Planar integriertes Mikromassenspektrometer: Simulation, Ansteuerung und Charakterisierung

Vom Promotionsausschuss der
Technischen Universität Hamburg-Harburg
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur

genehmigte Dissertation

von
Jan-Peter Hauschild

aus
Hamburg

2009

Gutachter:
Prof. Dr.-Ing. habil. Jörg Müller
Prof. Dr.-Ing. Gerhard Matz

Tag der mündlichen Prüfung:
17. Dezember 2009

Elektronische Veröffentlichung:
urn:nbn:de:gbv:830-tubdok-8487

Buchveröffentlichung:
ISBN 978-3-86853-332-3
Verlag Dr. Hut
München, 2010

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 2004 bis 2008 während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Mikrosystemtechnik der Technischen Universität Hamburg-Harburg. Bei der wissenschaftlichen Arbeit habe ich von vielen Seiten fachliche und persönliche Unterstützung erhalten. Bei all denen, die mir mit Rat und Tat zur Seite standen, möchte ich mich an dieser Stelle herzlich bedanken.
Insbesondere möchte ich in diesem Zusammenhang Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Jörg Müller nennen, dem Leiter des Instituts für Mikrosystemtechnik. Bei ihm bedanke ich mich für die interdisziplinäre Aufgabenstellung, das große Interesse am Verlauf der Arbeit, die vielen Ideen, die ständige Diskussionsbereitschaft und für die Teilnahmemöglichkeit an internationalen Konferenzen - eine ausgezeichnete fachliche Betreuung. Bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Gerhard Matz bedanke ich mich für die Übernahme des Koreferats und für die hilfreichen Diskussionen bezüglich Massenspektrometrie.
Finanziert wurde das Forschungsprojekt aus Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft.
Herrn Dipl.-Ing. Eric Wapelhorst danke ich für die sehr gute freundschaftliche Zusammenarbeit schon während unseres Studiums und insbesondere bei der Bearbeitung dieses Projektes. Er hat mit viel Sachverstand, Engagement und Humor zu dessen Erfolg beigetragen.
Den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts für Mikrosystemtechnik danke ich für die hervorragende Arbeitsatmosphäre, die vielen Diskussionen, die gegenseitige Hilfsbereitschaft und die gemeinsamen Erlebnisse. Für das angenehme und fröhliche Büroklima danke ich Frau M. Sc. Anna Grützmann, Herrn Dipl.-Ing. Eric Wapelhorst, Herrn Dipl.-Ing. Robert Wendlandt und Herrn M. Sc. Martin Dümling.
Bei den Studenten, die im Rahmen ihrer Diplom- oder Masterarbeit bzw. als studentische Hilfskraft zum Gelingen dieses Projektes beigetragen haben, bedanke mich mich ganz herzlich.
Ferner gilt mein Dank Herrn Dipl.-Phys. Gerald Petzold, bei dem ich als studentische Hilfskraft erste Einblicke in das Vorgängerprojekt zum PIMMS gewinnen konnte.
Herrn Prof. Dr.-Ing. Georg Fieg, Dipl.-Ing. Gerit Niggemann und Dipl.-Ing. Christoph Hiller vom Institut für Prozess- und Anlagentechnik danke ich für die Bereitstellung der Versuchskolonnen.
Mein Dank gilt in besonderer Weise meinen Eltern, die mich sowohl im Studium in vielerlei Hinsicht unterstützt haben als auch während meiner Promotion immer Interesse am Fortgang der Arbeit hatten.
Meiner Schwägerin Frau Alexandra Jäger danke ich für die Unterstützung bei der Implementierung der momentan gültigen deutschen Rechtschreibung.
Am allermeisten danke ich meiner Frau Daniela für ihr Verständnis und ihre Unterstützung während meiner Promotion. Insbesondere für das lange Warten, wenn es in der Uni mal wieder später wurde oder wenn der gemeinsame Wochenendausflug für die Anfertigung der Dissertation geopfert wurde.

Stuhr, Dezember 2009 Jan-Peter Hauschild

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung **1**

2. Erweiterung der Mikroanalytik **5**
2.1. Anwendungsbeispiele 5
2.2. Anforderungen an das Mikromassenspektrometer 8

3. Realisierungskonzept **9**
3.1. Vorarbeiten 9
3.2. Herstellung in Mikrosystemtechnik 9
3.3. Auswahl der Massenspektrometerkomponenten 14
3.3.1. Ionenquelle 15
3.3.2. Ionenoptik: Extraktion und Energiefilter 16
3.3.3. Massenanalysator 17
3.3.4. Ionendetektor 20
3.3.5. Vakuumsystem 22
3.4. Aufbau- und Verbindungstechnik 23
3.5. Messaufbau 25
3.5.1. Experimenteller Messaufbau 25
3.5.2. Anwendungsorientierter Messaufbau 27
3.6. Systemübersicht 27
3.7. Systemvariationen 28

4. Komponentenentwicklung **31**
4.1. Strukturdimensionierung durch Berechnung und Simulation 31
4.1.1. Anforderungen und Annahmen zur Berechnung der Ionentrajektorien 32
4.1.2. Softwarepaket 34
4.1.3. Ablauf der numerischen Simulation 34
4.1.4. Grundlagen zur Simulation von Ladungsträgertrajektorien 35
4.1.5. Die Ionenoptiken (zeitinvariante Felder) 38
4.1.6. Der Synchronous-Ion-Shield-Massenanalysator (zeitvariante Felder) . 51
4.2. Ladungsträgerextraktion aus einem Mikroplasma 71
4.2.1. Grundlagen zum Plasma 72
4.2.2. Aufbau zur Anregung des Mikroplasmas 74
4.2.3. Dimensionierung der Druckverhältnisse in der Plasmakammer 75
4.2.4. Auslegung der Plasmakammer zur Elektronenerzeugung 78

4.3. Entwicklung der Ansteuerelektronik 83
4.3.1. Die Topologie der Ansteuerung 83
4.3.2. Bussystem und Mikrocontoller 85
4.3.3. Modulentwicklung 86
4.3.4. Miniaturisierungspotenzial der Ansteuerelektronik 95

5. Charakterisierung des Gesamtsystems 97
5.1. Ablauf einer Messung 97
5.2. Auswertung von verrauschten Messdaten 99
5.3. Systemcharakterisierung durch Messung von Massenspektren 102
5.3.1. Massenbereich und dynamischer Bereich, Dimerbildung 102
5.3.2. Ansprechzeit 105
5.3.3. Anwendungsorientierte Messungen an einer Destillationskolonne . . . 106
5.3.4. Chemische Ionisation 107
5.3.5. Messgeschwindigkeit 110
5.4. Bewertung der Charakterisierung 110

6. Zusammenfassung und Ausblick 113
6.1. Zusammenfassung 113
6.2. Ausblick 114

A. Anhang I
A.1. Simulation SIS-Massenanalysator I
A.1.1. Signalpolarität I
A.1.2. Flankensteilheiten II
A.2. Massenspektren von Methan IV
A.3. Vergleich verschiedener Referenz-Massenspektren von FC43 IX
A.4. Im Rahmen dieses Projektes durchgeführte Master- und Diplomarbeiten . . . X

Literaturverzeichnis XI

Auszeichnungen / Patente / Veröffentlichungen des Autors

1. Einleitung

Die Massenspektrometrie ist eine Schlüsseltechnologie für die chemische und physikalische Stoffanalyse. Sie trennt die Komponenten der ionisierten Probe anhand ihres Masse- zu Ladungsverhältnisses auf und registriert die einzelnen Intensitäten. Das daraus entstehende Massenspektrum gibt Aufschluss über den Inhalt und die Zusammensetzung der Probe. Nahezu jeder in die Gasphase überführbare Stoff lässt sich mit dieser Technologie untersuchen, wodurch sich ein breites Anwendungsspektrum entwickelt hat, wie zum Beispiel in der Geoforschung, der Lebensmittelüberwachung, der Biotechnologie und der Qualitätskontrolle in der chemischen Industrie. Dementsprechend hat sich seit der Erfindung der Ionenspektroskopie vor gut 100 Jahren eine breite Palette von Massenspektrometern entwickelt, die auch heutzutage der ständigen Weiterentwicklung unterliegt. Obwohl der Trend zu immer kompakteren Geräten anhält, ist ein Großteil der leistungsfähigen Massenspektrometer nach wie vor nur in einer Laborumgebung einsetzbar. Dies erfordert, neben dem hohen Kapitaleinsatz, eine räumlich getrennte und zeitlich diskretisierte Probennahme. Für viele Anwendungen ist jedoch ein diskretes Probennahmeverfahren nicht geeignet, vielmehr wird eine kontinuierliche oder quasi-kontinuierliche Probenanalyse vor Ort gefordert. Bisher übliche Verfahren zur online-Prozessüberwachung beschränken sich überwiegend auf einfache physikalische Größen, wie zum Beispiel Druck, Fluss und Temperatur. Chemische Sensoren werden ebenfalls eingesetzt, müssen jedoch speziell auf den Anwendungsfall angepasst werden und weisen in der Regel eine erhebliche Querempfindlichkeit auf. Um die Lücke zwischen den Sensoren zur kontinuierlichen Prozessüberwachung und der zeitdiskreten Laboranalyse zu schließen, wird ein Gerät benötigt, das die Funktionalität eines Massenspektrometers mit den Vorzügen der Sensorik hinsichtlich Robustheit, Kosten und Kompaktheit vereint.

Das *planar integrierte Mikromassenspektrometer* (PIMMS) ist ein solches Gerät. Es wurde im Rahmen eines DFG Forschungsprojektes[1] entwickelt, welches am Institut für Mikrosystemtechnik der Technischen Universität Hamburg-Harburg durchgeführt wurde. Durch die Herstellung mittels Mikrosystemtechnik in einer planaren Bauweise ist es gelungen, ein funktionsfähiges Massenspektrometer auf einem Chip mit einer Grundfläche von nur $7 \cdot 10\,\mathrm{mm}^2$ herzustellen. Abbildung 1.1 zeigt das PIMMS im Größenvergleich zu einer Eurocent Münze. In diesem Rahmen sind parallel zwei wissenschaftliche Arbeiten entstanden, die das Konzept, das Design, die Entwicklung und die Charakterisierung des PIMMS beschreiben. Die thematischen Schwerpunkte verteilen sich dabei auf die vorliegende Arbeit und die Arbeit von Dipl.-Ing. Eric Wapelhorst [1].

