light-Matter Interaction, Sensors & Analytics (LISA+), Auf der Morgenstelle 15, 72076 Tuebingen, Germany

ARTICLE INFO

Keywords:
Oxide layer
Copper
UV–vis spectroscopy
Multivariate
Auger electron spectroscopy

ABSTRACT

We report an investigation into the distribution of copper oxidation states in oxide films formed on the surfaces of technical copper. The oxide films were grown by thermal annealing at ambient conditions and studied using Auger depth profiling and UV–Vis spectroscopy. Both Auger and UV–Vis data were evaluated applying multivariate curve resolution (MCR). Both experimental techniques revealed that the growth of Cu₂O dominates the initial ca. 40 nm of oxide films grown at 175 °C, while further oxide growth is dominated by CuO formation. The largely coincident results from both experimental approaches demonstrates the huge benefit of the application of UV–Vis spectroscopy in combination with MCR analysis, which provides access to information on chemical state distributions without the need for destructive sample analysis. Both approaches are discussed in detail.

1. Introduction

Since the strategy used for packaging power modules in the automotive industry changed from the use of aluminum boxes to a direct packaging approach using molded epoxides, the surface of the lead frame, which is mostly based on copper, has become the focus of research. The reliability of electronic control units is directly dependent on the adhesion of the mold compound to the copper surface. In recent years, several studies have been conducted on the influence of copper surface oxide layers on this adhesion [1–5]. In addition, the oxidation of copper has been the focus of extensive research. Consequently, studies on the formation and thickness of native oxide layers [6] [7,8], the kinetics of oxidation at different temperature ranges from 25 to 350 °C [9–12] and up to 1200 °C [13–18] have been conducted. In many of these studies, the influence of oxides on adhesion of packaging material for electronic control units was investigated [1,19–21]. In addition, copper and its oxides are also in the focus for solar cell applications [16,22,23]. In all of these applications, the relative content of the copper oxides is of essential importance because with a change in the respective contents, the optical, chemical and mechanical properties are different.

The standard measurement techniques used for the determination of

oxide layer thicknesses are ultra-high vacuum (UHV) techniques such as X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Auger electron spectroscopy (AES) and time-of-flight secondary-ion mass spectrometry (TOF-SIMS). However, the highly specialized and bulky equipment required for these measurement techniques prevents them from being used in the manufacturing area. Consequently, extensive research has been performed with the aim of finding an alternative measurement system based on optical or electrochemical methods such as interferometry, sequential electrochemical reduction analysis, and infrared reflection techniques [24–28]. UV–Vis reflectance spectroscopy has been used extensively for the characterization, identification, and quantitative analysis of copper oxide film thicknesses.

As well as information on the thickness of the oxide itself, most UHV measurement techniques also generate information about the ratio of the copper oxides Cu₂O and CuO in the layer [22,29–34]. This data is difficult to obtain by non-UHV techniques due to the lower sensitivity of the equipment [35–38]. There are several reports in the literature on the use of UV–Vis measurements to investigate different oxides [35–37,39]. However, UV–Vis spectroscopy is not a well-established method for measuring oxide ratios because the spectra are very complex, presenting numerous overlapping and broad bands. Thus, interpretation of the spectra is not an easy task, necessitating an alternative

* Corresponding author.

E-mail address: karsten.rebner@reutlingen-university.de (K. Rebner).

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.028>

Received 18 January 2019; Received in revised form 9 April 2019; Accepted 3 May 2019

Available online 04 May 2019

0169-4332/ © 2019 Published by Elsevier B.V.

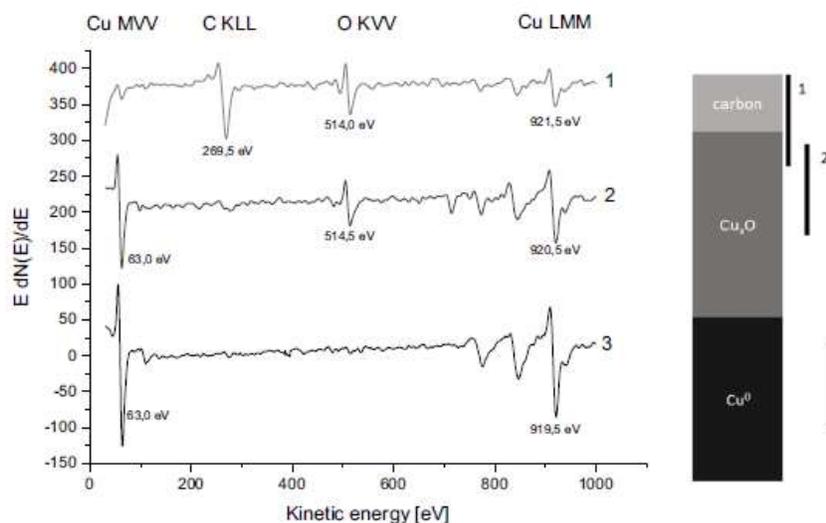


Fig. 1. Derivative AES survey spectra from a representative oxidized copper sample (10 min). As-received sample surface (1), surface after removal of carbonaceous contamination (2), and bulk copper after oxide film removal (3).

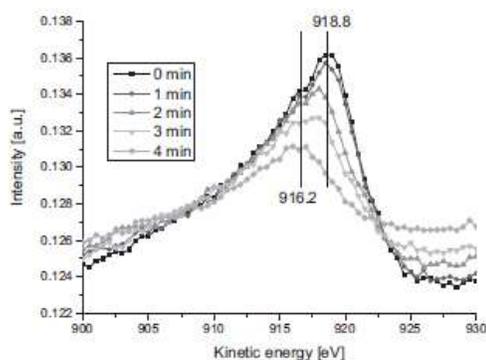


Fig. 2. Cu LMM spectra of an AES depth profile of a 3-min-oxidized copper sample. There are shown five exemplary steps.

approach. To address this issue, a multivariate data evaluation for interpreting the data in real time is needed.

Often, principle component analysis (PCA), is used to explain the maximum variance in data sets. The general purpose of PCA is to emphasize this variance via sequential calculations. The calculation is based not on chemical or physical properties but on the data itself. The model obtained must be interpreted if it can be explained in this context or if there is no true chemical information in the spectra.

MCR is a powerful tool for analyzing multicomponent systems using a bilinear model of pure component contributions. Thus, MCR can be used to elucidate the influence of different pure spectra on their combined spectrum. Originally, MCR was developed for in-line monitoring of wet chemical reactions [40–42]. However, it has been applied in the study of copper [43–45] and its oxides [46].

In the literature, the use of MCR to analyze UV–Vis spectra is well reported [47,48]. However, the use of MCR with photoemission spectroscopy is not widely known, but there are several researchers working on this field [49–51].

In this study, the ratio of Cu_2O to CuO in thermally produced oxide layers on copper surfaces are investigated by AES depth profiles and UV–Vis spectroscopy. The data analysis used to derive the $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ ratio is performed using MCR in combination with reference spectra for metallic copper, Cu_2O , and CuO . Once the oxide layer thickness is known, the total amounts of the oxides present can be calculated and interrelated.

In order to crosscheck the results of the MCR calculations, the change of the optical band gap is studied. By creating a Tauc plots [52] for all the UV–Vis measurements separately, the optical band gap can be determined for every investigated sample and the reference compounds Cu_2O and CuO . In this manner, the changes of the relative contents of the copper oxides can be traced. The Tauc plots are generated according to the literature. [53–55] The derivation of optical band gaps from Tauc plots is often used in literature even with copper substrates [56–59].

2. Materials and experimental procedures

2.1. Sample preparation

Oxygen-free extra low phosphorus Cu (Cu-PHC) samples (Wieland-Werke AG; Wieland-K14; Cu \geq 99.95%; P = 0.003%) with dimensions of 21 mm \times 49 mm \times 3 mm were used. The samples were cleaned with Zestron Vigon A 200 for 6 min, rinsed twice with deionized water for 2 min, and dried under N_2 gas. The oxidation was performed on a heating plate (H-22, Gerhardt, Bonn) at 175 $^\circ\text{C}$ for 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12 or 15 min in air under atmospheric pressure under a fume hood. The temperature was monitored with a temperature probe (Testo 735 type 18). These parameters are representative of those typically used during device fabrication processes.

2.2. Surface treatments

The surfaces of the samples were mechanically prepared with a milling cutter (Mapal DMG-DMC650V) equipped with a HSK63 spindle. The milling head had a diameter of 100 mm and 14 blades. The cutting speed was set to 1000 m/min at a feed rate of 4660 mm/min.

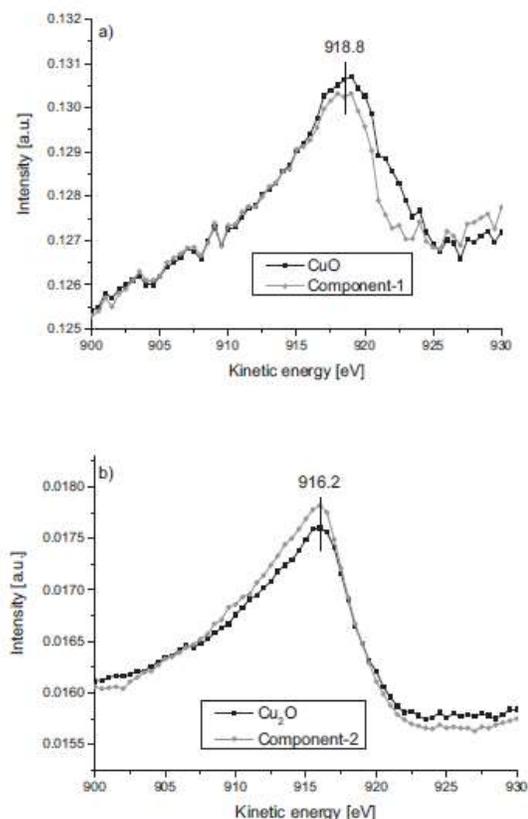


Fig. 3. Measured AES spectra of pure copper oxides in comparison to the corresponding components fitted by MCR: a) CuO and component-1; b) Cu₂O and component-2.

2.3. Methods

2.3.1. AES

Auger measurements were performed using a Perkin Elmer PHI-600 Scanning Auger Microprobe equipped with a Perkin Elmer 04-303 differential ion gun. Auger spectra were measured in pulse counting mode using a 3.0-keV electron beam and 1.3-A electron beam current. The numerical first derivative was used for presentation and analysis of the spectra. Sputtering of the samples was performed using Ar⁺ ions at 3.3 keV and 8 μA on an area of 10 mm² at an incidence angle of 30° with respect to the sample surface normal. The chamber pressure was 3.0 × 10⁻⁸ mbar. Calibration of the sputter rate was conducted with a Si/SiO₂ standard and a Si wafer with an evaporated Cu film. The elemental sensitivity factors are widely known in the literature [60].

2.3.2. UV-vis spectroscopy

UV-Vis spectra were collected with an Ocean Optics Flame-S-UV/VIS-ES spectrophotometer equipped with a DH-2000-BAL light source and an ISP-30-6 integrating sphere. The sample absorption spectrum was measured in the wavelength range 200–800 nm.

2.3.3. Software for multivariate analysis

Unscrambler X version 10.4.45271.25 from Camo Software was used to perform MCR. Before starting the calculations, the UV-Vis

spectra were subjected to Savitzky-Golay smoothing with a polynomial order of 2 and 7 points to reduce the noise in the detector signal. The AES spectra were preprocessed using mean normalization to ameliorate offset effects caused by different measurements.

3. Results and discussion

An initial analysis of the oxide films was performed by AES in combination with Ar-ion depth profiling. AES provides detailed information on the development of chemical composition and the chemical state of the copper. Thus, AES depth profiling serves as an established reference method for other spectroscopies, as will be demonstrated below. All samples were measured with the same regular cycles of recording and sputtering. Three prominent Auger spectra taken at characteristic depths are shown in Fig. 1 as derivative curves. The spectra are arbitrarily shifted on the intensity scale for ease of comparison. The important Auger peaks of copper, oxygen and carbon are assigned at the top of the figure. There is no evidence of other elements in the spectra.

The spectrum for the as-received sample displays a large C KLL peak [23] indicating carbon contaminations as a consequence of the sample treatment under normal environmental conditions. Consequently, the surface-sensitive Cu MVV peak [61] is barely visible. After brief sputtering, the carbon on the surface is clearly removed, as demonstrated by the disappearance of the C KLL peak in the center spectrum. In addition, the surface-sensitive low-energy Cu peak significantly increases in intensity owing to the removal of the top carbon layer. Furthermore, the Cu LMM peak [62] becomes more visible. After removal of the oxide layer by extended sputtering, the O KVV peak [63,64] is no longer visible, as can be seen from the bottom spectrum in Fig. 1. A more careful consideration of the spectral positions of the high-energy copper peaks within the three spectra reveals well-resolved chemical shifts due to the different chemical states of the copper at the related depths. This chemical information will be discussed in greater detail later.

Complete depth profiles were derived from the AES spectra of all the different oxidized copper samples and the oxide film thicknesses were determined [65]. Furthermore, the detailed elemental features of the AES spectra were used to obtain information on the depth distribution of the Cu(I)- and Cu(II)-oxide components within the films of different oxide thicknesses, as described below. Therefore, pure oxide materials were also measured by AES to generate references for the algorithm used. The spectra (not shown) are in good agreement with those previously reported [62–64,66]. Note that the bottom spectrum in Fig. 1 represents the endpoints chosen for the oxide layer analysis and the applied MCR calculation. In detail, the MCR is applied to all the depth-profile spectra except those where no oxygen is detected. These spectra are similar to the metallic copper spectra and do not represent the oxide layer itself. Typical Cu LMM spectra for a depth profile are shown in Fig. 2.

Fig. 2 shows the Cu LMM spectra from a depth profile for a 3-min-oxidized sample. Besides the shift of the peaks to higher kinetic energies, the peak shape becomes sharper. The wide peak at the beginning indicates a mixture of different oxides. Upon going through the oxide layers, there should be lower proportions of different oxides. Before these spectra were used for MCR calculations, constraints have to be committed. In this study, a non-negativity constraint for the concentration is applied because it can be assumed that the concentration of a material will always be non-negative. The second is represented by the measured pure components, which are compared to the calculated components in Fig. 3. In this case, additional knowledge of the pure spectra profiles is included in order to tailor the pure profile according to certain known features and, as a consequence, to minimize the ambiguity in the data decomposition and in the results obtained.

The spectra of the reference compounds CuO and Cu₂O are in good agreement to the curves calculated using MCR for component-1 and component-2, respectively. The shapes and the peak positions are

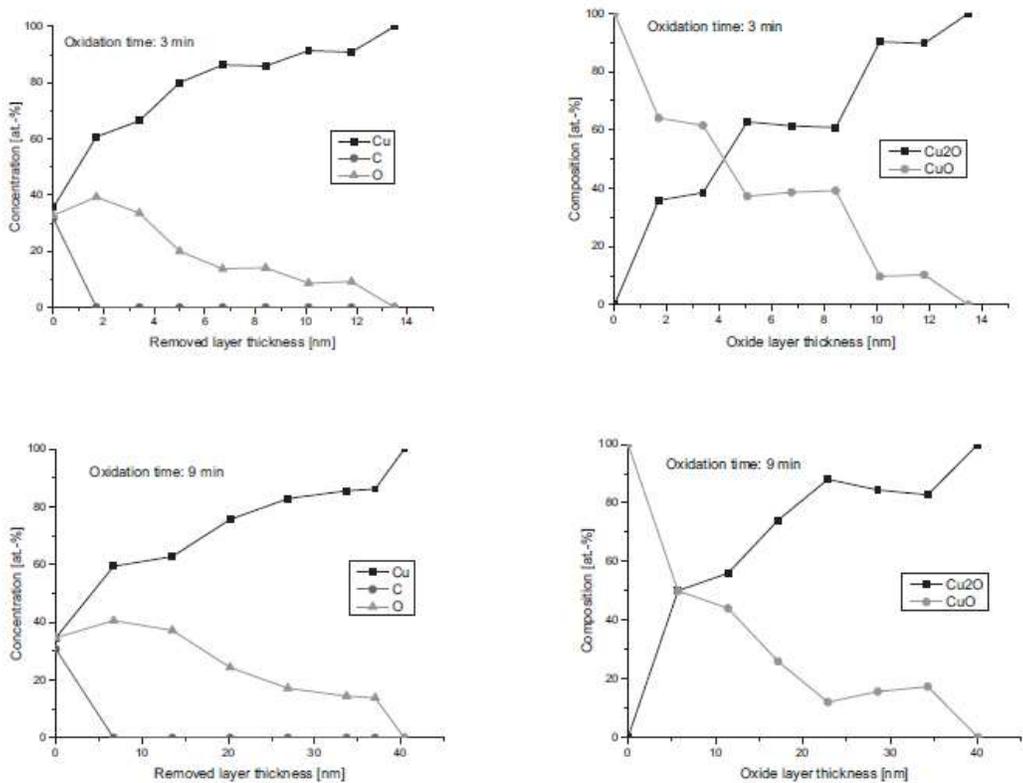


Fig. 4. (left) AES depth profiles with Cu-, O-, and C-concentrations for two Cu-OHC samples oxidized for 3 min or 9 min; (right) depth-dependent Cu₂O and CuO contents for the same two Cu-OHC samples as an exemplary result of the MCR procedure applied to the AES data.