[1] Forschungsprojekt MU450/44-1,2 der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Zeitraum: 09.2004 bis 10.2008

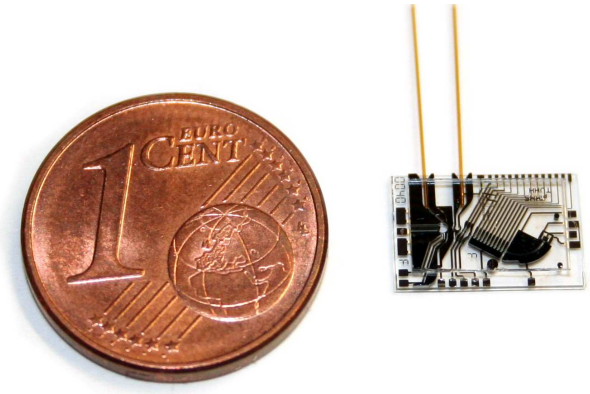


Abb. 1.1.: Größenvergleich des PIMMS mit einer Eurocent Münze

Ziel des Forschungsprojektes ist die Schaffung der wissenschaftlichen Grundlagen und der experimentelle Funktionsnachweis eines in Mikrosystemtechnik hergestellten Massenspektrometers. Neu im Vergleich zu bisher veröffentlichten Ansätzen zur Miniaturisierung eines Massenspektrometers ist, dass alle dafür notwendigen Komponenten so ausgelegt werden, dass sie in der gleichen Technologie herstellbar sind, wodurch eine aufwändige hybride Montage entfällt. Besonders wichtig ist dafür das Design der einzelnen Komponenten, um die gewünschte Massenproduktion auf Waferbasis zu ermöglichen. Die Herstellung in Mikrosystemtechnik bedeutet einerseits Einschränkungen bei der Auswahl der Komponenten, andererseits ergeben sich aber auch Vorteile: Beispielhaft genannt sei hier die Erzeugung von hohen Feldstärken durch relativ geringe Spannungen und die Reduktion der Vakuumanforderungen.

Durch die Verknüpfung der Leistungsfähigkeit der Laboranalytik mit den Vorteilen der Sensorik entsteht ein neues System, das als Ergänzung zu bestehenden Messverfahren dient. Das PIMMS hat den Anspruch, die Sensorik um das Verfahren der Massenspektrometrie zu erweitern. Es ist dabei nicht das Ziel, die Leistungsfähigkeit von heutigen Labor-Massenspektrometern zu übertreffen.

Eingeordnet wird das PIMMS in das in den 90 er Jahren definierte Themengebiet *Mikroanalytik*, das die Miniaturisierung von etablierten Analyseverfahren unter Ausnutzung der Vorzüge der Mikrosystemtechnik und der Feinmechanik beinhaltet.

Die vorliegende Arbeit beschreibt die gesamte Entwicklung des PIMMS vom Konzept bis zur Charakterisierung. Die inhaltliche Abgrenzung zu Referenz [1] erfolgt dabei durch die folgende Schwerpunktsetzung:

- Die Auslegung des Systems durch Berechnungsmethoden und numerische Simulation ist ein Schwerpunkt dieser Arbeit. Notwendig ist die Sicherstellung der Funktion des PIMMS bereits während der Konstruktion der Geometrien, da an dem fertig hergestellten System keine Änderungen oder Feinjustagen mehr möglich sind. Im Wesentlichen werden die ionenoptischen Elemente durch Matrixmethoden entworfen, welche aus der Analogie zur Lichtoptik entstanden sind. Die numerische Simulation kommt insbesondere zum Einsatz, um Ionentrajektorien innerhalb der Geometrie des Mas-

 ISBN 978-3-86853-332-3

senanalysators zu bestimmen.

- Die Erzeugung von Elektronen zur Ionisation des Probengases erfolgt im PIMMS durch ein Mikroplasma. Im Gegensatz zu einem Filament arbeitet es zuverlässig bei dem im PIMMS auftretenden Betriebsdruck. Die Auslegung und der Betrieb des Mikroplasmas wird als weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit behandelt.

- Die Charakterisierung des PIMMS erfolgt in einem Messaufbau, der als dritter Schwerpunkt dieser Arbeit entwickelt wurde. Dabei liegt der Fokus auf der Entwicklung der Einzelkomponenten des Aufbaus, denn am Markt verfügbare Komponenten sind für die Ansteuerung des PIMMS kaum geeignet. Sie erfüllen entweder die notwendigen technischen Spezifikationen nicht oder lassen sich nicht in ein gemeinsames Ansteuerkonzept einfügen. Insbesondere werden hohe Ansprüche an das Echtzeitverhalten gestellt, welches bei verfügbaren Produkten nicht immer sichergestellt ist. Basierend auf diesen Entwicklungen wird das Potenzial einer Miniaturisierung der Ansteuerelektronik für ein späteres Produkt aufgezeigt.

Inhalte, die die Schwerpunkte in Referenz [1] bilden, werden zusammengefasst dargestellt und referenziert:

- Die Herstellung des PIMMS durch Prozesse der Mikrosystemtechnik ist ein Schwerpunkt in Referenz [1]. Es wird der detaillierte Prozessablauf entwickelt, um die Fertigung des gesamten PIMMS in einer funktionalen Ebene sicherzustellen. Die dafür speziell entwickelten Prozesse werden im Detail beschrieben.

- Ein weiterer Schwerpunkt beschäftigt sich mit der direkten Verstärkung des Ionenstroms durch einen „Micro-Channel-Plate“-Detektor. Dieser steigert die Sensitivität des Systems um bis zu drei Größenordnungen. Neben den Grundlagen eines Sekundärelektronenvervielfachers wird die integrierte, selbst justierende Montage des Detektors im PIMMS beschrieben.

Gliederung: Kapitel 2 ordnet das PIMMS in den Kontext der Mikroanalytik ein und zeigt Beispiele für seinen möglichen Einsatz auf. Basierend auf diesen Beispielen werden Anforderungen an das Mikromassenspektrometer definiert, die in den folgenden Kapiteln als Grundlage zur Auslegung des Systems dienen.

Kapitel 3 präsentiert den Stand der Technik zu Beginn des Forschungsprojektes und verweist auf Vorarbeiten, die ebenfalls am Institut für Mikrosystemtechnik der Technischen Universität Hamburg-Harburg durchgeführt wurden. Mittels eines Überblicks über die Herstellung in Mikrosystemtechnik werden die Einschränkungen aufgezeigt, die für das Konzept des PIMMS relevant sind. Basierend auf diesen Einschränkungen werden die Konzepte von herkömmlichen Massenspektrometerkomponenten für den Einsatz im PIMMS bewertet. Es erfolgt eine Zusammenstellung der ausgewählten Komponenten als Systemübersicht.

Kapitel 4 beschreibt die drei Schwerpunkte der vorliegenden Arbeit. Die Berechnungen und Simulationen zur Auslegung der Strukturen und die Bestimmung der Ionentrajektorien

werden als erstes beschrieben. Es folgt die Realisierung des Plasmas zur Erzeugung von freien Elektronen für die Elektronenionisation. Der letzte Abschnitt stellt die Entwicklung der Komponenten zur Erstellung des Messaufbaus dar.

Kapitel 5 beschreibt die Vorgehensweise zur Charakterisierung des PIMMS. Es werden die Messdaten, insbesondere Massenspektren, ausgewertet und vorgestellt. Der Vergleich der bisher erreichten technischen Daten mit den definierten Anforderungen aus Kapitel 2 zeigt den erfolgreichen Abschluss des Forschungsprojektes.

 ISBN 978-3-86853-332-3

2. Erweiterung der Mikroanalytik

Die Identifikation von unbekannten Stoffgemischen und die Quantifizierung von bekannten Proben anhand ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften ist das Bestreben der instrumentellen Analytik. Messverfahren, die einst dem Labor vorbehalten waren, werden zunehmend außerhalb des Labors eingesetzt. Die wesentlichen Voraussetzungen dafür sind die Portabilität der Messinstrumente, die Widerstandsfähigkeit gegen Umwelteinflüsse und ein marktfähiger Preis. Die Herstellung von Messinstrumenten in Mikrosystemtechnik ermöglicht die Vereinbarkeit dieser Voraussetzungen [2]. Daher bezeichnet die Mikroanalytik die Stoffuntersuchung mittels Komponenten, die in Mikrosystemtechnik oder Feinwerktechnik hergestellt werden. Charakteristisch für die Mikroanalytik sind kleine Probenvolumina und kurze Ansprechzeiten. Nach einer rasanten Entwicklung seit den 90er-Jahren reicht die Produktpalette von einfachen physikalischen Sensoren [3] über chemische Sensoren [4] bis hin zu Mikro-Total-Analysatoren (μ-TAS) [5, 6].

Massenspektrometer in herkömmlicher Bauart [7, 8, 9] zählen bisher nicht zu den Instrumenten der Mikroanalytik, da sie bedingt durch ihren Preis und die mangelnde Robustheit gegen Umwelteinflüsse für den Einsatz außerhalb des Labors kaum geeignet sind. Ihre überragenden Eigenschaften hinsichtlich Querempfindlichkeit und Flexibilität motivieren jedoch weltweit Forschungsgruppen zur Miniaturisierung von Massenspektrometerkomponenten, um sie in der Mikroanalytik einzusetzen [10, 11]. Ein wesentlicher Vorteil von Massenspektrometern ist, dass sie die ionisierte Probe direkt untersuchen. Im Gegensatz dazu verwenden viele andere analytische Verfahren Sekundäreffekte, die oft Querempfindlichkeiten aufweisen.

Bevor Kapitel 3 die technischen Details des PIMMS erläutert, werden an dieser Stelle potenzielle Anwendungen aufgezeigt.

2.1. Anwendungsbeispiele

Die folgenden Anwendungen zeigen Einsatzszenarien eines PIMMS, für die herkömmliche Instrumente eingeschränkt geeignet sind. Die qualifizierenden Eigenschaften des Mikromassenspektrometers sind dabei

- Kosten: Anschaffung und Wartung
- Mobilität: Volumen und Gewicht
- Robustheit: Vibration

Rektifikationskolonne Zur Auftrennung von fluiden Stoffgemischen, deren Komponenten verschiedene Siedetemperaturen besitzen, wird in der chemischen Industrie häufig die Rektifikationskolonne verwendet [12]. Zur Prozessregelung dienen in der industriellen Praxis üblicherweise Temperaturen als Hilfsregelgrößen, die an mehreren Stellen innerhalb der Kolonne gemessen und mittels üblicher Regler, zum Beispiel PID-Regler, kontrolliert werden [13]. Parallel dazu findet die Überprüfung der Produktqualitäten statt, die über übliche Laboranalysen zeitdiskret vorgenommen wird. Dieses Verfahren ist zeit- und kostenintensiv. In diesem Zusammenhang wäre eine direkte Online-Analytik der hergestellten Produkte wünschenswert, die die Produktqualitäten direkt misst und einem Regler zwecks Einhaltung der vom Kunden vorgegebenen Produktzusammensetzung zur Verfügung stellt. Für viele Stoffgemische ist ein Massenspektrometer geeignet, um die Konzentration der Produktströme zu bestimmen. Je nach Kolonnentyp (einfache Kolonnen, Seitenabzugs- bzw. Trennwandkolonnen) variiert die Anzahl der zu bestimmenden Produktströme, so dass sogar ein Netzwerk aus mehreren Massenspektrometern an einer Kolonne erforderlich ist.