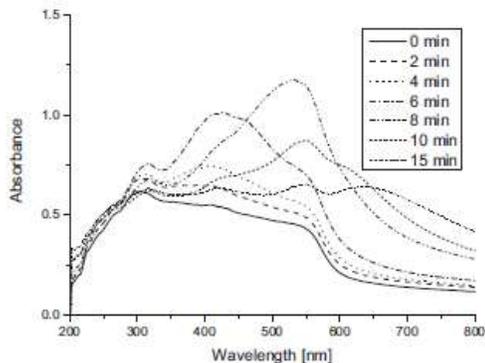


Fig. 5. UV-Vis diffuse reflectance spectra of samples oxidized for different durations.

similar for both pairs of reference and component spectra. The slightly higher noise level in the Cu₂O AES spectrum is also reflected in the higher noise of the curve for component-2. The positions of both oxide peaks, i.e., 918.8 eV for CuO and 916.2 eV for Cu₂O, are in agreement with the literature [62–64,66].

Thus, from the results of the MCR algorithm we can obtain the

relative contributions of CuO (component-1) and Cu₂O (component-2) at all considered depths within the oxide films. These data are presented in Fig. 4 together with concentration-depth profiles for two exemplary oxide film thicknesses (oxidation times of 3 and 9 min). After removal of the thin carbon contamination layer, a high oxygen content is observed for both oxide films, which indicates the presence of an oxygen-rich copper oxide. At higher removed film thicknesses the oxygen content is decreased, indicating a rather oxygen-poor copper oxide. These qualitative findings may be directly compared to the quantitative evaluation of the depth distribution for CuO and Cu₂O derived from the MCR algorithm displayed on the right of Fig. 4. These MCR results show that the relative CuO content is highest at the surface for both oxide films and that it decreases with increasing oxide film thickness, while the relative Cu₂O content increases towards the interface with the metal substrate.

Comparing the results obtained from MCR to the AES concentration depth profiles reveals that the amount of oxygen detected depends on the oxidation state of the copper. If the surface is mostly CuO, the atomic concentration of oxygen is around 40 at.%, while it drops to around 20 at.-% when mainly Cu₂O is present.

In order to obtain this depth-resolved chemical information on the ratio of Cu₂O to CuO in the oxide film using an easy, fast, and flexible measurement method, UV-Vis measurements were performed. We have already demonstrated that this type of optical spectroscopy may provide information on copper oxide films by using multivariate data analysis [65]. The spectra of each of the present samples are shown in

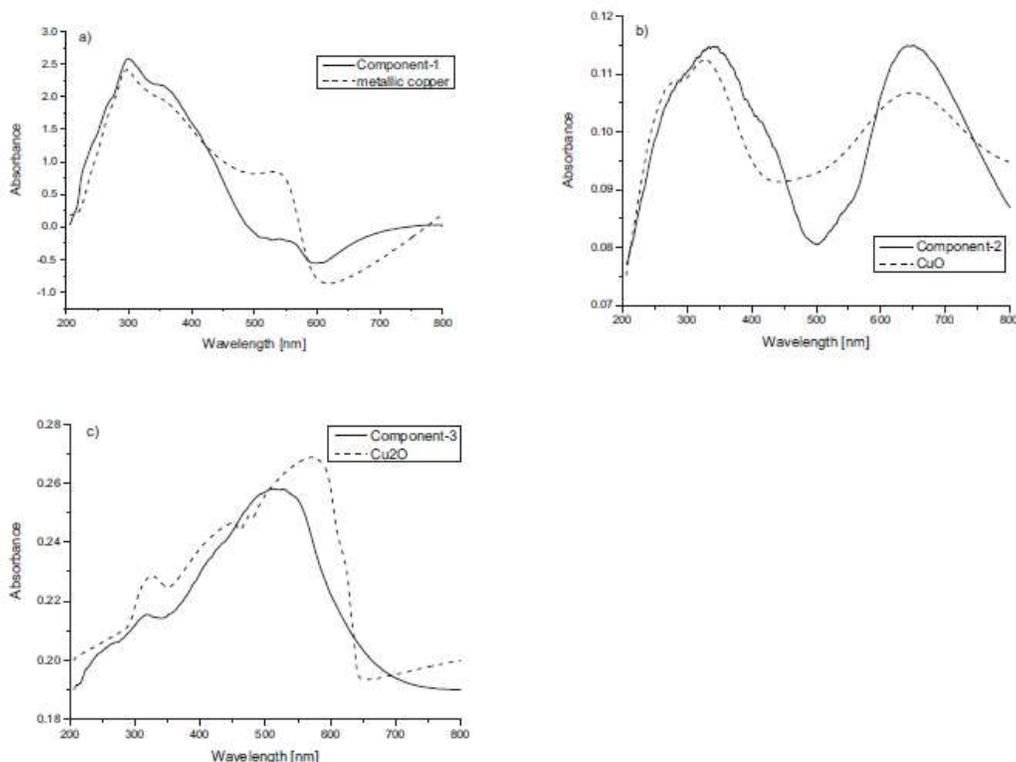


Fig. 6. Measured UV-Vis diffuse reflectance spectra of the pure reference samples and the corresponding component-fitted MCR. a) Metallic copper and component-1; b) CuO and component-2; c) Cu₂O and component-3.

Fig. 5.

The initial spectrum of the technical Cu surface (0 min) is in good accordance with the literature [39,67,68]. Upon oxidation, the spectra change in two wavelength regions, both of which are related to different origins. In the initial stages of the oxidation, thin film interference effects determine the changes in the spectra. [65] However, by further increasing the oxide layer thickness, the absorbance of the oxides becomes strongly enhanced [69] and a prominent peak at 580 nm arises.

For the analysis of the ratio of Cu₂O and CuO, pure metallic copper, Cu₂O, and CuO were analyzed and applied as starting points for component fitting in MCR. Again, the additional requirement that none of the concentrations can be negative was applied. The UV-Vis spectra of the pure reference components and the components calculated by MCR are shown in Fig. 6.

Beginning with the metallic copper in Fig. 6a, we observe close similarity of the pure component and the MCR-fitted component. There are no additional peaks visible but a slight difference in the intensities of the spectra at 550 nm, which are higher relative to the main peak at around 300 nm. This information is not used for further calculations of the ratio of Cu₂O and CuO. Because of interference there is a contribution from metallic copper in each spectrum. The essential information here is that the contribution of metallic copper is never zero, demonstrating that the light reaches the metallic surface below the oxide layer and is not completely absorbed by it.

The spectra of the two oxides are shown in Fig. 6b for CuO and Fig. 6c for Cu₂O. Comparing them to the results for the corresponding

pure component metallic copper shown in Fig. 6a reveals that there are no additional peaks in the fitted components. In the CuO spectrum there is a small change in the ratio of the two peaks, while in the Cu₂O spectra, there is a slight shift of the main peak. Overall, the spectra of the pure components as well as the fitted components are in good accordance with the literature [70,71].

Before a detailed analysis of the results of both MCR calculations, the total residuals and number of components have to be compared. The total residuals of the UV-Vis MCR are 0.8×10^{-2} with 3 components, while the residuals of the AES MCR are 3.9×10^{-8} with 2 components. These differences are very likely caused by the more complex spectra derived from UV-Vis measurement itself and also because of the overlapping interference and absorption effects of the oxide layer. Furthermore, the complexity of the UV-Vis spectra is also increased by measuring the optical effects of the whole oxide film simultaneously. In the AES depth profiles, the implemented measurement range is even lower compared to that of UV-Vis due to the small information depth, and every layer is represented by its own spectrum, so there is no overlap with the metallic copper spectra (except for the buried interface spectra). Nevertheless, the results should be comparable to each other by keeping these considerations in mind. As an overview, the results of MCR for the AES and UV-Vis measurements are shown in Fig. 7.

Clearly, the results displayed in Fig. 6a and b for analyses based on UV-Vis and AES, respectively, exhibit striking similarities. This is strongly encouraging for the application of optical methods for chemical analysis of copper oxides. The results for the absolute thicknesses

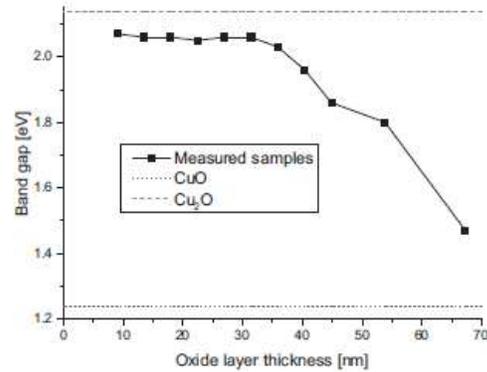
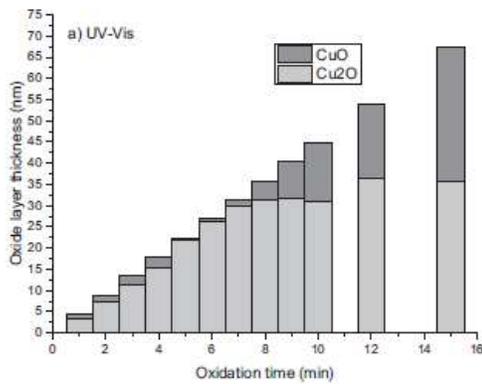


Fig. 8. Direct optical band gaps of the measured samples and the reference materials over the oxide layer thickness.

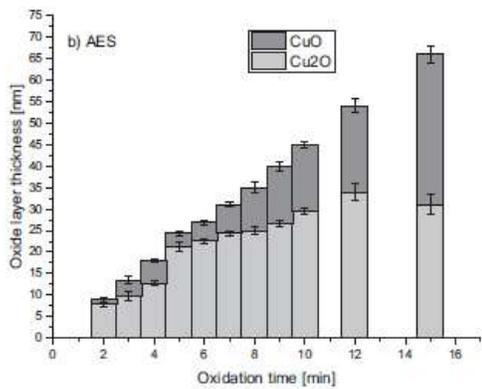


Fig. 7. Compositions of the oxide layers based on thickness as revealed by MCR analysis. a) UV-Vis and b) AES depth profiles.

Table 1
Oxidation time and oxide thickness compared to the related differences in Cu₂O/CuO ratio when determined using AES depth profiles or UV-Vis measurements.

Oxidation time [min]	Oxide layer thickness [nm]	Differences in the ratio Cu ₂ O/CuO [%]
2	9	7.6
3	13	11.3
4	18	15.3
5	22	10.4
6	27	13.1
7	31	17.2
8	36	15.5
9	40	11.6
10	45	3.0
12	54	4.4
15	67	6.0

of the oxide layers and their evolution with oxidation time are comparable for both measurement techniques and are in accord with the literature [1,19,63,72,73]. There are only small differences. Even the slight but evident reduction of oxide growth with time at 35–40 nm is similarly predicted by both methods. In particular, the results regarding the oxide layer composition are very similar.

The results of the UV-Vis measurements (Fig. 7a) as well as the results of the AES measurements (Fig. 7b) indicate the occurrence of two stages of oxidation. At the beginning of the oxidation, mainly Cu₂O is formed, which is in agreement to the literature [74–76]. Upon increasing the oxide layer thickness to ca. 40 nm, a change occurs in the growth behavior of the oxide. The thickness of Cu₂O is saturated, and further oxidation is dominated by the growth of CuO [76]. This oxidation process is in accordance with the literature, and indicates fast initial oxidation to Cu₂O and a more eventual annealing to CuO [77–80].

However, there remains a minor difference in the calculated amount of CuO in the initial oxidation regime. For all of the samples with oxide layer thicknesses lower than 40 nm, there is more CuO detected with AES than with UV-Vis. UV-Vis measures the whole film simultaneously and the amount of CuO, which is located more at the top surface is not high weighted. The measurement used to derive AES depth profiles is different, i.e., sequential sets of spectra are obtained for one sample in a layer-by-layer fashion. The top few nanometers of the oxide are mostly CuO (Fig. 4). This leads to the detection of a more elevated amount of CuO throughout the oxide film. Besides that difference, there are small difference in the ratio of Cu₂O to CuO, as shown in Table 1.

In order to crosscheck the results of the MCR calculations, optical band gaps are determined for all samples including the reference compounds. The evolution of the optical gaps in dependence on copper oxide layer thickness is shown in Fig. 8. The obtained band gap of 2.10 eV for Cu₂O is in accordance with literature values of 2.1–2.2 eV [55,56,81]. The determined band gap for CuO of 1.24 eV is well within the range of the reported values of 1.20–1.40 [56,58,82]. At the beginning of the oxidation, the optical gap of the oxide film is around 2.06 eV, which is near to the band gap of Cu₂O. After the onset of an enhanced growth of CuO the optical gaps begin to decrease to 1.47 eV. This is due to an increasing influence of the smaller optical gap of CuO and the rise in the relative content of this oxide in these films. This leads to a decrease of the obtained optical gaps for oxide layer thicknesses larger than 40 nm. In this manner, the development of the optical band gap clearly supports the results of the MCR calculations.

The overall difference between the Cu₂O/CuO ratios derived by the two techniques is around 10%. Comparing these differences to the oxide layer thickness reveals that the origin of the difference is generally a higher amount of CuO. After transition into the second oxidation stage with predominant CuO growth, the difference in the ratios decreases to around 5%, which is an appropriate value in terms of validating the UV-Vis measurement technique. In addition, almost all the information provided by the AES depth profile measurement is also available by UV-Vis measurement. The only difference is the loss of

information regarding which oxide type is more concentrated at a certain depth. This is due to the UV–Vis technique analyzing the whole oxide layer simultaneously, thus providing no information for specific depths. In the case of the AES depth profile, this information is available because every layer is measured separately.

4. Conclusions

We have demonstrated that MCR analysis provides access to detailed chemical information regarding the chemical states in copper oxide films. Most importantly, we obtained similar results upon applying MCR to both AES and UV–Vis data. In this manner, we were able to develop a novel approach for the investigation of the oxidation states in copper oxide films using non-destructive UV–Vis spectroscopy. In addition, the easy-to-use UV–Vis equipment facilitates these measurements in environments without access to expensive UHV techniques like AES or XPS. Furthermore, measurement using UV–Vis is faster than that with UHV techniques.

The ratio of the oxide components is important information for investigating failure mechanisms in many branches of industry. For example, many investigations into crack formation and delamination in electronic power modules have been conducted in the last year. In the past, it was not possible to easily determine oxide ratios, which have an effect on the adhesion of packaging materials to copper-based lead frames. Furthermore, the results of the MCR calculations in combination with the band gap measurements, can be used in the research of solar cell applications based on copper and its oxides.

Funding

This research did not receive any specific grant from funding agencies in the public, commercial, or not-for-profit sectors.