Überwachung von Trocknungsprozessen Die Abtrennung von Flüssigkeit aus feuchten Gütern erfolgt oft durch die thermische Trocknung [12]. Üblicherweise wird der Trocknungsprozess so parametrisiert, dass das Gut auch im ungünstigsten Fall, d.h. bei maximaler Zulauffeuchte, noch sicher über den spezifizierten Grad hinaus getrocknet wird.

In den meisten Fällen wird dabei die notwendige Trocknungsdauer überschritten, was vor allem zu einem erhöhten Energiebedarf führt, die thermische Belastung des Gutes erhöht und die Belegung der Anlage verlängert. Eine Online-Überwachung der Restfeuchte des Gutes ist bisher in vielen Fällen kaum möglich.

Durch den Einsatz eines Massenspektrometers zur Überwachung der Abluft eines Trocknungsprozesses kann der Anteil der zu verdampfenden Flüssigkeit differenziert bestimmt werden. Das Erreichen des gewünschten Trocknungsgrades des Gutes kann dadurch detektiert und der Prozess vorzeitig beendet werden. Durch die Energieeinsparung und eine kürzere Prozessdauer ergibt sich ein Einsparpotenzial. Wie beim vorigen Anwendungsbeispiel wird für diese Messaufgabe ebenfalls ein kostengünstiges Massenspektrometer benötigt, das sich direkt an der Anlage montieren lässt.

Kopplung: Gaschromatograph - Massenspektrometer Die Gaschromatographie ist eine Methode zur Auftrennung von Stoffgemischen anhand ihrer charakteristischen Verweildauer in einer beschichteten Säule. Seit jüngster Zeit sind miniaturisierte Gaschromatographen (μGC) am Markt verfügbar [14, 15], die der Mikro-Analytik zugeschrieben werden können. Sie sind aus Komponenten der Mikrosystemtechnik aufgebaut und besitzen dadurch ein geringes Volumen und kurze Ansprechzeiten [16, 17]. Der zur Signalwandlung verwendete Wärmeleitfähigkeitsdetektor liefert allerdings keine Information über die Zusammensetzung der momentan detektierten Probe. Durch den Einsatz eines Mikromassenspektrometers als Detektor für einen μGC lässt sich eine kostengünstige miniaturisierte GC-MS-Kopplung realisieren.

Eine GC-MS-Kopplung ist auch dann notwendig, wenn die Auflösung $A = \frac{m}{\Delta m}$ des Mas-

 ISBN 978-3-86853-332-3

senspektrometers zu gering ist, um zwischen Substanzen zu differenzieren, deren Massenpeaks sehr nahe beieinander liegen. Als Beispiel sei hier die Trennung von Kohlenmonoxid, Stickstoff und Ethen genannt [9]:

Substanz	**Formel**	**Nominalmasse**	**Exakte Masse [u]**
Ethen	C_2H_4	m/z 28	28,006148
Kohlenmonoxid	CO	m/z 28	27,994910
Stickstoff	N_2	m/z 28	28,031296

Um diese Stoffe mittels eines Massenspektrometers voneinander zu trennen, ist eine Auflösung von mindestens 2500 erforderlich. Diese Auflösung wird mit dem PIMMS kaum zu erreichen sein, trotzdem wird die Trennung der genannten Substanzen durch die GC-MS-Kopplung ermöglicht.

Lecksuche Bei der Dichtheitsprüfung wird oft das Spürgas Helium eingesetzt, da es inert, ungiftig und nicht brennbar ist sowie eine hohe Mobilität aufweist. Die Detektion von Helium erfolgt meist durch Massenspektrometer, da diese eine ausreichend hohe Querempfindlichkeit aufweisen [18, 19]. Es kommt aber auch die Ausnutzung der Permeabilität von Quarzglas für Helium bei hohen Temperaturen zum Einsatz [20]. Ein Mikromassenspektrometer eignet sich besonders durch seine kleinen Abmessungen für den Einsatz als Lecksuchgerät. Durch die Spezialisierung auf das Spürgas Helium lässt sich die Ansteuerelektronik vereinfachen und die Größe des Gesamtsystems auf ein Handgerät beschränken.

Bohrloch / Tiefsee Stoffanalysen in rauen Umgebungsbedingungen, verursacht durch zum Beispiel starke Vibration, sind mit herkömmlichen Massenspektrometern kaum möglich. Als Beispiel seien Tiefenbohrungen genannt, die zur Erschließung von fossilen Brennstoffen und geologische Untersuchungen dienen. Durch die geringe Masse und das monolithische Design eignet sich ein Mikromassenspektrometer für die in-situ Messung, denn es kann direkt in den Bohrkopf integriert werden.

Ein weiteres Beispiel ist der Einsatz eines Massenspektrometers in der Tiefsee. Die Referenzen [21, 22] zeigen Massenspektrometer, die die Konzentration von organischen Substanzen in der Tiefsee überwachen. Auch für diese Anwendung lassen sich die Vibrationsunempfindlichkeit und die kleinen Abmessungen eines Mikromassenspektrometers ausnutzen.

Automobil Verbrennungsmotoren werden auch in den kommenden Jahren die dominierende Antriebstechnologie für Kraftfahrzeuge darstellen. Um den steigenden Anforderungen an diese bezüglich Emission gerecht zu werden, wird eine verbesserte Rücklesung des momentanen Motorzustands benötigt. Dazu werden in der Entwicklung von Verbrennungsmotoren bereits Massenspektrometer eingesetzt [23, 24]. Für die kontinuierliche Motorüberwachung von Serienfahrzeugen wäre der Einsatz eines kostengünstigen Mikromassenspektrometers denkbar.

2.2. Anforderungen an das Mikromassenspektrometer

Auf Basis der zuvor genannten Anwendungen werden Anforderungen an das Mikromassenspektrometer definiert. Diese sind als Richtwerte zu verstehen, da im konkreten Anwendungsfall die Wichtung dieser Anforderungen sehr unterschiedlich ausfallen kann. Diese Anforderungen werden als Grundlage zum Design des Mikromassenspektrometers verwendet.

Massenbereich 4 - 400 u Durch die Anwendung des PIMMS als Heliumdetektor ergibt sich die untere Grenze (4 u). Die obere Grenze wird, bedingt durch die Stofffragmentation in der Ionenquelle, für viele Anwendungen kleiner als 400 u sein.

Massenauflösung $A = \frac{m}{\Delta m} \geq 400$ Die Massenauflösung A wird bestimmt durch die relative Atommasse geteilt durch die Halbwertsbreite eines Massenpeaks. In der Literatur wird dies oft als FWHM[1] oder 50 % Kriterium bezeichnet [25]. Um eine Stoffidentifikation durchzuführen, ist für den Massenbereich des PIMMS mindestens eine Auftrennung der nominellen Massen notwendig, woraus sich diese Anforderung ergibt.

Messgeschwindigkeit $t_{\Delta m} \leq 10\,\frac{\mathrm{ms}}{\Delta m}$ In der GC-MS-Kopplung werden die chromatographischen Peaks durch ein Massenspektrometer abgetastet. Die Abtastzeit sollte dabei so kurz wie möglich gewählt werden, in der Regel kürzer als eine Sekunde. Bei dieser Anwendung werden anstatt des Scans eines gesamten Massenspektrums nur wenige Massen beobachtet. Da das vorgestellte Prinzip ein scannendes Verfahren ist, erfolgt die Angabe als Messzeit pro Masse.

Ansprechzeit $t_{0\rightarrow 90\,\%} < 1\,\mathrm{s}$ Die Ansprechzeit wird definiert als die Zeit vom Beaufschlagen des Einlasssystems mit einer Probe und deren Registrierung im Massenspektrum mit einer Intensität von 90 % des Endwertes. Beispielsweise bei der Anwendung als Helium-Lecksuchgerät ist eine kurze Ansprechzeit von großem Nutzen und erleichtert die Bedienung.

Dynamischer Bereich $\geq 10^4$ Der dynamische Bereich wird definiert als das Verhältnis des Maximums des höchsten Peaks (Basispeak) zum Maximum des kleinsten noch messbaren Peaks. Um ppm-Konzentrationen messen zu können, ist ein ausreichender dynamischer Bereich notwendig.

Typ. Betriebsvakuum $0,1 - 1\,\mathrm{Pa}$ Um die Komplexität des Vakuumpumpensystems zu minimieren, soll das PIMMS, im Gegensatz zu herkömmlichen Massenspektrometern, bei einem relativ hohen Druck betrieben werden, siehe Abschnitt 3.3.5.

Leistungsaufnahme $\leq 1\,\mathrm{W}$ Die elektrische Leistungsaufnahme der Ansteuerelektronik für das PIMMS sollte für den Batteriebetrieb in tragbaren Geräten optimiert sein.

Abmessungen $\leq 1\,\mathrm{cm}^3$ Die Abmessungen des PIMMS-Chips sollten klein gewählt werden, um den Betrieb bei dem genannten Druck des Betriebsvakuums zu gewährleisten.

[1] Full-width at half-maximum

3. Realisierungskonzept

3.1. Vorarbeiten

Vor rund 15 Jahren wurde mit den ersten Untersuchungen zum Aufbau eines Mikromassenspektrometers in Mikrosystemtechnik an der Technischen Universität Hamburg-Harburg begonnen [26, 27]. Es wurden verschiedene Ionisationsmechanismen auf ihre Eignung und Herstellbarkeit untersucht. Erstmals wurde eine Mikro-Ionenquelle basierend auf der Elektronenionisation vorgestellt, wobei die dafür notwendigen Elektronen durch ein Mikroplasma erzeugt wurden. Zur Massentrennung wurden bestehende Verfahren evaluiert und das Trennprinzip des „Wanderfeldseparators“ entwickelt. Die Ergebnisse zur Simulation des Wanderfeldseparators deuteten auf eine prinzipielle Eignung für ein Mikromassenspektrometer hin. Zusätzlich wurden erste Fertigungsvorschläge in Mikrosystemtechnik erarbeitet.

Eine weiterführende Dissertation beschreibt die Realisierung einer Ionenquelle für ein Mikromassenspektrometer [28]. Darin werden verschiedene Herstellungsprozesse der Mikrosystemtechnik und die Aufbau- und Verbindungstechnik hinsichtlich ihrer Eignung evaluiert. Als Schwerpunkt wird das Hochfrequenz-Mikroplasma und die Extraktion der entstehenden Elektronen beschrieben. Dabei werden Untersuchungen zu Impedanzanpassung und Druckeinfluss auf das Plasma vorgestellt. Des Weiteren wird die Extraktion der Elektronen durch verschiedene Blenden- und Gitteranordnungen gezeigt.