References

- [1] S.J. Cho, K.W. Paik, Y.G. Kim, The effect of the oxidation of Cu-base leadframe on the interface adhesion between Cu metal and epoxy molding compound, *IEEE Trans. Components Packag. Manuf. Technol. Part B* (1997), <https://doi.org/10.1109/96.575569>.
- [2] B.H. Moon, H.Y. Yoo, K. Sawada, Optimal oxidation control for enhancement of copper lead frame EMC adhesion in packaging process, 48th Electron. Components Technol. Conference, Seattle, WA, USA, 1998, <https://doi.org/10.1109/ECTC.1998.678861>.
- [3] R. Berriche, S.C. Valhey, B.A. Gillet, Effect of oxidation on mold compound-copper leadframe adhesion, *Proc. Int. Symp. Adv. Packag. Mater. Process. Interfaces*, Braintree, GA, USA, 1999, <https://doi.org/10.1109/ISAPM.1999.757291>.
- [4] T.G. Kang, I.S. Park, J.H. Kim, K.S. Choi, Characterization of oxidized copper leadframes and copper/epoxy molding compound interface adhesion in plastic package, *Proc. 3rd Int. Conf. Adhes. Join. Coat. Technol. Electron. Manuf.* 1998, ADHES 1998, 1998, <https://doi.org/10.1109/ADHES.1998.742011>.
- [5] R. Berriche, R. Lowry, M.I. Rosenfield, An oxidation study of Cu leadframes, *Proc. Int. Symp. Adv. Packag. Mater. Process. Prop. Interfaces*, 1999, pp. 275–281, <https://doi.org/10.1109/ISAPM.1999.757326>.
- [6] I. Platzman, R. Brenner, H. Haick, R. Tannenbaum, Oxidation of polycrystalline copper thin films at ambient conditions, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 1101–1108, <https://doi.org/10.1021/jp076981k>.
- [7] P. Keil, D. Lützenkirchen-Hecht, R. Frahm, Investigation of room temperature oxidation of Cu in air by XPS, in: *AIP Conf. Proc.*, 2007: pp. 490–492, <https://doi.org/10.1063/1.2644569>.
- [8] J.W. Lim, J. Iijima, Y. Zhu, J.H. Yoo, G.S. Choi, K. Mimura, M. Ishiki, Nanoscale investigation of long-term native oxidation of Cu films, *Thin Solid Films* 516 (2008) 4040–4046, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.12.159>.
- [9] G. Zhou, J.C. Yang, Initial oxidation kinetics of copper (110) film investigated by in situ UHV-TM, *Surf. Sci.* 531 (2003) 359–367, [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(03\)00539-9](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(03)00539-9).
- [10] A.T. Fromhold, M.H. Anderson, Oxidation kinetics of epitaxial (100) copper films at 25°C and 50°C, *Oxid. Met.* 62 (2004) 237–272, <https://doi.org/10.1007/s11085-004-7810-z>.
- [11] F.W. Young, J.V. Cathcart, A.T. Gwathmey, The rates of oxidation of several faces of a single crystal of copper as determined with elliptically polarized light, *Acta Metall.* 4 (1956) 145–152, [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(56\)90132-8](https://doi.org/10.1016/0001-6160(56)90132-8).
- [12] K. Fujita, D. Ando, M. Uchikoshi, K. Mimura, M. Ishiki, New model for low-temperature oxidation of copper single crystal, *Appl. Surf. Sci.* 276 (2013) 347–358, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.03.096>.
- [13] M. O'Reilly, X. Jiang, J.T. Beechiner, S. Lynch, C. NiDheasna, J.C. Patterson, G.M. Crean, Investigation of the oxidation behaviour of thin film and bulk copper, *Appl. Surf. Sci.* 91 (1995) 152–156, [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(95\)00111-5](https://doi.org/10.1016/0169-4332(95)00111-5).
- [14] Y. Wan, X. Wang, H. Sun, Y. Li, K. Zhang, Y. Wu, Corrosion behavior of copper at elevated temperature, *Electrochim. Acta* 7 (2012) 7902–7914.
- [15] G.K.P. Ramanandan, G. Ramakrishnan, P.C.M. Planken, Oxidation kinetics of nanoscale copper films studied by terahertz transmission spectroscopy, *J. Appl. Phys.* 111 (2012), <https://doi.org/10.1063/1.4729808>.
- [16] B. Karlsson, C.G. Ribbing, A. Roos, E. Valkonen, T. Karlsson, Optical properties of some metal oxides in solar absorbers, *Phys. Scr.* 25 (1982) 826–831, <https://doi.org/10.1088/0031-8949/25/6A/044>.
- [17] H. Wieder, A.W. Czandema, The oxidation of copper films to CuO_{0.67}, *J. Phys. Chem.* 66 (1962) 816–821, <https://doi.org/10.1021/j100811a010>.
- [18] I. De Los Santos Valladares, D.H. Salinas, A.B. Domínguez, D.A. Najarro, S.I. Khondker, T. Mitrelis, C.H.W. Barnes, J.A. Aguiar, Y. Majima, Crystallization and electrical resistivity of Cu₂O and CuO obtained by thermal oxidation of Cu thin films on SiO₂/Si substrates, *Thin Solid Films* 520 (2012) 6368–6374, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.06.043>.
- [19] S.K. Ishiri, N.K. Waalib Singh, K.W. Heng, L. Ang, I.C. Goh, Kinetics of oxidation of copper alloy leadframes, *Microelectron. J.* 29 (1998) 335–341, [https://doi.org/10.1016/S0026-2692\(97\)00052-9](https://doi.org/10.1016/S0026-2692(97)00052-9).
- [20] C.T. Chong, A. Leslie, L.T. Beng, Investigation on the effect of copper leadframe oxidation on package delamination, 45th Electron. Components Technol. Conf., Las Vegas, NV, USA, 1995, <https://doi.org/10.1109/ECTC.1995.515322>.
- [21] H.Y. Lee, J. Yu, Effects of oxidation treatments on the fracture toughness of leadframe/epoxy interfaces, *Mater. Sci. Eng. A* 277 (2000) 154–160, [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(99\)00536-5](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00536-5).
- [22] Mugwang^a, Karimi P.K, Njorge W.K, Omayio O, Waita S.M, Optical Characterization of Copper Oxide Thin Films Prepared by Reactive DC Magnetron Sputtering for Solar Cell Applications, 2013, [doi:https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(09\)00151-2](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(09)00151-2).
- [23] A.O. Musa, T. Akomolafe, M.J. Carter, Production of cuprous oxide, a solar cell material, by thermal oxidation and a study of its physical and electrical properties, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* (1998), [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(97\)00233-X](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(97)00233-X).
- [24] A. Manara, V. Sirtori, I. Mammarella, Optical ellipsometry and electron spectroscopy studies of copper oxidation related to copper on printed circuit boards, *Surf. Interface Anal.* 18 (1992) 32–38, <https://doi.org/10.1002/sia.740180106>.
- [25] H. Derin, K. Kantarli, Optical characterization of thin thermal oxide films on copper by ellipsometry, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 75 (2002) 391–395, <https://doi.org/10.1007/s003390100989>.
- [26] M. Ramirez, L. Henneken, S. Virtanen, Oxidation kinetics of thin copper films and wetting behaviour of copper and organic solderability preservatives (OSP) with lead-free solder, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 6481–6488, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.02.048>.
- [27] G.W. Poling, Infrared reflection studies of the oxidation of copper and iron, *J. Electrochem. Soc.* 116 (1969) 958–963, <https://doi.org/10.1149/1.2412184>.
- [28] X. Li, L. Li, Z. Ma, J. Lu, A.A. Volinsky, F. Ren, Boron doping effects on microcrystalline silicon film roughness studied by spectroscopic ellipsometry, *J. Alloys Compd.* 684 (2016) 582–586, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.212>.
- [29] K. Ozawa, Y. Oba, K. Edamoto, Formation and characterization of the Cu₂O overlayer on Zn-terminated ZnO(0001), *Surf. Sci.* (2009), <https://doi.org/10.1016/j.susc.2009.04.027>.
- [30] P.K. Ooi, S.S. Ng, M.J. Abdullah, H. Abu Hassan, Z. Hassan, Effects of oxygen percentage on the growth of copper oxide thin films by reactive radio frequency sputtering, *Mater. Chem. Phys.* (2013), <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.03.028>.
- [31] S. Dolai, S. Das, S. Hussain, R. Bhar, A.K. Pal, Cuprous oxide (Cu₂O) thin films prepared by reactive d.c. sputtering technique, *Vacuum* (2017), <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.04.033>.
- [32] P.J.M. Isherwood, J.M. Walls, Cupric oxide-based p-type transparent conductors, *Energy Procedia* (2014), <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.12.354>.
- [33] B. Purusottam Reddy, K. Sivajee-Ganesh, K. Jayanth-Babu, O.M. Hussain, C.M. Julien, Microstructure and supercapacitive properties of rf sputtered copper oxide thin films: influence of O₂/Ar ratio, *Ionics* (Kiel) (2015), <https://doi.org/10.1007/s11581-015-1403-5>.
- [34] C. Toparlı, A. Sarfraz, A.D. Wiecek, M. Rohwerder, A. Erbe, In situ operando observation of surface oxides during oxygen evolution reaction on copper, *Electrochim. Acta* (2017), <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.03.137>.
- [35] Y. Alajlani, F. Placido, H.O. Chu, R. De Bold, L. Fleming, D. Gibson, Characterization of Cu₂O/CuO thin films produced by plasma-assisted DC sputtering for solar cell application, *Thin Solid Films* (2017), <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.09.023>.
- [36] D. Gupta, S.R. Meher, N. Blyaskuty, Z.C. Alex, Facile synthesis of Cu₂O and CuO nanoparticles and study of their structural, optical and electronic properties, *J. Alloys Compd.* (2018), <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.181>.
- [37] Ş. Korkmaz, B. Geçici, S.D. Korkmaz, R. Mohammadghahreghagh, S. Pat, S. Özen, Y. Şenay, H.H. Yudar, Morphology, composition, structure and optical properties of CuO/Cu₂O thin films prepared by RF sputtering method, *Vacuum* (2016), <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2016.06.010>.
- [38] A.G. Christy, A. Lowe, V. Otieno-Alego, M. Stoll, R.D. Webster, Voltammetric and Raman microspectroscopic studies on artificial copper pits grown in simulated potable water, *J. Appl. Electrochem.* 34 (2004) 225–233, <https://doi.org/10.1023/B:JACE.00000009923.35223.8f>.
- [39] S.R. de Sanchez, L.E.A. Berlouis, D.J. Schiffrin, Difference reflectance spectroscopy of anodic films on copper and copper base alloys, *J. Electroanal. Chem.* (1991), [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(91\)85540-6](https://doi.org/10.1016/0022-0728(91)85540-6).

- [40] H. Eksi-Kocak, S. Ihsanis Tamer, S. Yilmaz, M. Eryilmaz, I.H. Boyaci, U. Tamer, Quantification and spatial distribution of salicylic acid in film tablets using FT-Raman mapping with multivariate curve resolution, *Asian J. Pharm. Sci.* (2018), <https://doi.org/10.1016/j.ajps.2017.07.010>.
- [41] H. Yamasaki, S. Morita, Multivariate curve resolution using a combination of mid-infrared and near-infrared spectra for the analysis of isothermal epoxy curing reaction, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* (2018), <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.11.043>.
- [42] D.A.P. Forchetti, R.J. Poppi, Use of NIR hyperspectral imaging and multivariate curve resolution (MCR) for detection and quantification of adulterants in milk powder, *LWT - Food Sci. Technol.* (2017), <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2016.06.046>.
- [43] J.B. Pollock, P.J. Cutler, J.M. Kenney, P.J. Gemperline, C.S. Burns, Characterization of Cu^{2+} -binding modes in the prion protein by visible circular dichroism and multivariate curve resolution, *Anal. Biochem.* (2008), <https://doi.org/10.1016/j.ab.2008.03.008>.
- [44] B.H. Cruz, J.M. Díaz-Cruz, C. Ariño, R. Tardif, M. Esteban, Multivariate curve resolution of polarographic data applied to the study of the copper-binding ability of tannic acid, *Anal. Chim. Acta* (2000), [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)01109-0](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)01109-0).
- [45] E. Casasas, R. Gargallo, A. Izquierdo-Bidonsa, R. Tauler, Application of a multivariate curve resolution procedure for the study of the acid-base and copper(II) complexation equilibria of polycytidylic acid, *Res. Funct. Polym.* (1995), [https://doi.org/10.1016/1381-5148\(95\)90025-8](https://doi.org/10.1016/1381-5148(95)90025-8).
- [46] M. Pfaffeneder-Knen, I.F. Casas, A. Naghilo, G. Trettenhahn, W. Kautek, A multivariate curve resolution evaluation of an in-situ ATR-FTIR spectroscopy investigation of the electrochemical reduction of graphene oxide, *Electrochim. Acta* (2017), <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.09.124>.
- [47] B. Debus, R. Vitale, S. Sasaki, T. Asahi, M. Sliwa, C. Ruckebusch, A multivariate curve resolution approach to separate UV-vis scattering and absorption contributions for organic nanoparticles, *Chemom. Intell. Lab. Syst.* (2017), <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2016.11.011>.
- [48] S.A. Bortolato, A.C. Olivieri, Chemometric processing of second-order liquid chromatographic data with UV-vis and fluorescence detection. A comparison of multivariate curve resolution and parallel factor analysis 2, *Anal. Chim. Acta* (2014), <https://doi.org/10.1016/j.aca.2014.07.007>.
- [49] A.J. Barlow, S. Popescu, K. Artyushkova, O. Scott, N. Sano, J. Hedley, P.J. Cumpson, Chemically specific identification of carbon in XPS imaging using multivariate auger feature imaging (MAFI), *Carbon* N. Y. (2016), <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.05.073>.
- [50] S. Pylypenko, K. Artyushkova, J.E. Fulghum, Application of XPS spectral subtraction and multivariate analysis for the characterization of Ar + ion beam modified polyimide surfaces, *Appl. Surf. Sci.* (2010), <https://doi.org/10.1016/j.apusc.2009.12.006>.
- [51] K. Artyushkova, J.E. Fulghum, Identification of chemical components in XPS spectra and images using multivariate statistical analysis methods, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenomena.* (2001), [https://doi.org/10.1016/S0368-2048\(01\)00325-5](https://doi.org/10.1016/S0368-2048(01)00325-5).
- [52] J. Tauc, Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si, *Mater. Res. Bull.* (1968), [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(68\)90023-8](https://doi.org/10.1016/0025-5408(68)90023-8).
- [53] O. Daoudi, Y. Qachoua, A. Raidou, K. Nouneh, M. Iharch, M. Fahoume, Study of the physical properties of CuO thin films grown by modified SILAR method for solar cells applications, *Superlattice. Microst.* 127 (2018) 93–99, <https://doi.org/10.1016/j.spm.2018.03.006>.
- [54] A. Mouden, B. Hartiti, F. Comini, Z. El khakdi, H.M.M. Munasinghe Arachchige, S. Faddli, P. Thevenin, Preparation and characterization of nanostructured CuO thin films using spray pyrolysis technique, *Superlattice. Microst.* 127 (2018) 2–10, <https://doi.org/10.1016/j.spm.2018.06.061>.
- [55] B. Rajesh Kumar, B. Hymavathi, T. Subba Rao, Structural and optical properties of nanostructured Cu₂O thin films for optoelectronic devices, *Mater. Today Proc.* 4 (2017) 3903–3910, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.02.289>.
- [56] M. Bask, V. Bulut, I.Y. Erdogan, Optical, structural and phase transition properties of Cu₂O, CuO and Cu₂O/CuO: their photoelectrochemical sensor applications, *Int. J. Hydrog. Energy* (2018), <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.159>.
- [57] K. Sahu, S. Choudhary, S.A. Khan, A. Pandey, S. Mohapatra, Thermal evolution of morphological, structural, optical and photocatalytic properties of CuO thin films, *Nano-Structures and Nano-Objects* 17 (2019) 92–102, <https://doi.org/10.1016/j.nano.2018.12.005>.
- [58] Y. Chen, I. Zhang, H. Zhang, K. Zhong, G. Zhao, G. Chen, Y. Lin, S. Chen, Z. Huang, Band gap manipulation and physical properties of preferred orientation CuO thin films with nano wheatear array, *Ceram. Int.* (2018), <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.10.070>.
- [59] Q. Huang, J. Li, X. Bi, The improvement of hole transport property and optical band gap for amorphous Cu₂O films, *J. Alloys Compd.* (2015), <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.06.147>.
- [60] K. Chikis, B. Carlson, I. LaVamier, J. Moulder, D. Paul, W. Stickler, D. Watson, Auger Electron peaks, *Handb. Auger Electron Spectrosc.*, Physical Electronics Inc., Eden Prairie, MN, USA, 1995, pp. 390–395.
- [61] Y. Yu, K. Sagisaka, D. Fujita, Surface segregation of aluminum atoms on Cu₂ at % Al (111) studied by auger electron spectroscopy and low energy electron diffraction, *Surf. Sci.* 603 (2009) 723–726, <https://doi.org/10.1016/j.susc.2009.01.014>.
- [62] D.B. Yang, D. Wolf, Interfacial analyses of copper corrosion by acrylic and methacrylic acids using XPS, auger and grazing angle FTIR spectroscopy, *Surf. Interface Anal.* (1995), <https://doi.org/10.1002/sia.740230503>.
- [63] H. Bubert, M. Korte, R.P.H. Garten, E. Grallath, M. Wielunski, Application of factor analysis in electron spectroscopic depth profiling on copper oxide, *Anal. Chim. Acta* (1994), [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(94\)00053-0](https://doi.org/10.1016/0003-2670(94)00053-0).
- [64] B. Timmermans, F. Reniers, A. Hubin, C. Bues-Herman, Chemical effects in the auger spectrum of copper-oxygen compounds, *Appl. Surf. Sci.* (1999), [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(98\)00764-8](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(98)00764-8).
- [65] J. Siedl, S. Green, T. Chassé, K. Rehner, Characterization of oxide layers on technical copper material using ultraviolet visible (UV-vis) spectroscopy as a rapid on-line analysis tool, *Appl. Spectrosc.* 73 (2019) 59–66, <https://doi.org/10.1177/0003702818797959>.
- [66] S.R. Barman, D.D. Sarma, Investigation of the L3-M45M45 Auger spectra of Cu, Cu₂O and CuO, *J. Phys. Condens. Matter.* (1992), <https://doi.org/10.1088/0953-8984/4/37/008>.
- [67] M. Lenglet, K. Kartouni, D. Delahaye, Characterization of copper oxidation by linear potential sweep voltammetry and UV-visible-NIR diffuse reflectance spectroscopy, *J. Appl. Electrochem.* (1991), <https://doi.org/10.1007/BF01034048>.
- [68] S. Pratesi, M. De Lucia, M. Meucci, E. Sani, Structural and optical properties of copper-coated substrates for solar thermal absorbers, *Superlattice. Microst.* (2016), <https://doi.org/10.1016/j.spm.2016.08.031>.
- [69] Y.Z. Hu, R. Sharanagan, S.-P. Tay, Kinetic investigation of copper film oxidation by spectroscopic ellipsometry and reflectometry, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* (2000), <https://doi.org/10.1116/1.1287156>.
- [70] N. Khaorapong, N. Klumchoo, M. Ogawa, Preparation of copper oxide in smectites, *Appl. Clay Sci.* (2015), <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.11.038>.
- [71] O. Mesaoudi, H. Makhlof, A. Souissi, I. Ben assaker, M. Karyouli, A. Bardaoui, M. Ouedlati, R. Chitrou, Correlation between optical and structural properties of copper oxide electrodeposited on ITO glass, *J. Alloys Compd.* (2014), <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.05.055>.
- [72] E. Takano, T. Mino, K. Takahashi, K. Sawada, S. Shimizu, H.Y. Yoo, The oxidation control of copper-leadframe package for prevention of popcorn cracking, 47th Electron. Components Technol. Conf., San Jose, CA, USA, 1997, <https://doi.org/10.1109/ECTC.1997.606149>.
- [73] K.F. Kusano, M. Uchikoshi, K. Mimura, M. Ishiki, Low-temperature oxidation of Cu (100), Cu(110) and Cu(111), *Oxid. Met.* (2014), <https://doi.org/10.1007/s11085-014-9486-3>.
- [74] Y. Van Ingegem, I. Vandendael, J. Vereecken, A. Hubin, Study of copper corrosion products formed during localized corrosion using field emission Auger electron spectroscopy, *Surf. Interface Anal.* (2008), <https://doi.org/10.1002/sia.2744>.
- [75] Y. Zhu, K. Mimura, M. Ishiki, Oxidation mechanism of copper at 623–1073 K, *Mater. Trans.* (2002), <https://doi.org/10.2320/matertrans.43.2173>.
- [76] C. Guillén, J. Herero, Single-phase Cu₂O and CuO thin films obtained by low-temperature oxidation processes, *J. Alloys Compd.* (2018), <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.174>.
- [77] L. De Los Santos Valladares, D.H. Salinas, A.B. Dominguez, D.A. Najarro, S.I. Khondaker, T. Mitrelis, C.H.W. Barnes, J.A. Aguiar, Y. Majima, Crystallization and electrical resistivity of Cu₂O and CuO obtained by thermal oxidation of Cu thin films on SiO₂/Si substrates, *Thin Solid Films* (2012), <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.06.043>.
- [78] A.H. Jayatissa, K. Guo, A.C. Jaysuriya, Fabrication of cuprous and cupric oxide thin films by heat treatment, *Appl. Surf. Sci.* (2009), <https://doi.org/10.1016/j.apusc.2009.07.072>.
- [79] V. Figueiredo, E. Elangovan, G. Gonçalves, P. Barquinha, L. Pereira, N. Franco, E. Alves, R. Martins, E. Fortunato, Effect of post-annealing on the properties of copper oxide thin films obtained from the oxidation of evaporated metallic copper, *Appl. Surf. Sci.* (2008), <https://doi.org/10.1016/j.apusc.2007.12.019>.
- [80] J. Ramirez-Ortiz, T. Ogura, J. Medina-Vahiera, S.E. Acosta-Ortiz, P. Bosch, J. Antonio De Los Reyes, V.H. Lara, A catalytic application of Cu₂O and CuO films deposited over fiberglass, *Appl. Surf. Sci.* (2001), [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(00\)00822-9](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(00)00822-9).
- [81] A. Muta, T. Akomolafe, M. Carter, Production of cuprous oxide, a solar cell material, by thermal oxidation and a study of its physical and electrical properties, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 51 (1998) 305–316, [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(97\)00233-X](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(97)00233-X).
- [82] P.J.M. Isherwood, J.M. Walls, Cupric oxide-based p-type transparent conductors, *Energy Procedia* (2014) 129–134, <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.12.354>.