Die erste Generation des Wanderfeld Massenanalysators bestand aus Dünnschichtelektroden auf parallelen Glassubstraten [27]. Bei diesem Aufbau sind allerdings störende Aufladungseffekte der isolierenden Zwischenräume zu erwarten. Die Weiterentwicklung bildet einen Ionenkanal aus zwei Reihen von quaderförmigen Elektroden, die mittels Kupfer-Galvanoabformung hergestellt wurden [29, 30].

Die genannten Vorarbeiten werden als Startpunkt zur Entwicklung des PIMMS verwendet. Die vorliegende Arbeit erweitert diese um neue Konzepte und Ideen, um die Massenfertigung zu ermöglichen und die Funktion des Gesamtsystems sicherzustellen. An den entsprechenden Stellen in den Unterkapiteln wird auf die Vorarbeiten verwiesen und gegebenenfalls die Unterschiede dargestellt.

3.2. Herstellung in Mikrosystemtechnik

„Die Mikrosystemtechnik ist die konsequente Weiterentwicklung der Mikroelektronik auf nicht-elektronische Gebiete.“[2] Diese Aussage bezieht sich sowohl auf die Herstellungstechnologie der Mikroelektronik, sowie auf die Konzepte wie Modularität und Massenfertigung. Die Fotolithographie ist die Schlüsseltechnologie, die eine verschleißfreie, präzise und re-

produzierbare Übertragung von Strukturen auf das Substrat erlaubt. Die Umwandlung in physikalische Strukturen erfolgt durch hochentwickelte Abscheide- und Ätztechniken. Durch die „waferbasierte“ Anwendung dieser Technologie auf viele Systeme gleichzeitig entstehen preisgünstige Einzelchips.

Für die Herstellung eines Mikromassenspektrometers eignet sich die Mikrosystemtechnik hervorragend. Die genannten Vorarbeiten [27, 28] zeigen die prinzipielle Herstellbarkeit in dieser Technologie, jedoch wurde der Schwerpunkt auf die Herstellung und Charakterisierung von Einzelkomponenten gelegt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird ein Gesamtkonzept entwickelt, das die simultane Herstellung aller Einzelkomponenten unter Verwendung kompatibler Herstellungsprozesse ermöglicht. Nur durch die Entwicklung und Einhaltung der folgenden Designregeln wird die industrielle Massenfertigung eines Mikromassenspektrometers möglich:

Prozesskompatibilität Die Herstellung der verschiedenen Komponenten des Mikromassenspektrometers besteht aus einer möglichst kleinen Menge von Prozessen, um den Gesamtaufwand der Herstellung zu minimieren. Notwendig ist die Kompatibilität der Prozesse zueinander.

Konsequente waferbasierte Fertigung Das Ziel eines kostengünstigen Mikromassenspektrometers wird durch die parallele Fertigung mittels waferbasierter Fertigung in Mikrosystemtechnik erreicht. Auf einem Substrat mit 100 mm Durchmesser werden circa 100 Chips der Größe $7{\cdot}10\,\mathrm{mm}^2$ gefertigt. Jede Bearbeitung der Chips nach dem Vereinzeln führt zu erheblichem Mehraufwand.

2,5-dimensionale Strukturen Als 2,5-dimensional werden Strukturen bezeichnet, deren dritte Dimension durch Extrusion einer zweidimensionalen Abbildung entsteht. Durch die Kombination aus Lithographie und anisotropen Ätztechniken lassen sich 2,5-dimensionale Strukturen in Mikrosystemtechnik realisieren. Die Fertigung von beliebig geformten dreidimensionalen Formen ist dagegen kaum möglich.

Begrenzte Substratanzahl in vertikaler Achse Für das Bonden von Substraten werden überwiegend Prozesse unter erhöhter Temperatur verwendet (z.B. anodisches Bonden, eutektisches Bonden, Fusionsbonden) [31], deren Auswahl sich aus Gründen der Prozesskompatibiliät weiter einschränkt. Bei diesen Prozessen entstehen oft Schichtspannungen durch die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten der verbundenen Materialien, so dass die Anzahl der zu verbindenden Substrate minimiert werden sollte.

Ausnutzung etablierter Prozesse Mit dem Hintergrund der Massenfertigung wird bereits in der Designphase auf etablierte Prozesse der Mikrosystemtechnik zurückgegriffen. Diese werden von industriellen Dienstleistern beherrscht und sind daher für eine spätere Produktion unabdingbar.

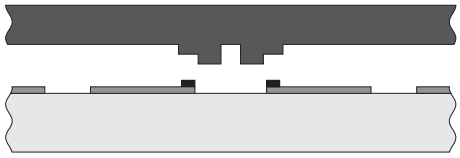
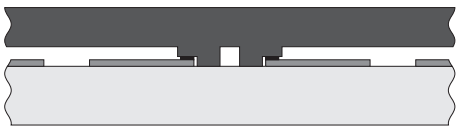
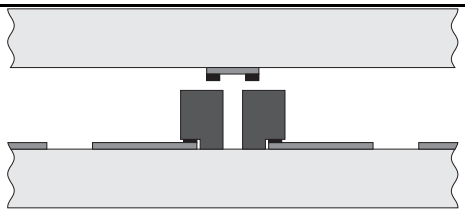
Als Konsequenz aus den entwickelten Designregeln erscheint der Aufbau aller Einzelkomponenten des Mikromassenspektrometers in einer Ebene am geeignetsten. Hierdurch

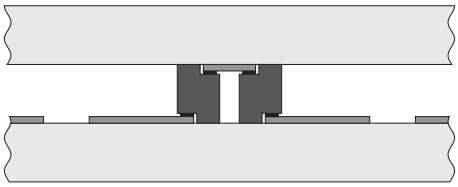
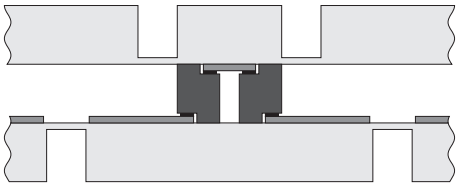
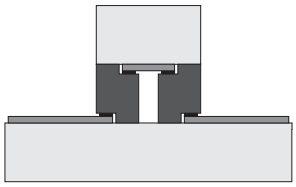
 ISBN 978-3-86853-332-3

ergeben sich zwangsläufig Einschränkungen im Design der Komponenten, auf die im folgenden Abschnitt 3.3 detailliert eingegangen wird. Zur begrifflichen Abtrennung dieser neuen Komponentenanordnung von der bisherigen ([27, 28]), wird der Chip als **„Planar integriertes Mikromassenspektrometer“** bezeichnet.

Die detaillierte Beschreibung der Herstellung des PIMMS erfolgt in der Referenz [1]. An dieser Stelle wird eine Zusammenfassung der zur Herstellung des PIMMS entwickelten Prozesse gegeben. Tabelle 3.1 zeigt dazu die wesentlichen Herstellungsschritte.

Tabelle 3.1.: PIMMS-Herstellung: Übersicht der wesentlichen Prozessschritte

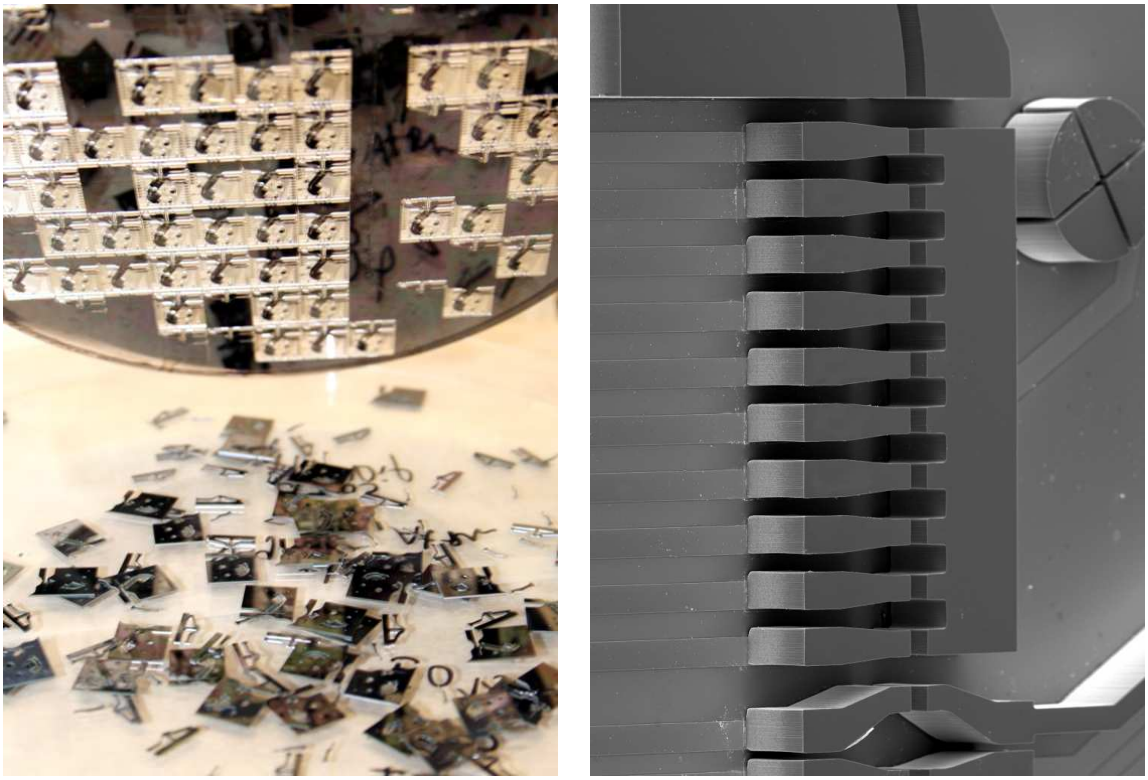
1	 Dicke Glassubstrat 500 µm Dicke Siliziumwafer 300 µm Schichtdicke Nickel 500 nm Schichtdicke Gold 500 nm Ätztiefe Aussparung 650 nm Ätztiefe Bondstopp 8 µm	Auf dem unteren Glassubstrat werden Leiterbahnen aus Nickel strukturiert. Für die elektrische Kontaktierung zwischen dem Silizium und den Leiterbahnen befinden sich an deren Enden Goldpads. In den Siliziumwafer werden zwei Stufen mittels isotropem, bzw. anisotropem Trockenätzen erzeugt. Die erste Stufe dient als Aussparung für die Leiterbahnen. Die zweite Stufe verhindert das anodische Bonden an unerwünschten Stellen.
2		Die beiden Substrate werden an ihren Berührungsstellen durch anodisches Bonden dauerhaft miteinander verbunden. Hierbei wird die, gegenüber dem Standardprozess erhöhte, Temperatur von 390 ° verwendet. Es bildet sich dabei zwischen den Goldpads und den anliegenden Siliziumflächen ein flüssiges Eutektikum, das den gewünschten elektrischen Kontakt herstellt.
3		Mittels anisotropem Trockenätzen wird jede Struktur durch einen 20 µm breiten Graben freigestellt. Dadurch entstehen freistehende Siliziumbereiche, die durch Kippen des Wafers entfernt werden.
4		Analog zum unteren Glassubstrat werden Leiterbahnen auf ein zweites Glassubstrat strukturiert.
	Glas Silizium Nickel Gold	