b) Noch nicht eingereichte Manuskripte

Original research

Corresponding Author:

Karsten Rebner, Reutlingen University, Process Analysis & Technology,
Alteburgstrasse 150, 72762 Reutlingen, Germany

Email: karsten.rebner@reutlingen-university.de

Quantifying organic residues after soldering on technical copper using ultraviolet visible (UV-Vis) spectroscopy and multivariate analysis

Tim Englert^{1, 2, 3}, Jan Stiedl^{2, 3, 4}, Simon Green³, Timo Jacob¹,
Karsten Rebner² and Thomas Chassé^{4, 5}

1 Institute of Electrochemistry, Ulm University, Albert-Einstein-Allee 47, D-89081 Ulm, Germany

2 Reutlingen University, Process Analysis & Technology, Alteburgstrasse 150, 72762 Reutlingen, Germany

3 Robert Bosch GmbH, Automotive Electronics, Postfach 1342, 72703 Reutlingen, Germany

4 University of Tuebingen, Institute of Physical and Theoretical Chemistry, Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tuebingen, Germany

5 Center for Light-Matter Interaction, Sensors & Analytics (LISA+), Auf der Morgenstelle 15, 72076 Tuebingen, Germany

Abstract

We demonstrate a method by diffuse reflection ultraviolet visible (UV-Vis) spectroscopy that can quantitatively determine the organic residues on a technical copper surface. The technical copper surface was soldered with a no-clean flux system of organic acids. By a post solder cleaning step with different cleaning parameters different levels of organic residues were produced. The surface was quantitatively and qualitatively characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Auger electron spectroscopy (AES), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and diffuse reflection UV-Vis spectroscopy. With multivariate analysis the UV-Vis data could be discriminated for all groups by their level of organic residues. The XPS and UV-Vis data were combined evaluated by partial

least squares (PLS) regression to establish a relation. The prediction model allowed obtaining an estimation with an absolute error of 2.5 At.-% of carbon.

Keywords

XPS, UV-Vis, Multivariate analysis, PLS, organic residues, cleaning after soldering, cleanliness

Introduction

Over the past several years, the determination of cleanliness get more in the focus of research. One issue is that more and more applications and processes are moving toward the need for higher levels of cleanliness. What level of cleanliness is needed is important to define what is clean. Another issue is to identify a suitable method to determine the cleanliness in a process or an application. A monitoring system can quantitatively determine the level of cleanliness and help to compare the cleaning process with an alternative cleaning process. So the best performance and most cost efficient process for the application can be identified. [1]

The level of cleanliness, which is needed, is depending on the subsequent process or applications. In the electric automotive market the reliability of direct packing, molding with an epoxy polymer, or wire bonding are linked to the surface conditions. Therefore, an increase or a decrease in adhesion is the parameter to control. A lot of research was done to investigate the influence of oxide and contaminations of the surface to the reliability and adhesion. The adhesion can be correlated to the oxide thickness and increases until the thickness reaches a critical value [2-6]. Stiedl et al. [7] have shown a method to determine oxide thickness of technical copper surface by diffuse reflectance spectroscopy. The cleanliness of technical surface also have an influence on the adhesion, the contaminations of the surface reduce the adhesion and lead to variation in reliability. [8-11] For quantifying the organic residues after cleaning process, knowledge of the contaminations from previous soldering process, solder paste and flux system is necessary.

Every solder paste contains flux, which is necessary so that the liquid solder can flow and cause wetting. Fluxes, which were used in electric automotive industry, were primarily based on rosin. Rosin is a natural product obtained from pine trees and consists a high proportion of organic acids. One of the primary acids is the abietic acid, which were transformed from less stable acids with the formula $C_{20}H_{30}O_2$. [12] Other ingredients like succinic acid, glutaric acid, adipic acid were also reported in literature. [13-15]. Solder pastes with small amounts of organic acids were declared as no clean flux systems. The primary ingredient in no clean flux systems were a mixture of alcohols and the organic acids. The mixture of alcohols were volatilizing and decomposing during the soldering process. The organic acids stay on the surface as a salt. Many researchers reported in literature about the corrosive properties of these residues and their impact on reliability of electronics in humid environment. [16-19]

In order to control the cleanliness of the surface in a manufacturing process a quick, nondestructive method is required for on-line measurement. Techniques such as X-ray

photoelectron spectroscopy (XPS), Auger electron spectroscopy (AES) and time-of-flight-secondary ion mass spectroscopy (TOF-SIMS) were well known to characterize films or organic coatings on metal substrates. [20,21] Scheuerlein et al. [22] used XPS measurements to determine the cleanliness of copper surfaces and investigated the contamination. They presented the level of cleanliness by the carbon content of the surface in atom percent (At.-%). [22] However these methods are no options for a manufacturing process because of the required ultra-high vacuum and the limited dimensions of the sample. [23] Other methods to determine the cleanliness like contact angle measurement and ion exchange chromatography are well described in the literature [24-26]. These are methods where a sample preparation and a trained employee is needed and which were limited to at-line measurement. Additionally the liquids, which were used for these methods were applied on the surface and potentially change its properties and the adhesion of subsequent processes. [23] Other methods like Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) or ellipsometry seems not be suitable method for monitoring of technical copper because of the roughness or the uneven shape of the surfaces. [23] The ultraviolet visible (UV-Vis) spectroscopy is not suitable because a liquid is needed which solves the residues. After solving, the residues in the solvent were analyzed. [23]

This is only applicable for the UV-Vis extraction methods through a liquid solvent. UV-Vis diffuse reflection spectroscopy is measuring the absorbance direct from surface without the need of solving the residues. UV-Vis diffuse reflection spectroscopy is commonly used for quantitative and qualitative analysis of soil samples. [27,28] It is used for structure and surface analysis of metals. [29-31] Examples for an online monitoring in literature were found in applications of powder analysis [32] or food industry [33]. The UV-Vis diffuse reflection spectroscopy could be a fitting method for an online monitoring system to determine the cleanliness. It is possible to correlate the spectra data with another method to quantify thin films [7]. In the theory a beam of light is able to interact with the thin film on top of the surface. The beam of light impinging a surface is partly specularly reflected and partly refracted. Light is refracted if it penetrates a thin film. The reflectance can be calculated with the Fresnel equation. The fraction of the incident power reflected at the interface is given by the reflectance R. Therefore, the refractive index of the first layer, n_1 , and the second layer, n_2 , and the angle of the incident light, θ_i were described. Ideally the beam of light in Fresnel reflectance, which is dependent on film thickness, interacts only once with the surface. [34,35]

The reflectance for s-polarized light is given by

$$R_s = \left| \frac{n_1 \cos \theta_i - n_2 \sqrt{1 - \left(\frac{n_1}{n_2} \sin \theta_i\right)^2}}{n_1 \cos \theta_i + n_2 \sqrt{1 - \left(\frac{n_1}{n_2} \sin \theta_i\right)^2}} \right|^2 \quad (\text{eq. 1})$$

The reflectance for p-polarized light is given by

$$R_p = \left| \frac{n_1 \sqrt{1 - \left(\frac{n_1}{n_2} \sin \theta_i\right)^2} - n_2 \cos \theta_i}{n_1 \sqrt{1 - \left(\frac{n_1}{n_2} \sin \theta_i\right)^2} + n_2 \cos \theta_i} \right|^2 \quad (\text{eq. 2})$$

If the incident light is unpolarized, the reflectance is

$$R = \frac{1}{2}(R_s + R_p) \quad (\text{eq. 3})$$

Another possibility is the incoming beam interacts more than once with the surface and will exit, if not completely absorbed, from the surface after many reflections. This kind of reflectance can be termed Kubelka-Munk reflectance. The Kubelka-Munk function is shown in eq.(4), where K is the absorption coefficient, S is twice the scattering coefficient of the sample and R_∞ is the diffuse reflectance of an infinitely thick layer. Usually a combination of Fresnel and Kubelka-Munk reflectance, depending on the sample, takes place. [34]

The Kubelka-Munk function for diffuse reflectance:

$$F(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{K}{S} \quad (\text{eq. 4})$$

In this research, the surface contamination level were varied by different cleaning parameters to generate different surface residues. The residues were investigated by XPS, AES and FTIR measurements to qualify and quantify the contamination level. The cleanliness were determined by the carbon content of the surface in atom percent with XPS. The diffuse reflection spectroscopy were also used to investigate these residues. The carbon content from XPS and the obtained spectra by UV-Vis diffuse reflection spectroscopy were correlated with partial least square regression (PLS). For the diffuse reflection spectroscopy the theory of Fresnel and Kubelka-Munk were applied.

Materials and experimental procedure

Sample preparation

DBC (direct bonded copper) substrate samples (Curamik®Power) from Rogers Corporation with dimensions of 21.0 × 21.0 × 1.1 mm were used. The solder paste F360 SnAg 3.5 from Heraeus were printed with the dimensions of 18.0 × 3.0 × 0.2 mm on the surface. The samples were soldered at 240 °C for 4 min in a nitrogen atmosphere and afterwards cooled down to 25 °C and directly cleaned.

Cleaning process

Cleaning process parameters were varied to produce different surface conditions of cleanliness. All samples were cleaned with a mixture of Zestron Vigon A200, Zestron CI20 and deionized water. The parameters, which were varied were the temperature of the cleaning agent, the duration of the cleaning process, the concentration of A200 and CI20 and the duration of rinsing with demineralized water after the cleaning. Table 1 shows the specific parameters for each group of experiment (E1-E9). The rinsed samples were dried using compressed dry nitrogen, were wrapped up in aluminum foil and packed in a polymer bag with nitrogen gas atmosphere.

Table 1: The cleaning parameters for each group of Experiment (E1-E9)

Designation	Cleaning-temperature (°C)	Cleaning-duration (s)	A200 Concentration (%)	CI20 Concentration (%)	Rinsing-duration (s)
E1	60	100	25	0	80
E2	60	100	45	2	80
E3	30	100	45	2	600
E4	60	100	25	2	600
E5	60	480	45	2	600
E6	60	480	25	0	80
E7	30	480	45	0	600
E8	45	290	35	1	340
E9	45	290	35	1	340

Measurement spot

All measurements of the following described methods were performed on the same spot of each sample. The spot was defined at 1 mm away from solder paste on the copper surface of the DBC substrate.

XPS

XPS core level spectra were measured with standard X-ray source SPECS XR50 and a concentric hemispherical analyzer Phoibos 100, SPECS. The measurements were conducted under the following experimental conditions: System base pressure were at 4.0×10^{-10} mbar. A monochromatic Al K α radiation was used and the anode tube operated at 12.5 kV with 20 mA. The take-off angle for the electrons were at 0° with respect to the surface normal. The pass energy were of the CHA 50 eV for the survey and 20 eV for the high resolution spectra, the data acquisition were with 0.5 eV; 0.1 eV respectively, per step.

AES

The Perkin Elmer PHI-600 equipped with Perkin Elmer 04-303 differential ion gun was used. The measurements were conducted under the following experimental conditions: The electron beam voltage was set 3.0 keV with 1.3 A electron beam current. The chamber pressure were 3.0×10^{-8} mbar. For the AES a line scan was conducted starting from 1 mm

away from solder paste into the DBC substrates center measuring only on the copper surface.

FTIR spectroscopy

The FTIR spectra were collected by the Bruker Lumos FTIR microscope from 600 – 4000 nm. The spectra was obtained in attenuated total reflection (ATR) mode, with an incidence angle of 45 ° of the fixed crystal. The number of scans were set to 64 to improve signal/noise ratio. For data processing the standard baseline correction were performed.

UV-Vis spectroscopy

For collecting the UV-Vis spectra the Ocean Optics QE Pro spectrophotometer equipped with a DH-2000-BAL light source and an ISP-30-6 integrating sphere were used. The absorption were measured in the wavelength range between 200 to 950 nm. The integration time was set to 4 s.