5		Durch einen zweiten anodischen Bondprozess bei 390 ° wird das obere Glassubstrat auf das Sandwich aus Glas und Silizium gebondet, wobei wiederum die elektrischen Kontakte durch das Eutektikum aus Gold und Silizium hergestellt werden.
6		Zur Vereinzelung der Chips werden beidseitige Sollbruchstellen durch Sägeschnitte mit einer Tiefe von jeweils 480 µm erzeugt.
7		Das Vereinzeln erfolgt durch das Ausbrechen der Chips.
	Glas Silizium Nickel Gold	

Das anisotrope Trockenätzen der Siliziumstrukturen stellt eine besondere Herausforderung dar, denn auf jedem PIMMS-Chip sind einerseits Strukturen mit hohen Aspektverhältnissen und kleinen Abständen herzustellen und andererseits große Bereiche von Silizium zu entfernen. Da der verwendete Trockenätzprozess (Bosch-Prozess) eine starke Abhängigkeit von dem zu erreichenden Aspektverhältnis besitzt [32], müssen die Ätzparameter auf die Strukturen mit den höchsten Aspektverhältnissen optimiert werden (insbesondere die Prozessdauer). Dies führt zu unerwünschten Nebeneffekten bei den ‚groben' Strukturen, wie zum Beispiel Unterätzungen. Zur Vermeidung dieser Effekte, durch eine homogen verteilte Ätzrate, werden alle Strukturen des PIMMS mit einem 20 µm breiten Ätzgraben freigestellt. Da die zu entfernenden Siliziumbereiche im vorhergehenden Bondprozess nicht mit dem Glas verbunden wurden, sind diese frei beweglich, wie es in Schritt 3 in Tabelle 3.1 skizziert ist. Sie lassen sich einfach durch die Schwerkraft entfernen, siehe Abbildung 3.1(a). Durch diese Maßnahme ist das Aspektverhältnis der zu ätzenden Strukturen näherungsweise konstant, was eine Optimierung der Ätzparameter ermöglicht. Die erreichten Strukturgüten zeigt Abbildung 3.1(b) qualitativ als Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme (REM).

Die elektrische Kontaktierung der Siliziumelektroden erfolgt durch einen kombinierten Prozess aus anodischer und eutektischer Bondung. Die anodische Bondung entsteht zwischen Glas und Silizium mit Unterstützung durch ein elektrostatisches Feld. Bei einer Temperatur von üblicherweise 320 °C wird das verwendete Borosilikatglas ionenleitfähig. Durch Anlegen einer Spannung zwischen den beiden Substraten entsteht eine hohe elektrostatische Kraft, die die Grenzflächen so nahe zusammenrückt, dass sich die beiden Oberflächen dauerhaft miteinander verbinden [31]. Zur elektrischen Kontaktierung des Siliziums werden

 ISBN 978-3-86853-332-3



(a) Entfernen überflüssiger Siliziumbereiche (b) REM Aufnahme der hergestellten Strukturen

Abb. 3.1.: Das anisotrope Trockenätzen der Siliziumstrukturen

Goldpads, die sich an den Kontaktstellen der Leiterbahnen befinden, durch die elektrostatische Kraft des anodischen Bondprozesses in Kontakt gebracht, siehe Tabelle 3.1, Schritt 2. Des Weiteren wird die Temperatur des Bondprozesses auf 390 °C erhöht, denn bei dieser Temperatur entsteht an der Grenzfläche das flüssige Eutektikum aus 19 at% Silizium in Gold. Der Schmelzpunkt des Eutektikums liegt bei 363 °C. Zum Ausgleich der Schichtdicke der Leiterbahn dient eine vorher in den Siliziumwafer geätzte Aussparung, die in Schritt 1 (Tabelle 3.1) schematisch dargestellt ist. Abbildung 3.2 zeigt einen auf diese Weise hergestellten Kontakt, aufgenommen durch das Glassubstrat. Durch das ‚Zerlaufen' des Goldpads wird angezeigt, dass der Kontakt durch das gebildete Eutektikum hergestellt ist. Um die versehentliche Bildung einer Metall-Halbleiter-Diode zu vermeiden, wird hochdotiertes n-Silizium mit einer Leitfähigkeit von 0,001-0,002 Ωcm verwendet.

Die Vereinzelung der waferbasiert hergestellten Systeme erfordert einen Prozessschritt, der die Verunreinigungen minimiert. Schritt 5 in Tabelle 3.1 zeigt das Bonden des zweiten Glassubstrates auf die Siliziumstrukturen. Die Strukturen sind dabei so ausgelegt, dass das ‚Substratsandwich' mit diesem Schritt hermetisch verschlossen wird. Mittels beidseitigen Sägeschnitten, die das Glassubstrat nicht vollständig durchtrennen, werden Sollbruchstellen eingefügt. Beim anschließenden Ausbrechen der einzelnen Chips sind die Verunreinigungen minimal.

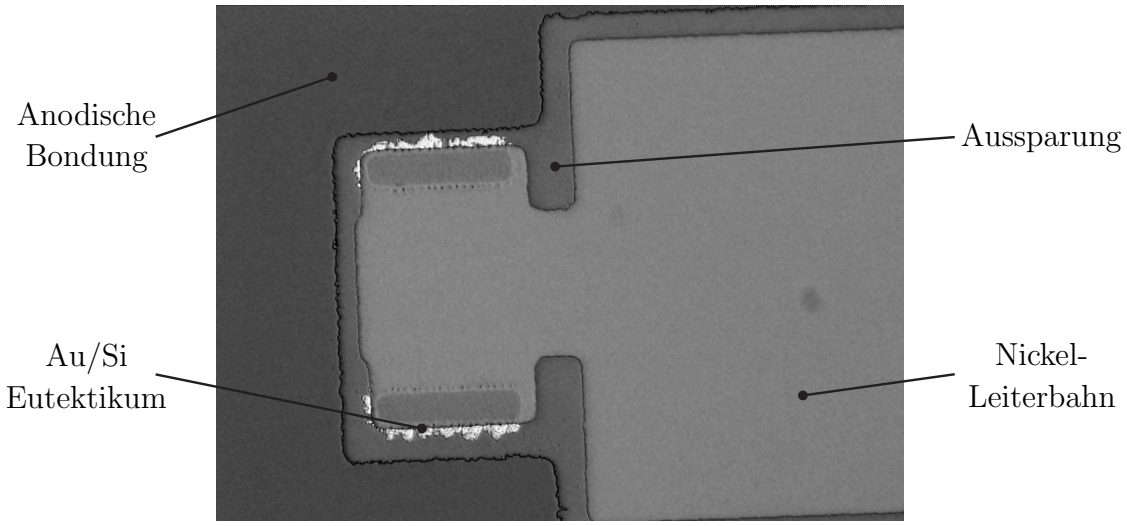


Abb. 3.2.: Mikroskopaufnahme der elektrischen Kontaktierung zwischen einer Nickel-Leiterbahn und dem Siliziumsubstrat (Die Blickrichtung ist dabei von unten durch das Glassubstrat auf den Kontakt)

3.3. Auswahl der Massenspektrometerkomponenten

Typischerweise besteht ein Massenspektrometer aus den drei Hauptkomponenten Ionenquelle, Massenanalysator und Ionendetektor, die im Vakuum betrieben werden. Zum Betrieb dieser Komponenten ist zusätzlich eine Peripherie notwendig, die mindestens aus der Ansteuerelektronik und dem Vakuumsystem besteht, wie Abbildung 3.3 schematisch zeigt.

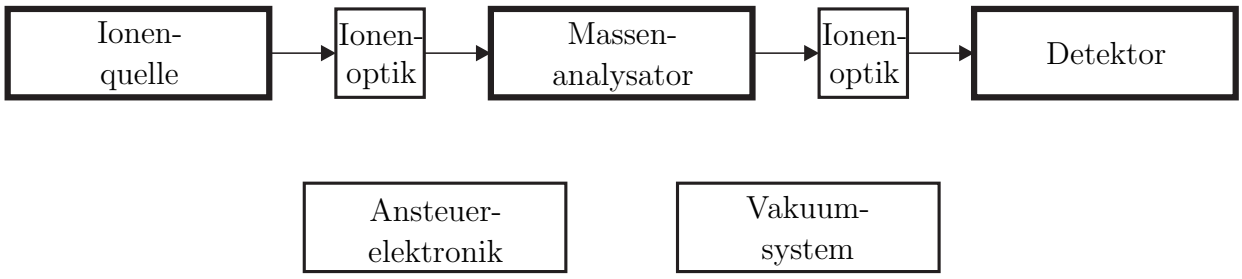


Abb. 3.3.: Konzeptübersicht eines Massenspektrometers

Der Ionentransport erfolgt durch Ionenoptiken, die zwischen den Hauptkomponenten angeordnet sind. Streng genommen können einige Massenanalysatoren, wie zum Beispiel ein Quadrupol-Massenanalysator, ebenfalls als Ionenoptik bezeichnet werden. In dieser Arbeit erfolgt die Abgrenzung anhand der verwendeten Felder: Komponenten, die Ionen durch elektrostatische Felder transportieren, werden als Ionenoptik und solche, die Ionen durch zeitvariante Felder transportieren, als Massenanalysator bezeichnet.

Basierend auf den Möglichkeiten und Einschränkungen durch die Herstellung in Mikrosystemtechnik werden für die Hauptkomponenten das physikalische Prinzip und dessen Umsetzung im PIMMS in den folgenden Abschnitten vorgestellt. Es werden Parallelen und

 ISBN 978-3-86853-332-3

Alleinstellungsmerkmale zu bisher veröffentlichten Komponenten gegeben.

3.3.1. Ionenquelle

Die Erzeugung von Ionen spielt in der Massenspektrometrie eine ebenso wichtige Rolle wie die Massentrennung an sich. Zur Interpretation und vor allem zum Vergleich von Massenspektren muss die Art der Ionisation berücksichtigt werden. Des Weiteren entscheiden Ionisationsparameter, wie zum Beispiel der Druck im Ionisationsbereich, chemische Wechselwirkungen, die Temperatur der einzelnen Spezies sowie die Art der Ionenextraktion über die relativen Intensitäten im Massenspektrum.