Software for multivariate analysis

The Unscrambler X version 10.4.45271.25 from Camo Software with NIPALS algorithm was used to calculate the partial least square regression (PLS) and the principal component analysis (PCA). For PLS and PCA the systematic full crossvalidation was conducted for analysis. The transformation of the absorbance spectra into Kubelka Munk units was accomplished.

Results and discussions

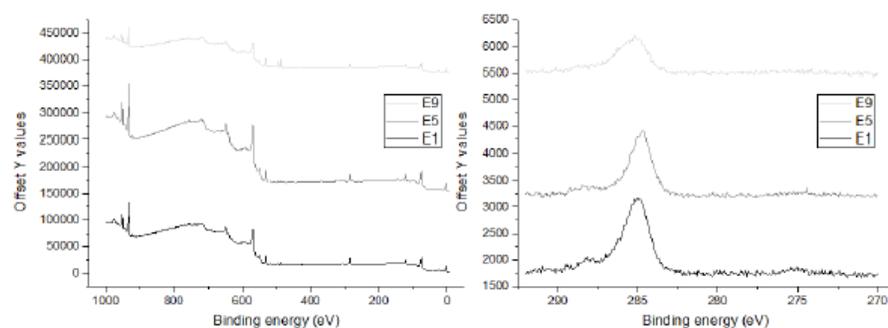


Figure 1: The XPS survey and C1s spectra from the samples E1, E5 and E9 measured with a monochromatic Al K α radiation

The cleanliness of the samples were investigated with XPS measurements. The level of cleanliness was determined by the carbon content on the surface. From the sample surface counts for Cu2p $_{3/2}$, C1s, O1s, Sn3d $_{5/2}$ and Ag3d $_{5/2}$ were collected. The tin and the silver

counts were assumed from salts by the soldering. The copper signal is from the sample surface, the oxygen from oxides and organics and the carbon from the organics. The carbon content in At.-% was calculated through the relative counts divided by photoionization factors described by literature [36]. The variation of the carbon content from the samples E1 – E9 were between 36 - 59 At.-%. E1 is the experiment with the highest measured level of carbon on the surface with 59.0 At.-%. This could be easily explained by the fact that E1 have the shortest cleaning duration and the lowest concentration of the cleaning agents A200 and CI20. E8 (36.9 At.-%) and E9 (37.2 At.-%), with the same set of cleaning parameters, have the lowest carbon content and so the best level of cleanliness. The sample E5 is in between of E1 and E9 with the carbon content of 46.9 At.-%. In Fig.1 the XPS survey spectra and the C1s spectra of E1, E5 and E9 is shown. The decrease of the C1s counts at 285 eV for E9 compared to E1 is shown.

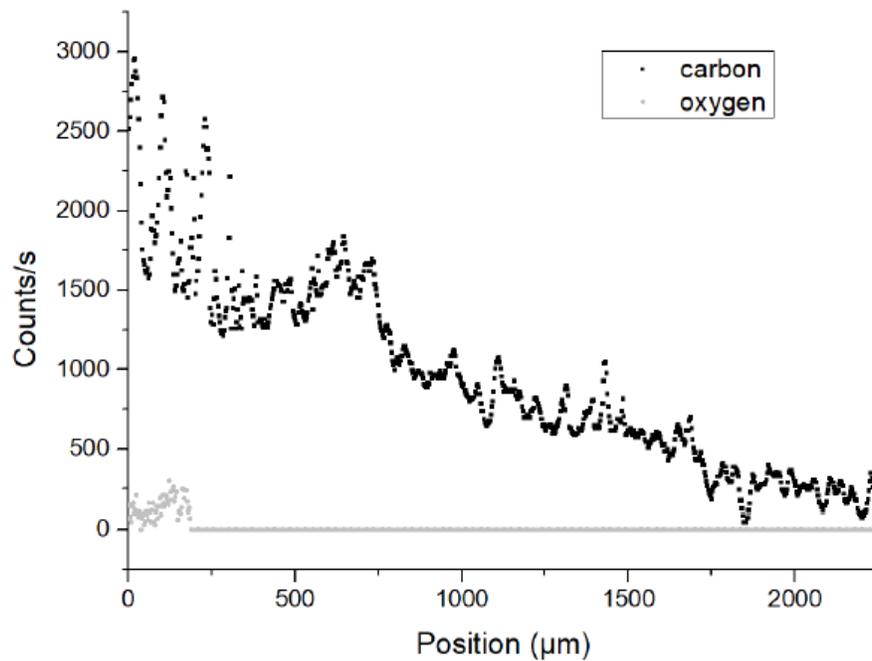


Figure 2: The AES line scan of sample E4. The carbon counts were collected by the C KVV Auger peak at 269.5 eV. And the oxygen counts from O KVV peak at 514.5 eV

In Fig. 2 the AES line scan of E4 is presented. The carbon counts were from the C KVV Auger peak at 269.5 eV. [37] In addition the counts from O KVV peak at 514.5 eV, were collected [37,38]. The AES line scan was started 1 mm away from solder paste and were leaded into the sample center, measuring only on the copper surface. The closer the measurement were at the center of the sample, the more far away it were from the solder

paste, and thus from the origin of the organic residues. This effect of the distance to the solder paste could also be observed by the results of the measurement. At the nearest spot to the solder paste the AES detected more counts of carbon and oxygen. Additionally at these measurement positions the number of counts were subjected to higher fluctuations. It can be assumed that the closer range to the solder causes to rise the carbon level and the inhomogeneous distribution of the organic residues. At 300 μm away from the starting point, less counts were detected, then at the position before. Also the number of counts were more homogeneous. At 800 μm away from the starting point the counts were decreasing linearly until 1700 μm were reached. After the 1700 μm no significant change in the counts were observed. The oxygen counts were only observed at the first 250 μm , it can be assumed in the distance of 250 μm from the solder paste the contamination is higher and differs chemically from the rest. A possible hypothesis would be that the initial contamination is higher at this distance and therefore a higher concentration and variation of residues were left over after an insufficient cleaning step, but this theory could not be proven.

The XPS and AES measurements have shown that the level of organic residues on the surface from carbon differs depending on the previous cleaning steps and the distance to the solder paste. Additionally it was shown that a too short cleaning step with too less concentration of the cleaning agent leads to flux residues on the surface and to an insufficient level of cleanliness.

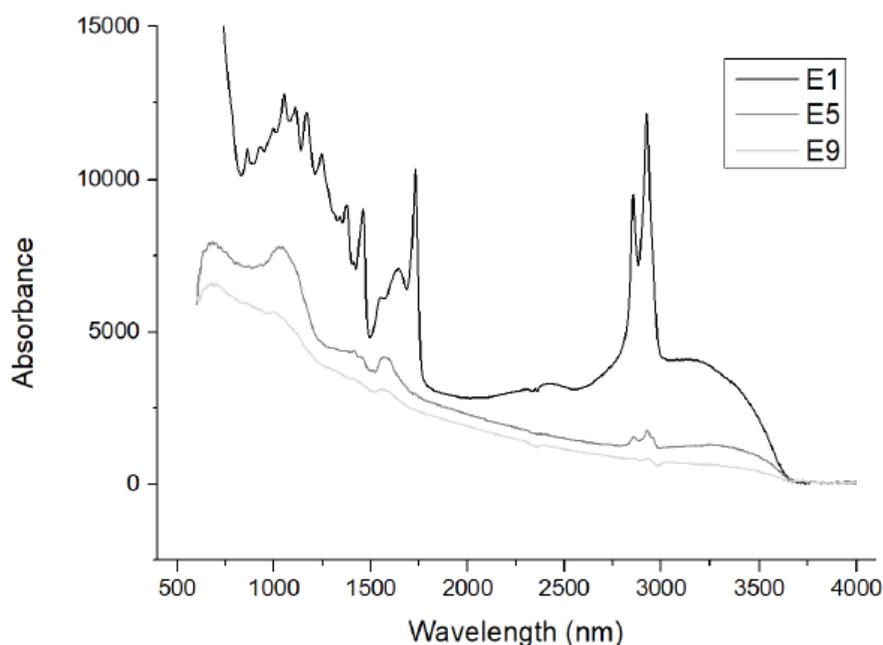


Figure 3: The FTIR spectra of the samples E1, E5 and E9 obtained in attenuated total reflection (ATR) mode

The FTIR spectra of the samples E1, E5 and E9, at the same spot distance from solder paste, is shown in Fig.3. It is immediately apparent that these spectra differ significantly, although these spectra have a different level of organic residues. In the spectra of E1 the bands at about 2930 and 2854 cm^{-1} to asymmetric and symmetric C–H stretching motions of aliphatic groups were visible. Additionally the band at 1720 cm^{-1} , which were generally due to C=O stretching of COOH and other carbonyl groups, were observed. At 1640 cm^{-1} the band of C=O and C=C stretching could be vaguely observed. [39, 40]

In the other two spectra these bands became less intense and only vaguely recognizable. For the E1 sample, which have the highest carbon content in At.-% detected by XPS, the absorbance of the organic residues of CH, C=C and C=O groups is detectable. For E5 and E9 the difference in the absorbance of the peaks is small. No quantification of the carbon content by FTIR was performed. The information of functional groups, CH, C=C and C=O groups were fitting with the information from literature of organic residues after soldering consist mainly of different organic acids like abietic acid, succinic acid, glutaric acid and adipic acid. [12-15].

If the cleaning step were insufficient it is assumable to find organic residues like CH, C=C and C=O on the surface. On the other samples of E1 - E9 the FTIR measurements were also performed, but the bands at 2930 and 2854 cm^{-1} , 1720 cm^{-1} and 1640 cm^{-1} were only roughly or not detectable.

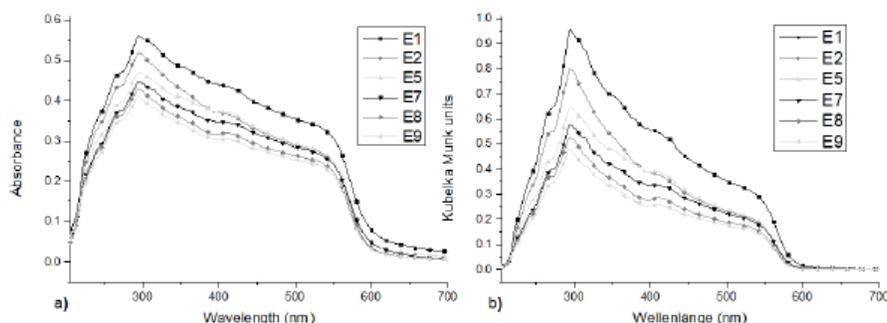


Figure 4: The diffuse reflection UV-Vis spectra from a) absorbance b) Kubelka-Munk

The samples were investigated by UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy. For each group of Experiment 28 samples were measured and the average over the wavelength was conducted. In Fig. 4 a) selected absorbance spectra, with the average over the wavelength, were shown. About 250 nm a band arises, which have the maximum at 295 nm and then decreases in absorbance linearly until 550 nm. After the 550 nm the absorbance drops nearly to zero. Between the samples of E1 - E9 the absorbance differs over the whole band from 250 – 550 nm. This band with the maximum of 295 nm agrees with the literature, where the absorbance of aliphatic dicarboxylic acids is reported. [41, 42]

The spectra in Kubelka Munk units is shown in Fig. 4 b). In the Kubelka Munk units the maximum at 295 nm is more distinctive then in the absorbance spectra. The differences in

the Kubelka-Munk units between the samples E1 – E9 is more focused on the maximum and less on the band from 250 – 550 nm.

A PLS regression was used to derive complementary information of the carbon content measured by XPS and the collected UV-Vis spectra of absorbance and Kubelka-Munk. The raw spectra of E1, E2, E4, E6, E7 and E9 were used to generate the prediction model of the PLS. The spectra of E3, E5 and E8 were not included in the PLS model, they were used for the prediction. For data preprocessing only a nine-point Savitzky-Golay smoothing was conducted. Both PLS models were generated using systematic full crossvalidation and the NIPLAS algorithm. In Fig 5 a) the scores plot of the absorbance model and b) the regression coefficients plot of the absorbance model were shown. Two factors were needed to minimize calibration and validation error for the presented set of samples. The first factor describes 89 % of the UV-Vis data and 66 % of the carbon content data. The second factor describes 11 % of the UV-Vis and 25 % of the carbon content data. In the scores plot the samples were well discriminated, all groups were in sharp clusters. The sample E9 with the lowest carbon content in At.-% measured with XPS were below average of factor-1. Samples of E1 or E4 with a high measured carbon content in At.-% were above average of factor-1. In the regression coefficients plot of factor-1 the information of the spectra were in between 250 – 550 nm, which represents the maximum band from the raw spectra. For factor-2 the area between 400 – 600 nm is strongly correlated.

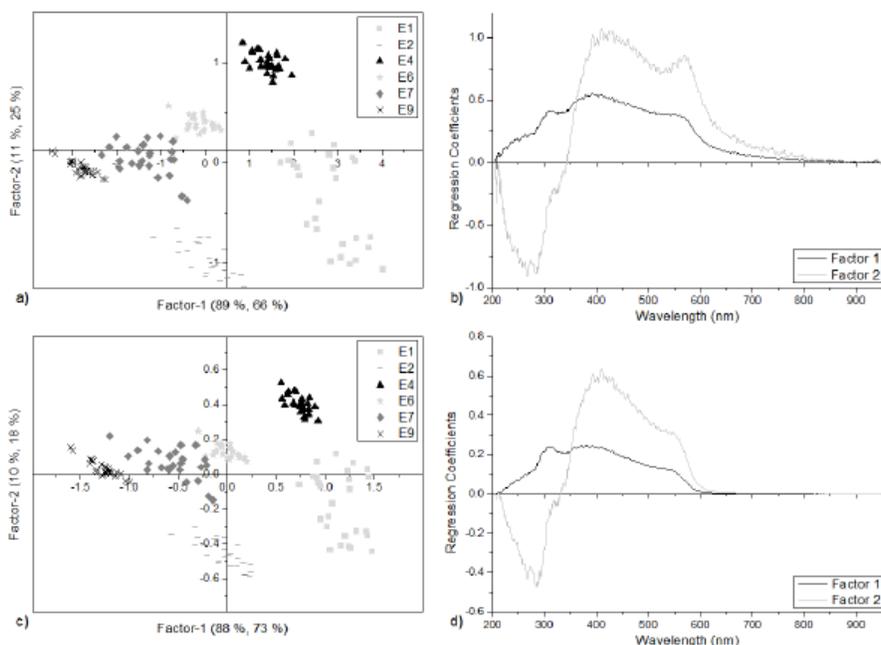


Figure 5: The PLS plots of a) the scores from absorbance model b) the regression coefficients from absorbance model c) the scores from Kubelka-Munk model d) the regression coefficients from Kubelka-Munk model

In Fig. 5 c) the scores plot and d) the regression coefficients plot of the Kubelka-Munk model were shown. For this PLS model two factors were needed to minimize calibration and validation error for the presented set of samples. The PLS model of the Kubelka-Munk describes with the first factor 88 % of the UV-Vis data and 73 % of the organic residues data. The second factor describes 10 % of the UV-Vis data and 18 % of the organic residues data. For the Kubelka-Munk model the samples in the scores plot were well discriminated, all groups were in sharp clusters. For the first factor, samples with a high carbon content, were above the average and samples with a low carbon content were below the average. In the regression coefficients plot of factor-1 the information of the spectra were in between 300 – 450 nm. For the second factor the area between 350 – 550 nm is more correlated. For both models it were shown that a high absorbance value about 300 – 500 nm in the raw spectra is strongly correlated to higher values of carbon.

In Fig. 6 the predicted vs. reference plot of the PLS model a) absorbance b) Kubelka-Munk is shown. The root mean square error of calibration and validation (RMSECV) is a tool for evaluating the robustness was calculated according to the literature. [43] The RMSECV is for the PLS model absorbance 1.60 At.-% and for the PLS model Kubelka-Munk 1.63 At.-%, respectively. The bias is for the absorbance model -0.01 and for the Kubelka-Munk model -0.03. The R^2 (Pearson) is 0.96 and 0.96. Comparing all these values for both PLS models, the results indicate that both models can describe the UV-Vis spectra correlated to the carbon content. This is also revealed by the relative error of 2.7 % for both models. With both models we predicted the carbon content in At.-% of spectra of sample E3, E5 and E8. Therefore, the average above wavelength of the 28 samples were performed. Then we compared the prediction with the values measured by XPS. Table 2 present the values of the prediction and the XPS measurement and the difference between the measurement and the prediction. The value for the maximum deviation between prediction and measurement is 1.4 At.-% for the absorbance model and 1.8 At.-% for Kubelka-Munk model, is considered satisfactory. For further proof all 28 samples of E8 were independently predicted by both models. For the absorbance model the calculated average is 40.2 At.-%, the standard deviation is 1.2 At.-% and the median is 40.2 At.-%. For the Kubelka-Munk model the calculated average is 40.1 At.-%, the standard deviation is 1.1 At.-% and the median is 40.1 At.-%.

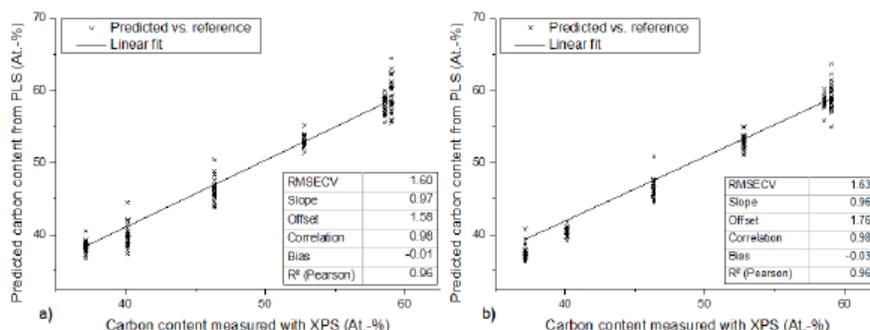


Figure 6: The predicted vs reference plot with the values of the carbon content in At.-% calculated using the PLS model of a) absorbance b) Kubelka -Munk

Table 2: PLS prediction of E3, E5 and E8 for the model of absorbance (abs) and the model of Kubelka-Munk (KM)

Designation	Predicted by PLS (At.-%)	Deviation by PLS (At.-%)	Measured by XPS (At.-%)	Delta PLS/XPS (At.-%)
E3 (abs)	43.2	3.2	43.1	0.1
E5 (abs)	45.9	2.5	46.9	1.0
E8 (abs)	38.3	2.5	36.9	1.4
E3 (KM)	43.7	2.3	43.1	0.6
E5 (KM)	45.8	2.5	46.9	1.1
E8 (KM)	38.7	3.1	36.9	1.8

Conclusion

It was shown that the cleaning after soldering is depending on the cleaning process parameters. These parameters determine the level of cleanliness, which can be defined as the carbon content in At.-% measured by XPS. Additionally the carbon content of the surface decrease over the distance to the solder paste. At the surface transition from copper to tin to the organic residues were at the maximum. In the FTIR spectra CH, C=C and C=O was detected on the surface. The UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy was able to differentiate between the samples with different levels of organic residues. The PLS scores showed the discrimination of these groups over factor-1 in their level of absorbance. We showed that samples with high carbon content have a higher absorbance in the wavelength of 250 – 550 nm. By predation through the PLS we were able to quantify the carbon content in At.-% with a relative error of 2.7 %. We were able to determine the level of cleanliness on the surface via UV-Vis spectroscopy. In addition, the cheap and easy-to-use UV-Vis spectroscopy facilitates these measurements in environments without access to expensive ultra-high vacuum techniques like AES or XPS.

Conflict of Interest

The Authors declare that there is no conflict of interest.

Funding

The authors received no financial support for the research, authorship, and/or publication of this article.

ORCID iD

Tim Englert <https://orcid.org/0000-0001-8622-917X>

Jan Stiedl <https://orcid.org/0000-0001-5553-8631>

References

- [1] Kanegsberg, B., & Kanegsberg, E. (2000). Handbook for critical cleaning. CRC press. 149-159
- [2] S.J. Cho, K.W. Paik, Y.G. Kim, The effect of the oxidation of Cu-base leadframe on the interface adhesion between Cu metal and epoxy molding compound, IEEE Trans. Components Packag. Manuf. Technol. Part B. 20 (1997) 167–175. doi:10.1109/96.575569.
- [3] B.H. Moon, H.Y. Yoo, K. Sawada, Optimal oxidation control for enhancement of copper lead frame-EMC adhesion in packaging process, in: 48th Electron. Components Technol. Conference, Seattle, WA, USA, 1998. doi:10.1109/ECTC.1998.678861.
- [4] R. Berriche, S.C. Vahey, B.A. Gillet, Effect of oxidation on mold compound-copper leadframe adhesion, in: Proc. Int. Symp. Adv. Packag. Mater. Process. Prop. Interfaces, Braselton, GA, USA, 1999. doi:10.1109/ISAPM.1999.757291.
- [5] T.G. Kang, I.S. Park, J.H. Kim, K.S. Choi, Characterization of oxidized copper leadframes and copper Epoxy Molding Compound interface adhesion in plastic package, 3rd Int. Conf. Adhes. Join. Coat. Technol. Electron. Manuf. 1998, Proc. (1998) 106–111.

- [6] R. Berriche, R. Lowry, M.I. Rosenfield, An oxidation study of Cu leadframes, in: Proc. - Int. Symp. Adv. Packag. Mater. Process. Prop. Interfaces, 1999: pp. 275–281. doi:10.1109/ISAPM.1999.757326.
- [7] Stiedl, Jan, et al. "Characterization of oxide layers on technical copper material using ultraviolet visible (UV–Vis) spectroscopy as a rapid on-line analysis tool." *Applied spectroscopy* 73.1 (2019): 59-66.
- [8] Davis, G. D. (1993). Contamination of surfaces: origin, detection and effect on adhesion. *Surface and interface analysis*, 20(5), 368-372.
- [9] Gause, R. L. (1989). A Noncontacting Scanning Photoelectron Emission Technique for Bonding Surface Cleanliness Inspection.
- [10] Petersson, L., et al. "Effect of surface cleanliness of aluminium substrates on silicone rubber adhesion." *Journal of Physics D: Applied Physics* 44.3 (2010): 034011.
- [11] Onuki, Jin, Masahiro Koizumi, and Isao Ishikawa. "Effects of Frequency and Surface Cleanliness of Al–Si Electrode on Ultrasonic Bonding Characteristics of Thick Al Wire Bonding." *Materials transactions, JIM* 37.9 (1996): 1492-1496.
- [12] Fieser, Louis F., and Mary Fieser. *Natural Products Related To Phenanthrene*. 3rd. Reinhold Publishing Corporation.; New York, 1949.
- [13] Smith, Brian A., and Laura J. Turbini. "Characterizing the weak organic acids used in low solids fluxes." *Journal of Electronic Materials* 28.11 (1999): 1299-1306.

- [14] Piotrowska, Kamila, Morten Stendahl Jellesen, and Rajan Ambat. "Thermal decomposition of solder flux activators under simulated wave soldering conditions." *Soldering & Surface Mount Technology* 29.3 (2017): 133-143.
- [15] Smith, Philip A., et al. "Oxidized resin acids in aerosol derived from rosin core solder." *American Industrial Hygiene Association Journal* 59.12 (1998): 889-894.
- [16] Verdingovas, Vadimas, Morten Stendahl Jellesen, and Rajan Ambat. "Solder flux residues and humidity-related failures in electronics: relative effects of weak organic acids used in no-clean flux systems." *Journal of Electronic Materials* 44.4 (2015): 1116-1127.
- [17] Hansen, Kirsten Stentoft, et al. "Effect of solder flux residues on corrosion of electronics." *Reliability and Maintainability Symposium, 2009. RAMS 2009. Annual. IEEE, 2009.*
- [18] Conseil, H el ene, et al. "Decomposition of no-clean solder flux systems and their effects on the corrosion reliability of electronics." *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 27.1 (2016): 23-32.
- [19] Zhan, Sheng, Michael H. Azarian, and Michael Pecht. "Reliability of printed circuit boards processed using no-clean flux technology in temperature–humidity–bias conditions." *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability* 8.2 (2008): 426-434.
- [20] Rossi, Antonella, et al. "XPS, AES and ToF-SIMS investigation of surface films and the role of inclusions on pitting corrosion in austenitic stainless steels." *Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to*

the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films 29.7 (2000): 460-467.

- [21] Bexell, Ulf. Surface characterisation using ToF-SIMS, AES and XPS of silane films and organic coatings deposited on metal substrates. Diss. Acta Universitatis Upsaliensis, 2003.
- [22] Scheuerlein, C., and M. Taborelli. "The assessment of metal surface cleanliness by XPS." *Applied surface science* 252.12 (2006): 4279-4288.
- [23] M. Taborelli, *Cleaning and surface properties*, Tech. Rep.(CERN, 2006).
- [24] Yang, Jianguo, JOSEPH MCGUIRE, and EDWARD KOLBE. "Use of the equilibrium contact angle as an index of contact surface cleanliness." *Journal of food protection* 54.11 (1991): 879-884.
- [25] Williams, Darren L., and Trisha M. O'Bryon. "Cleanliness verification on large surfaces: Instilling confidence in contact angle techniques." *Developments in Surface Contamination and Cleaning: Methods of Cleaning and Cleanliness Verification*. 2013. 163-181.
- [26] Bixenman, Mike, et al. "ION chromatography component specific cleanliness testing for process acceptability." 2018 Pan Pacific Microelectronics Symposium (Pan Pacific). IEEE, 2018.
- [27] Torrent, J. O. S. É., and Vidal Barron. "Diffuse reflectance spectroscopy." *Methods of soil analysis. Part 5* (2008): 367-387.
- [28] Reeves III, James B. "Near-versus mid-infrared diffuse reflectance spectroscopy for soil analysis emphasizing carbon and laboratory versus

on-site analysis: where are we and what needs to be done?." *Geoderma* 158.1-2 (2010): 3-14.

- [29] Weckhuysen, Bert M., Israel E. Wachs, and Robert A. Schoonheydt. "Surface chemistry and spectroscopy of chromium in inorganic oxides." *Chemical Reviews* 96.8 (1996): 3327-3350.
- [30] Gao, Xingtao, and Israel E. Wachs. "Investigation of surface structures of supported vanadium oxide catalysts by UV- vis- NIR diffuse reflectance spectroscopy." *The Journal of Physical Chemistry B* 104.6 (2000): 1261-1268.
- [31] Furube, Akihiro, et al. "Charge carrier dynamics of standard TiO₂ catalysts revealed by femtosecond diffuse reflectance spectroscopy." *The Journal of Physical Chemistry B* 103.16 (1999): 3120-3127.
- [32] Pasikatan, Melchor C., et al. "Near infrared reflectance spectroscopy for online particle size analysis of powders and ground materials." *Journal of Near Infrared Spectroscopy* 9.3 (2001): 153-164.
- [33] Driver, R. D., & Didona, K. (2009, April). Online high-speed NIR diffuse-reflectance imaging spectroscopy in food quality monitoring. In *Sensing for Agriculture and Food Quality and Safety* (Vol. 7315, p. 73150J). International Society for Optics and Photonics.
- [34] Blitz, Jonathan P. "Diffuse reflectance spectroscopy." *Modern Techniques in Applied Molecular Spectroscopy* 14 (1998): 185.

- [35] E. Hecht. "The propagation of light" In: K. Flathman, M. Bortakur, V Tiwari, editors. Optics. Harlow, UK: Pearson Education Limited, 2017. Chap. 4, pp. 123-125.
- [36] Yeh, J. J., & Lindau, I. (1985). Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters: $1 \leq Z \leq 103$. Atomic data and nuclear data tables, 32(1), 1-155.
- [37] Timmermans, B., Reniers, F., Hubin, A., & Buess-Herman, C. (1999). Chemical effects in the Auger spectrum of copper–oxygen compounds. Applied surface science, 144, 54-58.
- [38] Bubert, H., Korte, M., Garten, R. P., Grallath, E., & Wielunski, M. (1994). Application of factor analysis in electron spectroscopic depth profiling on copper oxide. Analytica chimica acta, 297(1-2), 187-195.
- [39] Pretsch, E., Buehlmann, P., Affolter, C., Pretsch, E., Buehlmann, P., & Affolter, C. (2000). Structure determination of organic compounds (p. 108). Berlin: Springer-Verlag.
- [40] Günzler, H., & Gremlich, H. U. (2012). IR-Spektroskopie: Eine Einführung. John Wiley & Sons.
- [41] Maria, H. J., & McGlynn, S. P. (1972). Electronic states of oxalic acid and dimethyloxalate. Absorption studies. Journal of Molecular Spectroscopy, 42(1), 177-196.
- [42] Lund Myhre, C. E., & Nielsen, C. J. (2004). Optical properties in the UV and visible spectral region of organic acids relevant to tropospheric aerosols. Atmospheric Chemistry and Physics, 4(7), 1759-1769.

- [43] H. Zhan, J. Fang, L. Tang, H. Yang, et al. "Application of Near-Infrared Spectroscopy for the Rapid Quality Assessment of Radix Paeoniae Rubra". *Spectrochim. Acta, Part A*. 2017. 183: 75–83.

c) Zusätzliche Abbildungen und Berechnungen Ergebnisse und Diskussion

Siliziumwafer mit definierter Oxidschicht

Als Vergleichsproben werden kommerziell verfügbare Siliziumwafer verwendet auf denen eine definierte Oxidschicht von 100 nm aufgebracht worden ist. Über die Sensitivitätsfaktoren kann dann die Abtragsrate für andere Metalle berechnet werden. Beachtet werden muss hier allerdings, dass die Sensitivitätsfaktoren lediglich für den metallischen Stoff gelten, nicht aber für das Oxid. Die Tiefenprofile sind in Anhang c) zu finden.

Bevor weitere Berechnungen erfolgen, muss definiert werden, welcher Punkt als Endpunkt der Oxidschicht definiert wird. In der Literatur werden verschiedene Ansätze verfolgt. So wird teilweise bei einer Sauerstoffkonzentration von unter 10 % die Oxidschicht als durchdrungen angesehen. Auf der anderen Seite wird dieser Punkt oft auch gesetzt, sobald kein Sauerstoff mehr nachgewiesen werden kann. [107] Für die folgenden Betrachtungen wurde der zweite Ansatz verfolgt. Zu beachten ist, dass beide Ansätze stets miteinander vergleichbar sind, die Oxidschichtdicke allerdings relativ zueinander gesehen unterschiedlich ist.

Aus den Tiefenprofilen, die neben der Abbildung 27 im Anhang c) zu finden sind, ergibt sich eine mittlere Dauer für das Sputtern von $50,5 \pm 3,3$ min. Da die Schichtdicke des Oxids mit 100 nm bekannt ist, kann diese in die Abtragsrate 1,99 nm/min umgerechnet werden. Vergleicht man nun die Sensitivitätsfaktoren 1,2 von Silizium und 3,9 von Kupfer [108] [137], so ergibt sich für Kupfer eine Abtragsrate von 2,35 nm/min.