In herkömmlichen Massenspektrometern werden, je nach Typ und Anwendung, unterschiedliche Mechanismen zur Ionisation von Gasen verwendet [33, 34, 35, 36]:

- Elektronenionisation
- Chemische Ionisation
- Feldionisation
- Funkenionisation
- Photoionisation
- Thermische Oberflächenionisation
- Plasmaionisation

Die detaillierte Bewertung dieser verschiedenen Ionisationsmechanismen in Bezug auf den Einsatz in einem Mikromassenspektrometer ist in den Referenzen [27, 28] dargestellt. Demnach erscheint die **Elektronenionisation** (EI) am geeignetsten für den Einsatz im PIMMS. Sie ist das am häufigsten eingesetzte Ionisationsverfahren in kommerziellen Prozessmassenspektrometern, Restgasanalysatoren und der GC-MS Kopplung. Auch basieren Referenzdatenbanken meist auf EI-Massenspektren, wie zum Beispiel die Referenzen [37, 38].

Bei der EI wird die zu ionisierende Probe mit Elektronen beschossen, die zu einer Anregung der Elektronen der Probenmoleküle führen. Reicht die Anregungsenergie aus, wird ein Elektron aus dem Molekül entfernt, wodurch dieses einfach positiv geladen ist. Neben diesem gewünschten Prozess entstehen weitere Wechselwirkungen, wie zum Beispiel doppelt geladene Ionen oder Moleküle, deren Zustand lediglich angeregt ist. Die Ionisation kann ebenfalls über zwei oder mehr Schritte erfolgen, beispielsweise durch die weitere Energiezufuhr eines bereits angeregten Moleküls. In der Literatur wird häufig der Ionisationsquerschnitt angegeben, der flächenbezogen angibt, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Molekül ionisiert wird. Abbildung 3.4 zeigt die Ionisationsquerschnitte in Abhängigkeit von der kinetischen Energie der Elektronen E_e^{kin} für einige Moleküle. Es ist erkennbar, dass die optimale Elektronenenergie abhängig ist von dem zu ionisierenden Gas. Als Kompromiss wird deshalb häufig $E_e^{kin} = 70 - 100\,\mathrm{eV}$ verwendet, da viele Stoffe bei dieser Energie einen großen Ionisationsquerschnitt aufweisen.

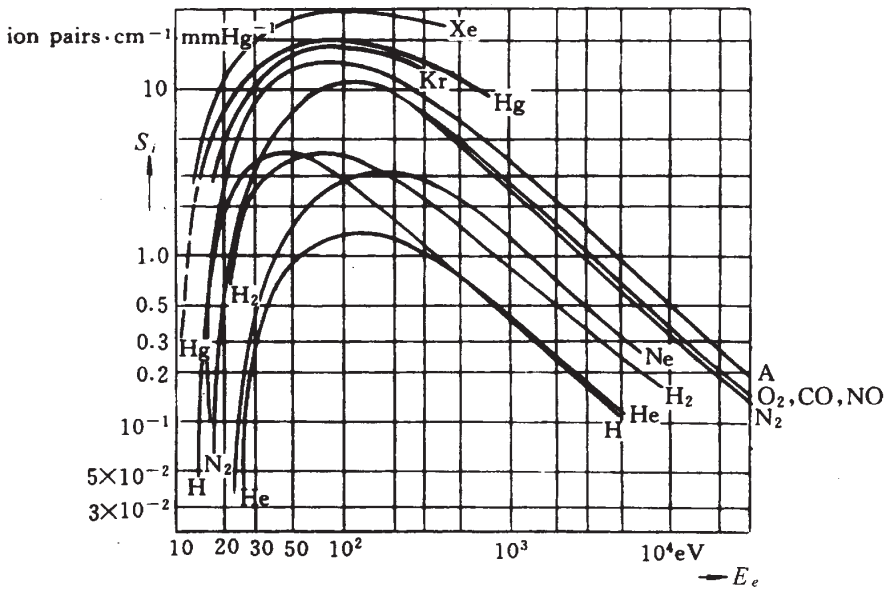


Abb. 3.4.: Ionisationsquerschnitt in Abhängigkeit von der Elektronenenergie [35]

Die Erzeugung der Elektronen erfolgt in herkömmlichen Massenspektrometern oft durch ein Filament. Miniaturisierte Elektronenquellen werden in der Literatur in Form von Glühemittern [39] oder Feldemittern aus Kohlenstoff-Nanoröhren [40, 41] vorgestellt. Auch die direkte Feldionisation mittels Kohlenstoff-Nanoröhren ist möglich [42]. Diese Art der Elektronenerzeugung, beziehungsweise die Feldionisation haben allerdings den Nachteil der kurzen Lebensdauer bei erhöhten Restgasdrücken, insbesondere wenn Sauerstoff in dem Restgas enthalten ist. Durch die hohen Feldstärken werden ionisierte Restgasteilchen mit hohen kinetischen Energien auf die emittierenden Strukturen beschleunigt, welche durch die entstehenden Sputtereffekte nachteilig verrundet werden. Durch den im Restgas enthaltenen Sauerstoff werden Oberflächen von Glühemittern und Kohlenstoff oxidiert, was eine verringerte Lebensdauer zur Folge hat. Insbesondere bei Restgasdrücken von 1 Pa erscheinen die genannten Elektronenquellen ungeeignet.

Um trotz des erhöhten Restgasdrucks Elektronen zu erzeugen, wird in der vorliegenden Arbeit ein Mikrowellenplasma verwendet. Aufbauend auf den Betrachtungen in [28] erfolgt die detaillierte Betrachtung und Charakterisierung in Abschnitt 4.2.

3.3.2. Ionenoptik: Extraktion und Energiefilter

Die Ionenoptik vor dem Massenanalysator sorgt für die Extraktion der Ionen aus der Ionisationskammer, transportiert diese in den Massenanalysator und formt sie dabei zu einem Parallelstrahl. Hinter dem Massenanalysator sorgt ein Energiefilter für die Abtrennung der Ionen, die eine abweichende kinetische Energie besitzen, bevor die Ionen in den Detektor geführt werden. Die detaillierte Beschreibung der verwendeten Ionenoptik zeigt Abschnitt 4.1.5.

 ISBN 978-3-86853-332-3

3.3.3. Massenanalysator

Ein Großteil der Literaturstellen zur Miniaturisierung von Massenspektrometern bezieht sich auf Massenanalysatoren. Dabei werden überwiegend bekannte Prinzipien zur Massentrennung auf ihr Miniaturisierungspotenzial hin untersucht [10, 43, 44]. Im Folgenden wird ein Überblick bisher entwickelter Prinzipien und deren Miniaturisierungspotenzial gegeben.

3.3.3.1. Lineares Quadrupolfilter

Zu den klassischen Massenanalysatoren für den Massenbereich bis 4000 u zählt das lineare Quadrupol [45, 46]. Dieses besteht aus vier leitfähigen Stäben, an die jeweils über Kreuz eine Wechselspannung mit der Amplitude V und einem Gleichspannungsanteil U angelegt wird, siehe Abbildung 3.5. Über U und V lässt sich das Massenfilter so konfigurieren, dass nur die mittig eingeschossenen Ionen den Analysator auf stabilen Bahnen passieren können, die ein definiertes Masse- zu Ladungsverhältnis $^{m}/_{z\,\mathrm{opt}}$ aufweisen. Eine Miniaturisierung dieses

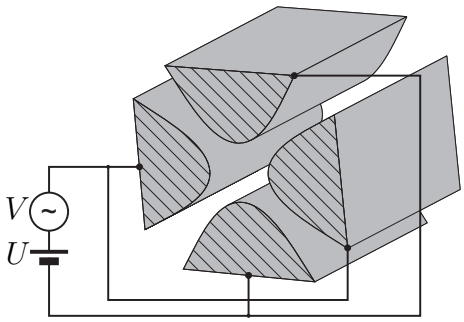


Abb. 3.5.: Ansteuerung des linearen Quadrupols

bewährten Massenseparationsprinzips wird durch unterschiedliche Ansätze verfolgt. Dabei stellen die Fertigungstoleranzen eine besondere Herausforderung dar, denn sie haben einen wesentlichen Einfluss auf die Separationseigenschaften. Zusätzlich skaliert die Transmission des Massenfilters mit der Größe [47]. Optimalerweise sind die Quadrupolstäbe hyperbolisch geformt. Ein Ansatz zur präzisen Herstellung dieser Strukturen bietet die so genannte Rapid Prototyping Technologie [48]. Zur Vereinfachung der Herstellung werden aber die hyperbolischen Stäbe häufig durch runde Metallstäbe oder metallbedampfte Glasfasern [49] ersetzt, wodurch die notwendigen elektrischen Felder näherungsweise erzeugt werden können. Trotzdem ist eine genaue Justage der Stäbe zueinander erforderlich, was unterschiedlich realisiert wird. Durch anisotrop geätzte Federstrukturen in Silizium justieren sich Quadrupolstäbe entweder planar in der Substratebene [50] oder orthogonal dazu [51, 52]. Bisher vorgestellte Systeme weisen eine Länge von 30 mm auf, wobei jeder Stab einen Durchmesser von rund 500 µm besitzt. Um die durch die Miniaturisierung verringerte Transmission auszugleichen, werden mehrere Quadrupolanalysatoren als Array ausgeführt [53, 54, 55]. Eine weitergehende Anpassung der Elektrodengeometrien auf die Einschränkungen der Herstellung in Mikrosystemtechnik sind rechteckförmige Elektroden. Durch eine geschickte Dimensionierung können näherungsweise hyperbolisch geformte Equipotenziale im Flugbereich der Ionen erzeugt werden [56, 57].

3.3.3.2. Ionenfalle

In einer Ionenfalle werden Ionen durch Wechselfelder zwischen den Elektroden gefangen und durch Veränderung der Signale definiert entlassen, wodurch ein Massenspektrum entsteht [58]. Häufig wird die Probe direkt in der Ionenfalle, zum Beispiel durch einen Elektronenstrahl, ionisiert. Die Miniaturisierung von einer Quadrupol-Ionenfalle [45, 59] bringt im Wesentlichen zwei Nachteile mit sich: Erstens, die Zahl der Ionen, die gleichzeitig gefangen werden können, sinkt, da in einem kleineren Volumen die entstehende Raumladung an Einfluss gewinnt. Dieser Effekt lässt sich zum Beispiel durch den Einsatz einer toroidförmigen Ionenfalle vermindern [60]. Zweitens, die ideal hyperbolische Form der Elektroden ist in kleineren Dimensionen, insbesondere in Mikrosystemtechnik, kaum herzustellen. Deshalb werden miniaturisierte Ionenfallen häufig zylindrisch ausgeführt, wodurch die optimalen Equipotenziale näherungsweise erzeugt werden [61]. Um die Zahl der gefangenen Ionen durch die Miniaturisierung nicht zu verringern, werden Arrays aus zylindrischen Ionenfallen verwendet [62], wobei die Herstellung in Silizium [63], Metallschichten [64] oder Keramik erfolgt [65].