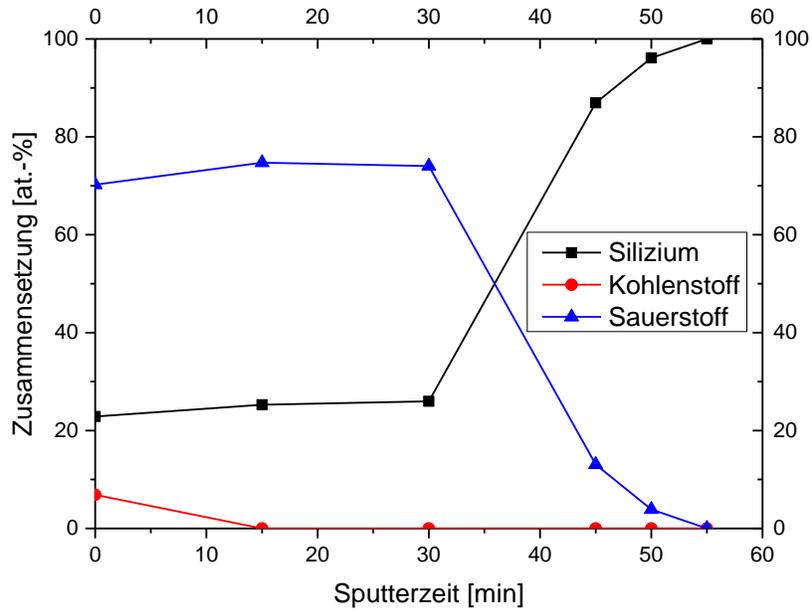


Abbildung 27: AES Tiefenprofil eines Siliziumwafers mit einer definierten Oxidschichtdicke von 100 nm zur Bestimmung der Abtragsrate für das Sputtern

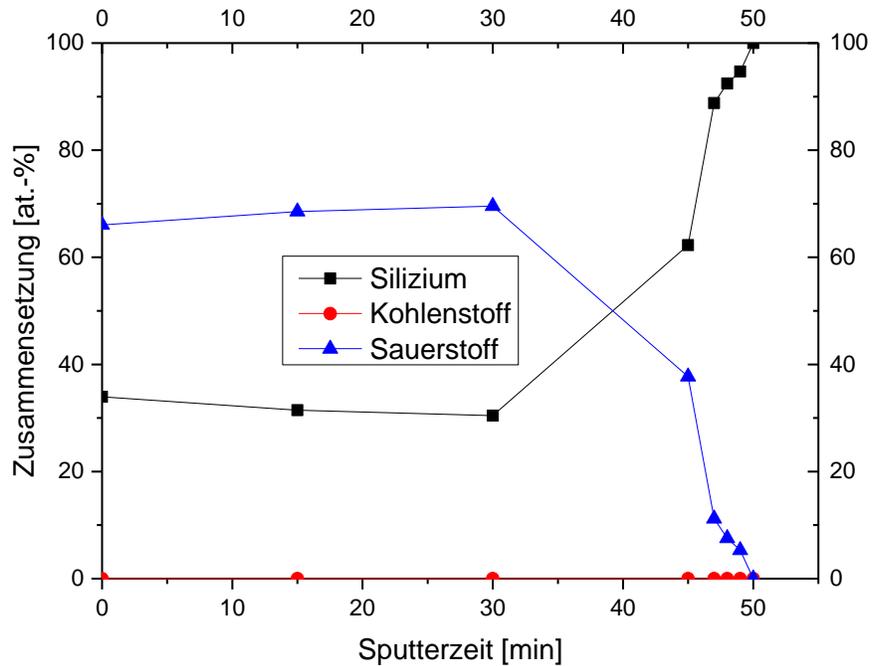


Abbildung 28: AES Tiefenprofil eines Siliziumwafers mit einer definierten Oxidschichtdicke von 100 nm zur Bestimmung der Abtragsrate für das Sputtern

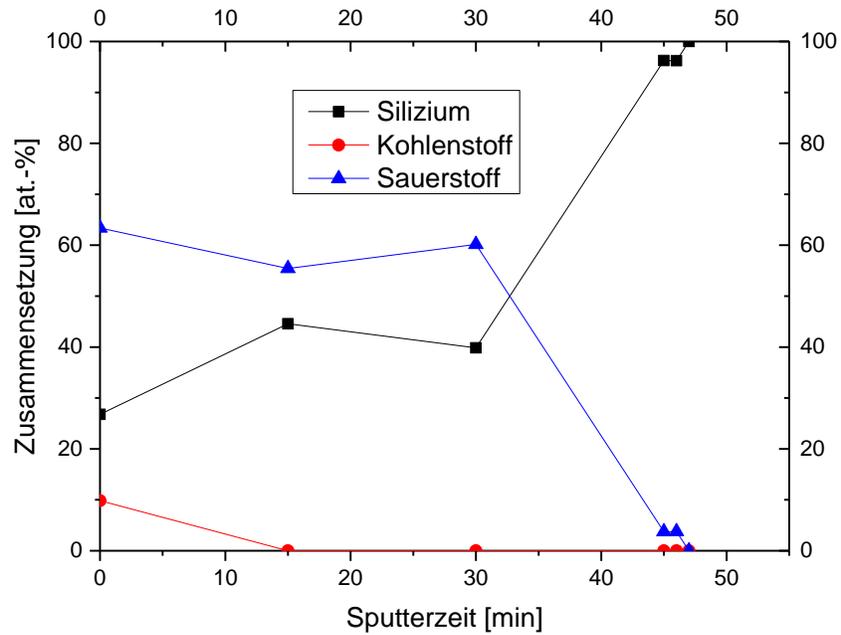


Abbildung 29: AES Tiefenprofil eines Siliziumwafers mit einer definierten Oxidschichtdicke von 100 nm zur Bestimmung der Abtragsrate für das Sputtern

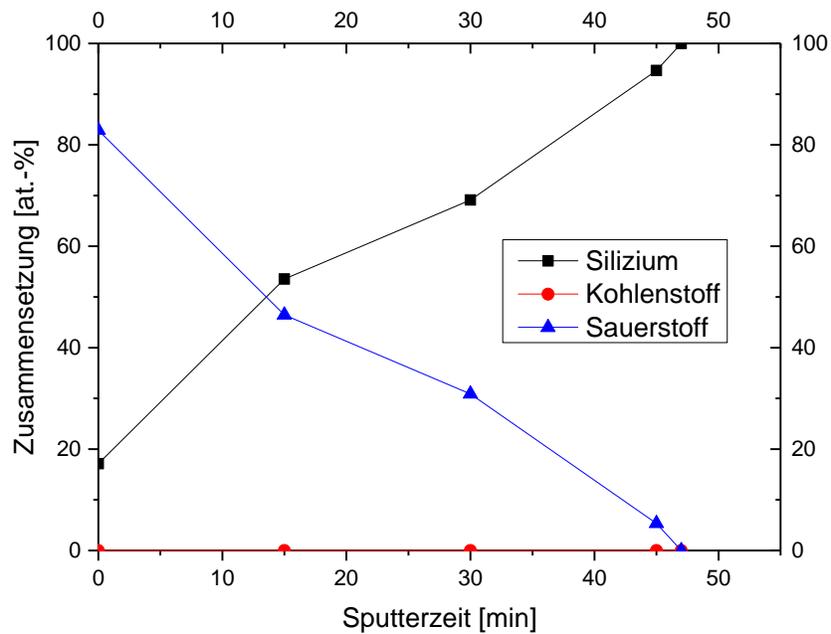


Abbildung 30: AES Tiefenprofil eines Siliziumwafers mit einer definierten Oxidschichtdicke von 100 nm zur Bestimmung der Abtragsrate für das Sputtern

Aufgedampftes Kupfer - Profilometer

Da Kupferoberflächen mit definierten Oxidschichten nicht käuflich erwerbbar sind, wird die Abtragsrate für das Sputtern von Kupferoxiden im Folgenden experimentell ermittelt. Hierfür wird ein handelsüblicher Siliziumwafer mit Kupfer bedampft und anschließend auf der Heizplatte bei 175 °C für 4 min oxidiert. Anschließend wird an verschiedenen Punkten des Wafers ein Tiefenprofil aufgenommen, auffindbar in den folgenden Abbildungen. Zur Ermittlung der Tiefe des Sputterkraters wird mit einem Profilometer, das verwendete Messgeräte und die Parameter der Messung sind in Anhang d) zu finden, die Oberfläche abgerastert und so der Unterschied zwischen der erzeugten Oxidschicht und der Tiefe des Kraters gemessen. Ein solches Profil des Sputterkraters ist in nach den Tiefenprofilen gezeigt.

Im Folgenden wurde die Tiefe des Sputterflecks an 10 verschiedenen Punkten gemessen und eine mittlere Tiefe von $24,6 \pm 0,8 \text{ nm}$ ermittelt. Die ermittelte Dauer von 5,2 min bis die Oxidschicht entfernt wurde, kann nun mit der Tiefe verrechnet werden um die Abtragsrate zu erhalten.

$$z/t = \frac{\text{Tiefe}}{\text{Dauer}} = \frac{24,6 \pm 0,8 \text{ nm}}{5,2 \text{ min}} = 4,73 \frac{\text{nm}}{\text{min}} \quad \text{Formel 5}$$

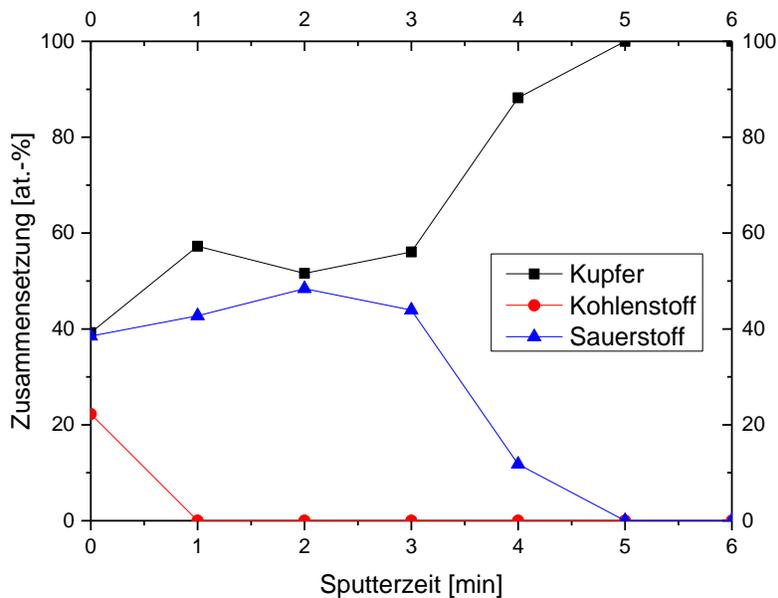


Abbildung 31: Ermittlung der Sputterdauer bei einer Kupferoxidschicht auf einer, auf einen Siliziumwafer aufgedampften Kupferschicht – Messpunkt 1

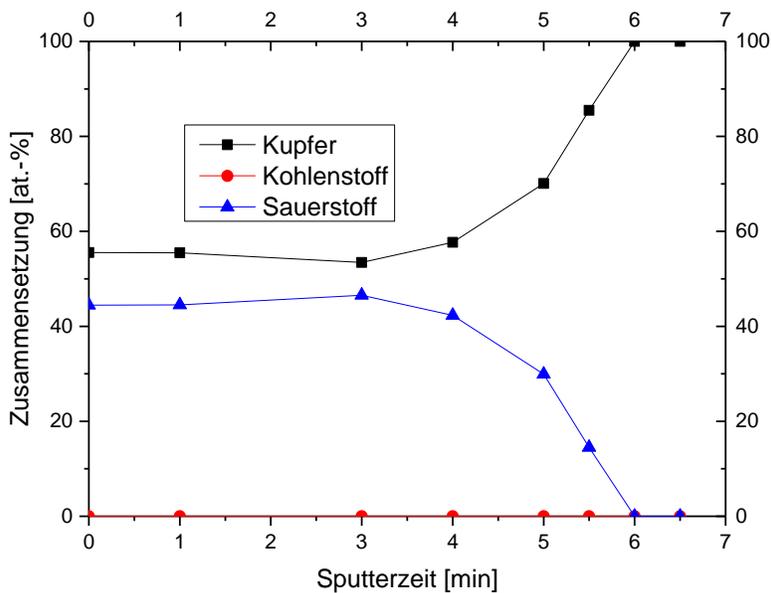


Abbildung 32: Ermittlung der Sputterdauer bei einer Kupferoxidschicht auf einer, auf einen Siliziumwafer aufgedampften Kupferschicht – Messpunkt 2

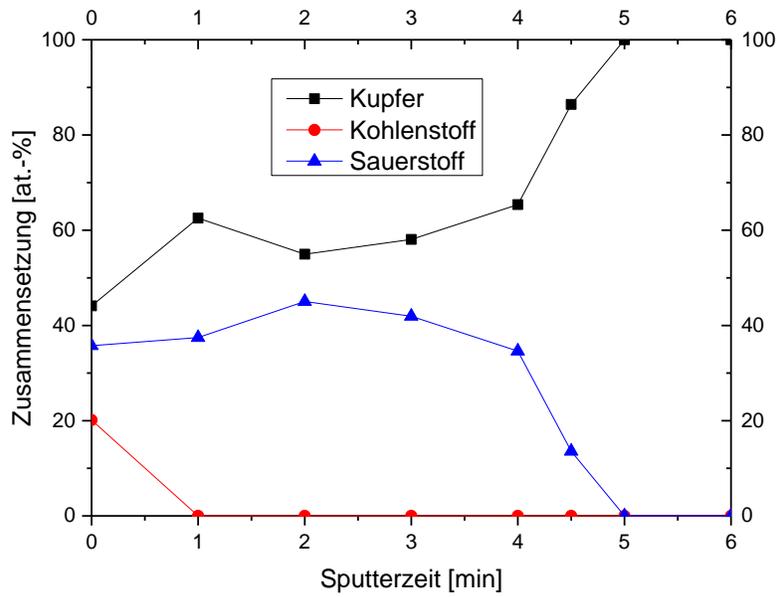


Abbildung 33: Ermittlung der Sputterdauer bei einer Kupferoxidschicht auf einer, auf einen Siliziumwafer aufgedampften Kupferschicht – Messpunkt 3

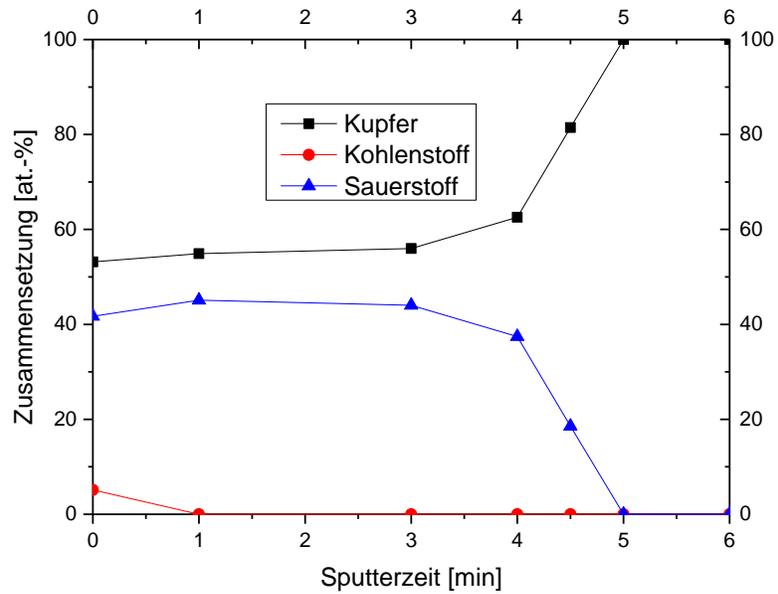


Abbildung 34: Ermittlung der Sputterdauer bei einer Kupferoxidschicht auf einer, auf einen Siliziumwafer aufgedampften Kupferschicht – Messpunkt 4

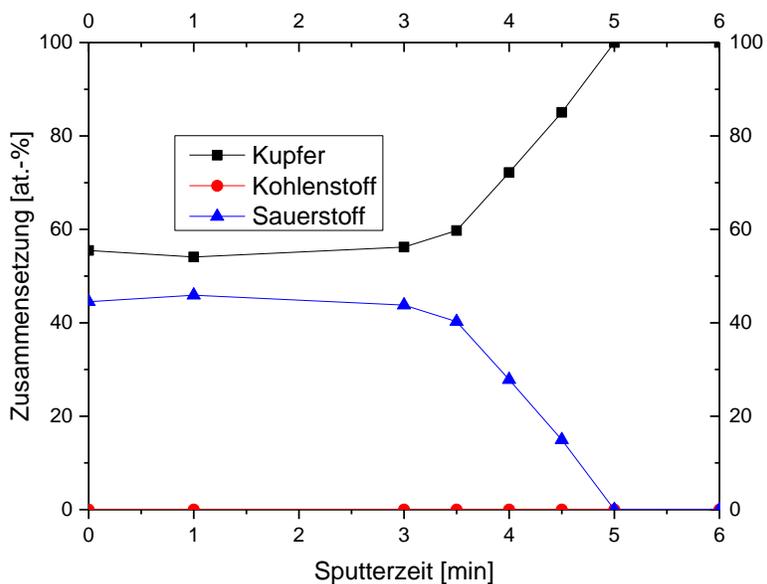


Abbildung 35: Ermittlung der Sputterdauer bei einer Kupferoxidschicht auf einer, auf einen Siliziumwafer aufgedampften Kupferschicht – Messpunkt 5

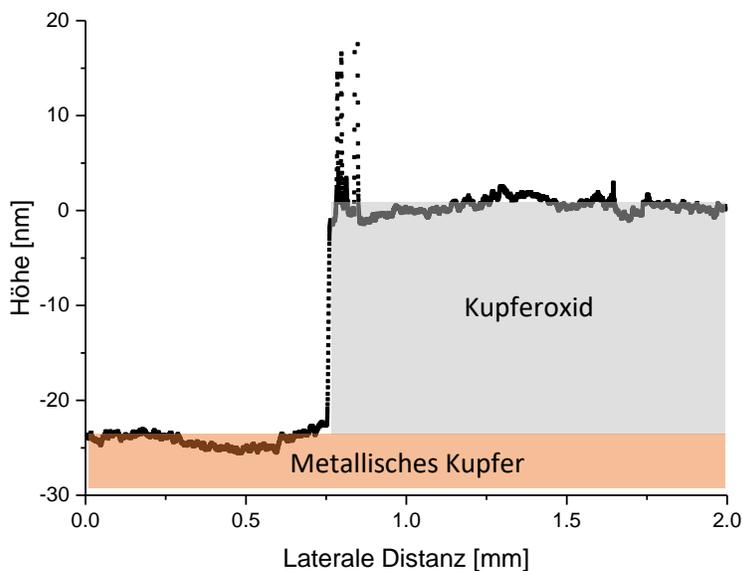


Abbildung 36: Profilometeraufnahme eines Sputterkraters einer Kupferprobe nachdem die Oxidschicht entfernt wurde

Berechnung über Probenstrom

Eine weitere Methode zum Ermitteln der Abtragsrate erfolgt über eine Berechnung über den gemessenen Probenstrom während des Sputterns. Dabei wird zunächst der gemessene Strom auf die Fläche des Sputterflecks bezogen und über die Elementarladung die Anzahl der Argon-Ionen berechnet welche pro Sekunde auf den Sputterfleck auftreffen. Anschließend wird über die Gitterkonstante und die Einheitszelle ermittelt, wie viele Kupferatome in einer Monolage auf der Fläche des Sputterflecks liegen. Werden im Folgenden die berechnete Anzahl der Argon-Ionen pro Sekunde mit der Anzahl der Kupferatome verglichen, so ergibt sich die Dauer für den Abtrag einer Monolage Kupferatome. Diese Zeit und die Dickeninformation der Monolage kann schlussendlich in die Abtragsrate in nm/min umgerechnet werden.

Die Anzahl der Argon-Ionen, welche pro Sekunde auf die Fläche des Sputterflecks treffen, wird berechnet nach folgender Formel.

$$n_{Ar^+} = \frac{I_P}{e \cdot A} \quad \text{Formel 6}$$

Gegen die Anzahl der Argon-Ionen, welche auf die Oberfläche treffen, werden nun im Folgenden die Anzahl der Kupferatome berechnet, die in einer Monolage auf der Fläche von 1 cm liegen.

$$n_{Cu^+} = \frac{n_{CuEZ}}{A_P^2} \quad \text{Formel 7}$$

Nun kann die Zeit berechnet werden bis eine Monolage, welche die Dicke der Hälfte der Gitterkonstante beträgt, abgetragen wurde.

$$t_{ML} = \frac{n_{Cu^+}}{n_{Ar^+}} \quad \text{Formel 8}$$

Über die Dicke der Monolage und unter Berücksichtigung des Sputterausbeute von Kupfer bei der Sputterspannung von 3,5 keV, welches das Verhältnis von Sputter- zu abgetragenen Atom angibt, kann die Abtragsrate berechnet werden.

$$z/t = \frac{d_{ML}}{t_{ML}} \cdot \text{Sputterausbeute} = 4,65 \frac{nm}{min} \quad \text{Formel 9}$$

Neben der Berechnung über die Fläche und Anzahl der Atome einer Einheitszelle, kann die Abtragsrate auch nach Hofmann [107] berechnet werden.

$$z/t = \frac{M}{\rho \cdot N_A \cdot e} \cdot S \cdot j_P = 4,63 \frac{nm}{min} \quad \text{Formel 10}$$

$$n_{Ar^+} = \frac{I_P}{e \cdot A} = \frac{8,0 \cdot 10^{-7} A}{1,6 \cdot 10^{-19} A \cdot s \cdot 0,1 cm^2} = 5,0 \cdot 10^{13} \frac{1}{cm^2 \cdot s}$$

n_{Ar^+}	Anzahl Argon-Ionen	
I_P	Strom auf Probenträger	$8,0 \cdot 10^{-7} A$
e	Elementarladung	$1,6 \cdot 10^{-19} A \cdot s$
A	Fläche Sputterfleck	$0,1 cm^2$

$$n_{Cu^+} = \frac{n_{CuEZ}}{A_P^2} = \frac{1}{(4,3 \cdot 10^{-8} cm)^2} = 5,4 \cdot 10^{14} \frac{1}{cm^2} \quad \text{Formel 11}$$

n_{Cu^+}	Anzahl Kupferatome	
n_{CuEZ}	Anzahl Kupferatome pro Einheitszelle	1
A_P	Gitterkonstante Kupfer(I)oxid	$4,3 \cdot 10^{-8} cm$ [137]

$$t_{ML} = \frac{n_{Cu^+}}{n_{Ar^+}} = \frac{5,4 \cdot 10^{14} \frac{1}{cm^2}}{5,0 \cdot 10^{13} \frac{1}{cm^2 \cdot s}} = 10,8 s \quad \text{Formel 12}$$

$$z/t = \frac{d_{ML}}{t_{ML}} \cdot \text{Sputterausbeute} = \frac{0,215 nm}{0,18 min} \cdot 3,9 = 4,65 \frac{nm}{min}$$

z/t	Abtragsrate	
d_{ML}	Dicke Monolage	$0,215 nm$
t_{ML}	Dauer zum Entfernen einer Monolage	$0,18 min$
Sputterausbeute	Verhältnis Sputterionen – abgetragene Atome	$3,9$ [138]

Berechnung nach Hofman [107]

$$z/t = \frac{M}{\rho \cdot N_A \cdot e} \cdot S \cdot j_P$$

Formel 13

z/t	Abtragsrate	
M	Molmasse	$0,14309 \frac{Kg}{mol}$
ρ	Dichte	$6000 \frac{Kg}{m^3}$
N_A	Avogadro Konstante	$6,02 \cdot 10^{23} \frac{1}{mol}$
e	Elementarladung	$1,6 \cdot 10^{-19} A \cdot s$
S	Sputterausbeute	3,9
j_P	Primärionendichte	$0,08 \frac{A}{m^2}$

$$z/t = \frac{0,14309 \frac{Kg}{mol}}{6000 \frac{Kg}{m^3} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \frac{1}{mol} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} A \cdot s} \cdot 3,9 \cdot 0,08 \frac{A}{m^2} = 7,72 \cdot 10^{-11} \frac{m}{s}$$

$$= 4,63 \frac{nm}{min}$$

Formel

14

Auswertung Versuchsplan Reinigung

Da die Reinigungsversuche als statistischer Versuchsplan geplant waren, werden die erzielten Ergebnisse der Kohlenstoffbelegungen auch als solcher ausgewertet. Das Ergebnis ist in Abbildung 37 als Pareto-Diagramm und in Tabelle 4 als kodierte Formel dargestellt.

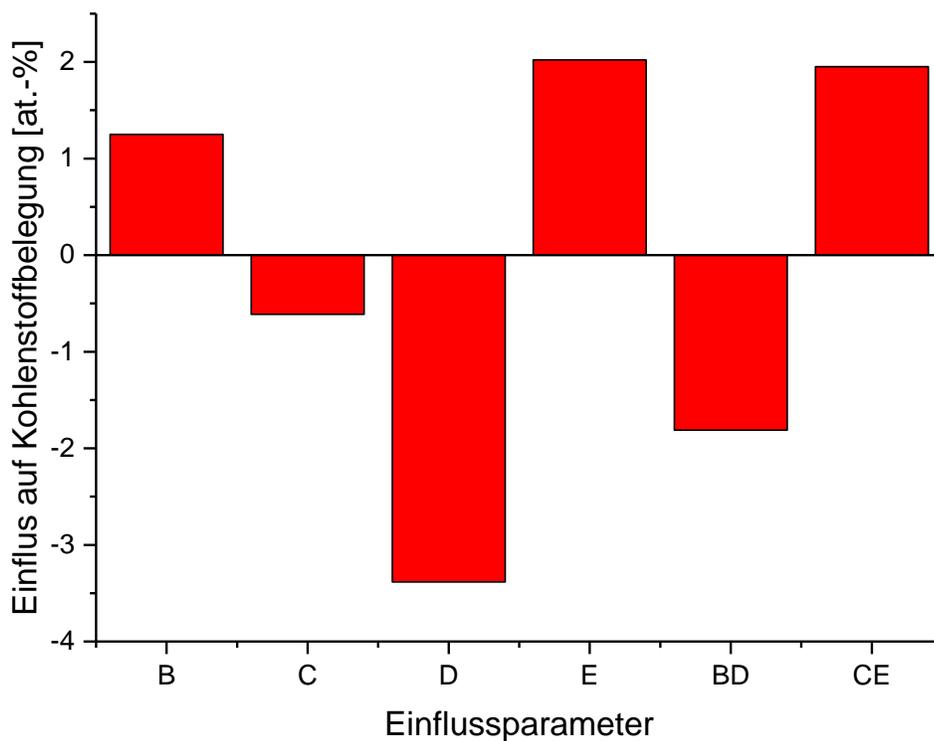


Abbildung 37: Pareto-Diagramm der signifikanten Parameter des Reinigungsversuchs. B: Reinigungsdauer, C: Konzentration Medium, D: Konzentration Additiv, E: Spüldauer

Tabelle 4: Kodierte Regressionsgleichung des Reinigungsversuchs

	Wert [at.-%]	Parameter
B(0)	48,02	
B	+1,25	Reinigungsdauer
C	-0,61	Konzentration Medium
D	+3,38	Konzentration Additiv
E	+2,02	Spüldauer
BD	-1,81	Wechselwirkung: B & D
CE	+1,95	Wechselwirkung: C & E

Aus der Auswertung des Versuchsplans ergibt sich ein signifikantes Modell, welches in der Abbildung 37 und der Tabelle 4 dargestellt ist. Die aufgeführten Parameter zeigen jeweils ebenfalls einen signifikanten Einfluss oder deren Wechselwirkung. Über die Auswertung der Zentralversuche ergibt sich eine signifikante Abweichung von der linearen Regression, welche in diesem Versuchsplan nicht weiter bewertet werden kann. Dafür müssen weitere Versuche folgen, um die Art der Abweichung zu beschreiben. Der Einfluss der Parameter auf die Kohlenstoffbelegung wird im Folgenden diskutiert. Zunächst zeigt die Reinigungsdauer einen signifikanten Einfluss, insbesondere als Wechselwirkung mit der Konzentration des Additivs. Als Additiv wird ein Metasilikat verwendet, welches die Chips auf den Schaltungsträgern vor dem aggressiven Medium beschützen soll. Neben der Wirkung auf den Chips, kann sich das Metasilikat allerdings auch auf der Kupferoberfläche anreichern und als Adsorptionsquelle für kohlenstoffhaltige Verbindungen sorgen. Das dieser Umstand sowohl von der Konzentration des Additivs, als auch von der Einwirkdauer im Reinigungsbad abhängig ist, wird ebenfalls vom Modell gezeigt. Der größte Einfluss ist dabei auf die Konzentration des Additivs, +3,38 at.-%, zurückzuführen, während es durch die Wechselwirkung mit der Reinigungsdauer, -1,81 at.-%, verringert wird. Die Reinigungsdauer an sich zeigt dabei einen positiven Effekt, +1,25 at.-%. Der Effekt der Wechselwirkung wird durch die starken Einflüsse der Einzelfaktoren aufgehoben.

Neben diesen beiden Faktoren spielt auch die Konzentration des Reinigungsmediums und die Spüldauer eine wichtige Rolle. So kann durch eine hohe Konzentration des Mediums die Kohlenstoffbelegung verringert werden, -0,61 at.-%, während die Spüldauer diese weiter erhöht, +2,02 at.-%. Die Wechselwirkung aus diesen beiden Faktoren führt zu einer weiteren Erhöhung, +1,95 at.-%. Erklärt werden kann dieser Umstand dadurch, dass das Medium zwar die Verunreinigungen entfernen kann, jedoch über eine höhere Konzentration mehr Reinigungskomponenten in das Spülbad verschleppt werden und dadurch eine Rückabscheidung auf der Oberfläche zu einer Erhöhung der Kohlenstoffbelegung führt.

Generell beschreibt das Modell die Vorstellungen des Reinigungsbades relativ gut, der R^2 liegt mit 0,80 auf einem, für so einen komplexen Vorgang, guten Niveau. Schlussendlich wurde der Zweck des Reinigungsversuchs erfüllt, da dadurch nachgewiesen werden konnte, dass sich die Verunreinigung durch Rückstände des Lötens mittels UV-Vis Spektroskopie beschreiben lassen. Zusätzlich lässt sich bei weiteren Versuchen der Reinigungsprozess optimieren.

Auswertung Versuchsplan Oxidschichtdickenrechner

Tabelle 5: Kodierte & tatsächliche Regressionsgleichung des Oxidschichtdickenrechners für Kupferblech

	Kodierter Wert	Tatsächlicher Wert	Erklärung
B(0)	19,54	2,82	
A	9,89	-0,01	Temperatur
B	11,84	-2,10	Zeit
B ²	-2,33	-0,03	Zeit ²
A*B	8,32	0,03	Wechselwirkung A & B

Tabelle 6: Kodierte & tatsächliche Regressionsgleichung des Oxidschichtdickenrechners für Kupfersenken

	Kodierter Wert	Tatsächlicher Wert	Erklärung
B(0)	28,05	13,92	
A	9,75	-,05	Temperatur
B	13,50	-2,18	Zeit
B ²	-3,10	-0,04	Zeit ²
A*B	9,28	0,03	Wechselwirkung A & B

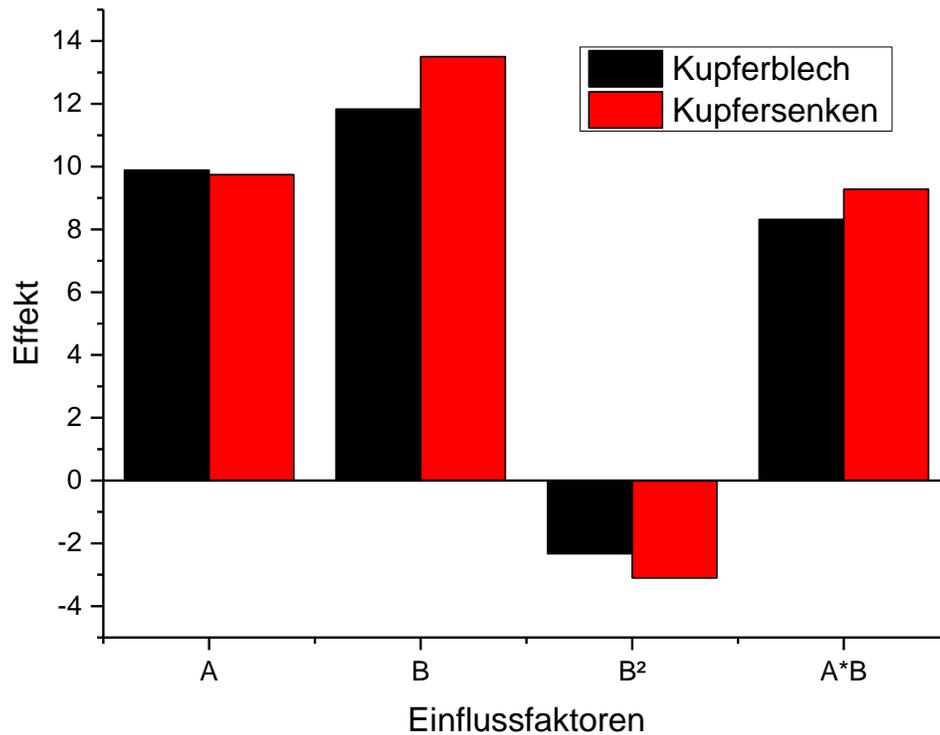


Abbildung 38: Paretodiagramm des Oxidschichtdickenrechners für Kupferblech und -senken

d) Verwendete Messgeräte, Messparameter und verwendete Software

Profilometer

Messgerät: Bruker Dektak XT-A

Messparameter:

Maximale Amplitudenhöhe: 6,5 µm

Profil: Hills and Valleys

Stylus Typ: Radius 12,5 µm

Stylus Force: 3 mg

Messweite: 1715,37 µm

Messdauer: 20 sek

Auflösung: 0,286 $\mu\text{m}/\text{pt}$

Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Röntgenquelle: SPECS XR50

Halbkugelanalysator (CHA, englisch für Concentric hemispherical analysator): Phoibos 100, SPECS

Messparameter:

AlK α Quelle

Röntgenröhre: 20 mA, 12,5 kV

Winkel zw. Probenoberfläche zu Analysator: 0° (zur Normalen der Oberfläche)

Pass Energie: 50 eV

Schrittgröße 0,5 eV

Systemdruck: $4 \cdot 10^{-10} \text{mbar}$

UV-Vis Spektroskopie

Spektrometer: Ocean Optics QE Pro

Lichtquelle: Ocean Optics DH-2000-BAL light source

Ulbricht-Kugel: Ocean Optics ISP-50-8-R

Wellenlängenbereich: 197-1000 nm

Schrittgröße: 0,8 nm

Software für Multivariate Datenanalyse

The Unscrambler X von Camo Software AS, Version 10.4.45271.25

Design Expert

Design-Expert von Stat-Ease Inc., Version 6.0.11