3.3.3.3. Wienfilter

Ein homogenes elektrisches Feld E und ein homogenes Magnetfeld B werden in einem Wienfilter orthogonal überlagert. Ionen treten nur dann geradlinig durch das Filter hindurch und werden registriert, wenn sich die auf das Ion wirkende Lorentzkraft und die Kraft durch das elektrische Feld gegenseitig aufheben. Dies ist bei einfach geladenen Ionen für genau eine Ionenmasse $m = m_{\mathrm{opt}}$ der Fall, siehe Abbildung 3.6. Für die Miniaturisierung erscheint das Wienfilter durch seinen einfachen Aufbau prinzipiell geeignet. Wienfilter lassen sich aus Silizium fertigen, wobei speziell geformte Elektrodengeometrien für ein besonders homogenes elektrisches Feld sorgen. Das Magnetfeld wird extern entweder durch Permanentmagneten [66] oder durch Elektromagneten [67] erzeugt. Es sind allerdings relativ starke Magnetfelder (ca. 1 T) notwendig und deren Abschirmung für die übrigen ionenoptischen Elemente stellt eine große Herausforderung dar.

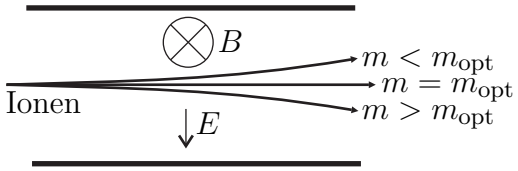


Abb. 3.6.: Funktionsprinzip des Wienfilters

3.3.3.4. Flugzeitmassenanalysator

Das klassische Flugzeitmassenspektrometer besteht aus einer gepulsten Ionenquelle, einer feldfreien Driftstrecke und einem zeitlich hochauflösenden Ionendetektor. Ein Ionenpuls, der mit einer konstanten kinetischen Energie in die Driftstrecke einläuft, divergiert durch Ionen unterschiedlichen Masse-zu-Ladungsverhältnisses und wird zeitlich am Detektor registriert.

Die gemessene Strom-Zeit-Abhängigkeit ergibt direkt das Massenspektrum, da Ionen mit kleiner Masse den Detektor vor solchen mit größerer Masse erreichen. Übliche Driftstrecken haben eine Länge von mehreren zehn Zentimetern bis wenige Meter [8]. Eine Miniaturisierung hat die Verkürzung der Driftstrecke auf wenige Millimeter zur Folge, so dass die Detektionsgeschwindigkeit entsprechend höher sein muss. In Referenz [39] wird ein miniaturisiertes Flugzeitmassenspektrometer vorgestellt, jedoch wird als Driftstrecke die gesamte Vakuumkammer verwendet. Referenz [68] zeigt eine Verlängerung der Driftstrecke durch ein Reflektron, das durch selbstarretierende Strukturen aus Silizium hergestellt wird.

3.3.3.5. Der Synchronous-Ion-Shield (SIS)-Massenanalysator für das PIMMS

Alle in bisher genannten Referenzen zum Aufbau eines miniaturisierten Massenanalysators haben gemeinsam, dass sie bewährte Massen-Trennverfahren herkömmlicher Massenspektrometer verwenden. Dies führt dazu, dass der Massenanalysator getrennt von den übrigen Komponenten eines Massenspektrometers betrachtet und hergestellt wird. Eine Integration in ein Gesamtsystem erfolgt daher zwangsläufig in hybrider Bauweise, was den aufwändigen Schritt der mechanischen Justage der Komponenten zueinander erfordert.

In der vorliegenden Arbeit wird jedoch das Ziel verfolgt, alle notwendigen Komponenten des PIMMS monolithisch herzustellen und dadurch die kritische Justage der Komponenten zu vermeiden. Durch die in Abschnitt 3.2 genannten Herstellungsverfahren der Mikrosystemtechnik lassen sich Strukturen in 2,5-dimensionaler Bauform besonders gut herstellen. Bereits die in den Vorgängerarbeiten realisierten Strukturen, mittels Kupfer-Galvano-Abformung, sind 2,5-dimensional [27, 29]. Bei der gezeigten Ausführung werden die gegenüberliegenden Elektroden jeweils mit komplementären Signalen angesteuert, die im Ionenkanal ein zeitvariantes elektrisches Feld erzeugen. Dieses Feld wirkt senkrecht auf die mit konstanter Geschwindigkeit eingeschossenen Ionen und regt sie zu transversalen Schwingungen an. Nur Ionen mit einem bestimmten Masse-zu-Ladungsverhältnis führen dabei eine stabile Schwingung aus und passieren den Massenseparator. Alle übrigen Ionen bewegen sich auf instabilen Bahnen und werden an den Elektroden neutralisiert. In den genannten Arbeiten zeigen grundlegende Simulationen die Funktionsweise des Wanderfeld-Massenseparators. Experimente am realisierten System wurden bisher nicht veröffentlicht. Simulationen des Autors zeigen, dass die erzielbare Massentrennung stark von den Anfangsbedingungen der Ionen und der Güte der Ansteuersignale abhängt, was auf eine geringe Transmission des Massenanalysators schließen lässt. Basierend auf diesen Erkenntnissen und den Anforderungen aus der Herstellung wird ein neues Trennverfahren entwickelt:

Der **Synchronous-Ion-Shield (SIS)-Massenanalysator** wird durch den in Abschnitt 3.2 beschriebenen Prozess in Mikrosystemtechnik hergestellt. Die Verwendung von Siliziumelektroden hat den Vorteil eines reproduzierbaren Herstellungsprozesses und eines hohen Aspektverhältnisses. Das Funktionsprinzip basiert auf der Trennung der Ionen nach Fluggeschwindigkeit, daher werden die Ionen zur Massentrennung auf eine konstante kinetische Energie beschleunigt. Die Signalform der Ansteuersignale wird so gewählt, dass ein feldfreies ‚Fenster' den Massenanalysator longitudinal durchläuft. Ionen, die sich *synchron* mit dem Fenster bewegen, werden dadurch von den umliegenden elektrischen Feldern *abgeschirmt*

und passieren den Massenanalysator. Auf Ionen, die bedingt durch ein abweichendes Masse-zu-Ladungsverhältnis eine abweichende Geschwindigkeit besitzen, wirken elektrische Felder senkrecht zu ihrer Bewegungsrichtung, da sie sich nicht synchron mit dem feldfreien Fenster bewegen. Sie können den Massenanalysator nicht passieren und werden an den Elektroden neutralisiert. Für die ausführliche Betrachtung des Massenanalysators, der verwendeten Signalformen und der damit verbundenen Simulationen sei auf das Detailkapitel 4.1 verwiesen.

3.3.4. Ionendetektor

Zur Detektion werden einfallende Ionen in ein elektrisches Signal konvertiert. Hierbei wird unterschieden zwischen der direkten Messung der abfließenden Ionenladung als elektrischer Strom und der Ausnutzung von Sekundäreffekten, z.B. die Auslösung von Sekundärelektronen.

Faraday-Detektor Die direkte Messung der abfließenden Ionenladung erfolgt durch den Faraday-Detektor, wie er schematisch in Abbildung 3.7 dargestellt ist [8]. Einfallende Ionen treffen auf die Auffängerelektrode und werden neutralisiert, wobei der dafür notwendige Strom die zu messende Größe ist. Das Auftreffen der Ionen kann zur Auslösung von Sekundärelektronen führen, die in einem Faraday-Käfig aufgefangen werden, damit der gemessene Strom nicht durch diese Elektronen verfälscht wird. Eine Sekundärelektronen-Blende, die einige Volt unter dem Potenzial des Auffängers liegt, verhindert, dass Elektronen den Käfig verlassen können. Der Faraday-Detektor ist mechanisch einfach realisierbar. Er zeigt

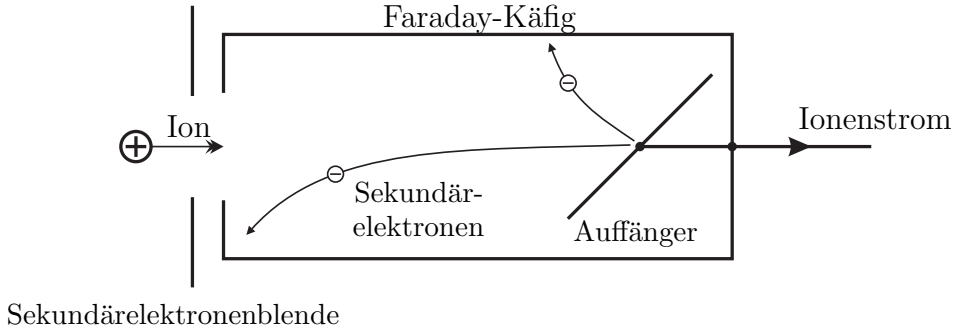
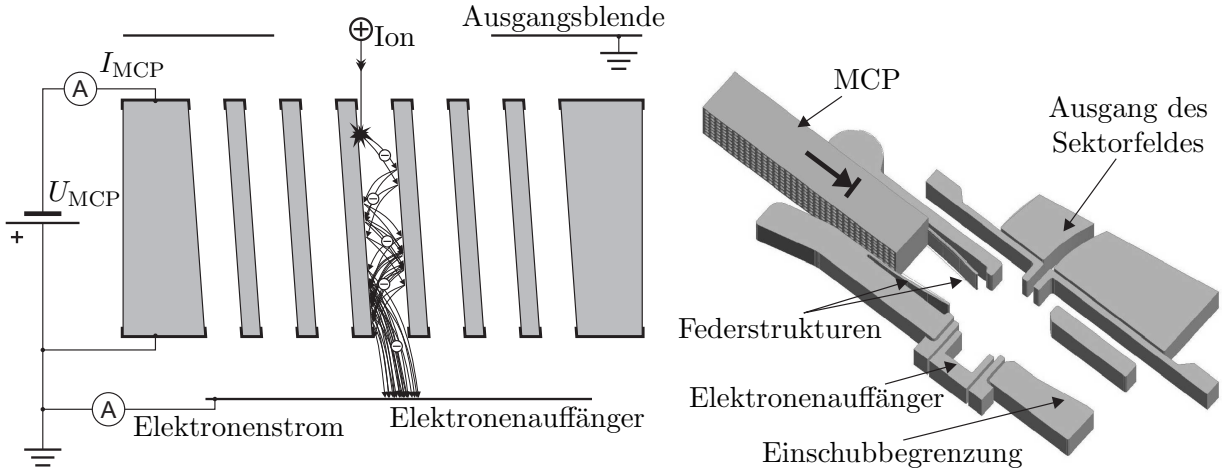


Abb. 3.7.: Schematische Darstellung eines Faraday-Detektors

keine Alterung und die Masse der Ionen hat keinen Einfluss auf den zu messenden Strom. Daher eignet er sich perfekt für die Realisierung in einem Mikromassenspektrometer. In der Literatur werden Faraday-Detektoren vorgestellt, die mittels Mikrosystemtechnik hergestellt werden [69].

Sekundärelektronenvervielfacher Die Messung von Sekundärelektronen und deren Verstärkung durch Ausnutzung von Vervielfachungseffekten dient der Steigerung der Sensitivität eines Detektors. Hier kommen in herkömmlichen Massenspektrometern vor allem Micro-Channel-Plates (MCP), Channeltron- und Dynodenvervielfacher zum Einsatz [33]. Für den Einsatz im PIMMS erscheint die Verwendung einer MCP am besten geeignet.

Eine MCP besteht aus vielen parallelen Mikrokanälen, die unter einem Winkel zu ihren Öffnungen angeordnet sind, wie Abbildung 3.8(a) zeigt. Das Material aus dem die Kanäle



(a) Schematische Darstellung eines MCP-Detektors

(b) Dreidimensionale Darstellung der hybriden MCP-Montage

Abb. 3.8.: Schematische Darstellung und Einbau einer MCP in das PIMMS

gefertigt sind, ist ein Glas mit einer hohen Sekundärelektronenausbeute und einer geringen Leitfähigkeit. Über die metallisierten Öffnungen der Kanäle wird eine Spannung in der Größenordnung von 1 kV angelegt, wodurch ein Querstrom von einigen Nanoampere durch die Seitenwände der Kanäle fließt und für einen Potenzialgradienten innerhalb der Kanäle sorgt. Ein einfallendes Ion, das auf die Seitenwand eines Kanals trifft, löst an dieser Stelle Sekundärelektronen aus, die durch den Potenzialgradienten weiter in den Kanal hinein beschleunigt werden. Beim Auftreffen dieser Elektronen auf die Seitenwand erzeugen sie weitere Sekundärelektronen, wodurch eine lawinenartige Ladungsträgermultiplikation stattfindet. Am Ausgang des Kanals wird der Elektronenstrom durch eine Auffängerelektrode für die Messung mit einem Elektrometerverstärker konvertiert. Mit einer einzelnen MCP wird eine Verstärkung von bis zu 10.000 erreicht, die sich durch das Stapeln mehrerer MCPs erhöhen lässt.

Die Herstellung von Mikrokanälen in der korrekten Orientierung mit den genannten Eigenschaften ist nicht kompatibel zu den in Abschnitt 3.2 genannten Anforderungen für die Herstellung des PIMMS. Daher wird für den Einsatz im PIMMS eine hybride Montage von kommerziell erhältlichen MCPs vorgenommen. Die mechanische Aufnahme wird gemäß Abbildung 3.8(b) mit Federstrukturen ausgestattet, die in Verbindung mit der Einschubbegrenzung eine Selbstjustage der MCP ermöglichen [70]. Die gezeigten Strukturen sind in Silizium gefertigt, um die Kompatibilität zu den übrigen Strukturen des PIMMS zu gewährleisten. Die elektrische Kontaktierung der MCP erfolgt ebenfalls durch die Federn.

Eine detaillierte Beschreibung und Charakterisierung der MCP als Detektor im PIMMS erfolgt in Referenz [1]. Zusammenfassend wird an dieser Stelle die Charakterisierung der Verstärkung gezeigt. Abbildung 3.9(a) zeigt den gemessenen Elektronenstrom in Abhängigkeit von der Spannung U_{MCP}, die an die MCP angelegt wird, wobei der einfallende Ionenstrom

konstant ist. Das stark nichtlineare Verhalten der MCP wird durch diese Messung deutlich. In Abbildung 3.9(b) ist der durch die MCP fließende Querstrom I_{MCP} in Abhängigkeit von der Spannung U_{MCP} aufgetragen. Der lineare Verlauf zeigt das resistive Verhalten der MCP. Aus der mittels linearer Regression ermittelten Steigung wird der Widerstand der MCP $R_{\mathrm{MCP}} = 12,7\,\mathrm{G\Omega}$ berechnet.

Mit diesen Messungen ist gezeigt, dass sich der dynamische Bereich und vor allem die Sensitivität des PIMMS durch den Einsatz einer MCP gegenüber einem Faraday-Auffänger deutlich steigern lässt. Durch die einstellbare Verstärkung der MCP werden unterschiedliche Messbereiche realisiert.

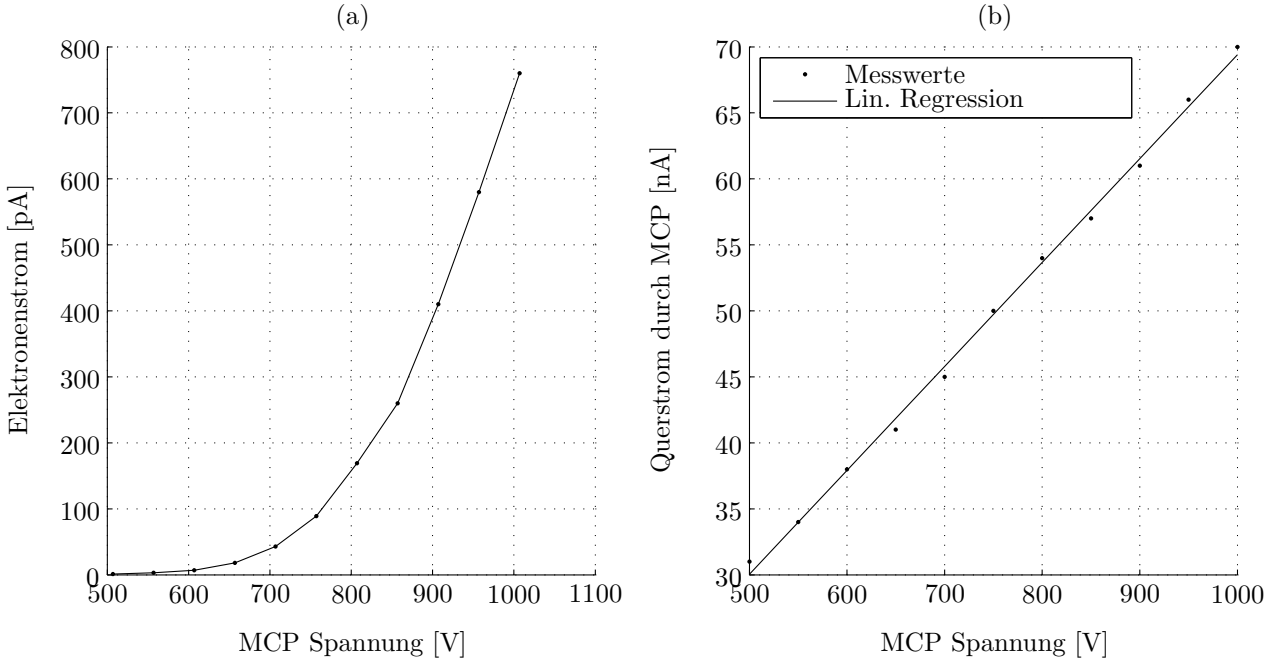


Abb. 3.9.: Kennlinienbestimmung der verwendeten MCP: (a) Verstärkungskennlinie, (b) Ohmscher Widerstand der MCP

3.3.5. Vakuumsystem

In herkömmlichen Massenspektrometern wird das notwendige Vakuum mindestens durch ein zweistufiges Pumpsystem, bestehend aus einer Membran- oder Drehschieberpumpe zur Vorvakuumerzeugung und einer Turbomolekularpumpe zur Hochvakuumerzeugung, erzeugt. Zusätzlich werden für einige Anwendungen auch Ionenpumpen und Getterpumpen eingesetzt. Diese Pumpsysteme tragen maßgeblich zu den Anschaffungs- und den Betriebskosten des Gesamtsystems bei. Des Weiteren ist das Pumpsystem voluminös, schwer und empfindlich gegen Erschütterungen, was den tragbaren Einsatz erschwert.

Durch die Miniaturisierung des Massenspektrometers lässt sich die Anforderung an das Vakuum verringern. Die mittlere freie Weglänge $\bar{\lambda}_{\mathrm{Ion}}$ eines Ions ($E^{kin}_{\mathrm{Ion}} > 1\,\mathrm{eV}$), d.h. die Strecke, die es durchschnittlich bis zur ersten Kollision mit einem Restgasmolekül zurücklegt, muss lediglich größer sein als die Länge des Ionenpfades $\bar{\lambda}_{\mathrm{Ion}} \geq l_{\mathrm{pfad}}$. Beträgt der Ionenpfad

in einem Mikromassenspektrometer weniger als 10 mm, ergibt sich die Vakuumanforderung aus

$$p \leq \frac{k\,T}{\sigma\,l_{\mathrm{pfad}}} = 1,4\,\mathrm{Pa}, \tag{3.1}$$

mit der Boltzmannkonstante k, der absoluten Temperatur $T = 293\,\mathrm{K}$ und dem Stoßquerschnitt σ [71]. Der Stoßquerschnitt setzt sich dabei aus den Radien des Ions und des Restgases zusammen: $\sigma = \pi\,(r_{\mathrm{Gas}} + r_{\mathrm{Ion}})^2 = 2.8 \cdot 10^{-19}\,\mathrm{m}^2$.

Im Vergleich zu herkömmlichen Massenspektrometern wird durch die Miniaturisierung die Anforderung an das Vakuum um mindestens zwei Größenordnungen gesenkt, was auch die Miniaturisierung des Pumpsystems erleichtert. Gerade im Hinblick auf Anschaffungskosten und Größe des Gesamtsystems muss das Pumpsystem ebenfalls auf wenige Kubikzentimeter verkleinert werden und seine Leistungsaufnahme sollte auf wenige Watt beschränkt sein. Dazu wird eine Vakuumpumpe in Mikrosystemtechnik an der Technischen Universität Hamburg-Harburg entwickelt, die auf die Anforderungen des Mikromassenspektrometers zugeschnitten ist [72].

3.4. Aufbau- und Verbindungstechnik

Trägerplatine Um unterschiedliche PIMMS-Geometrien im gleichen Messaufbau zu charakterisieren, wird ein standardisierter Stecksockel definiert. Eine Trägerplatine bildet die Schnittstelle zwischen dem PIMMS-Chip und dem Stecksockel. Durch Verwendung eines Epoxidharzklebers[1] wird eine dauerhafte mechanische Verbindung hergestellt, die für das Vakuum geeignet und temperaturstabil bis 180 °C ist, siehe Abbildung 3.10(a). Die elektrischen Kontaktierungen zwischen der Trägerplatine und dem PIMMS werden mittels Drahtbondung hergestellt, weshalb alle Kontaktierungspads des PIMMS in einer Ebene und an den Rändern des Systems angeordnet sind. Zur Gaszufuhr werden Glaskapillaren[2] in die dafür vorgesehenen Siliziumstrukturen eingeschoben und mittels Epoxidharzkleber[3] verklebt. Die Öffnungen, die durch den elektrisch isolierten Aufbau der Hochfrequenzantenne entstehen, werden ebenfalls mit Epoxidharz verschlossen.

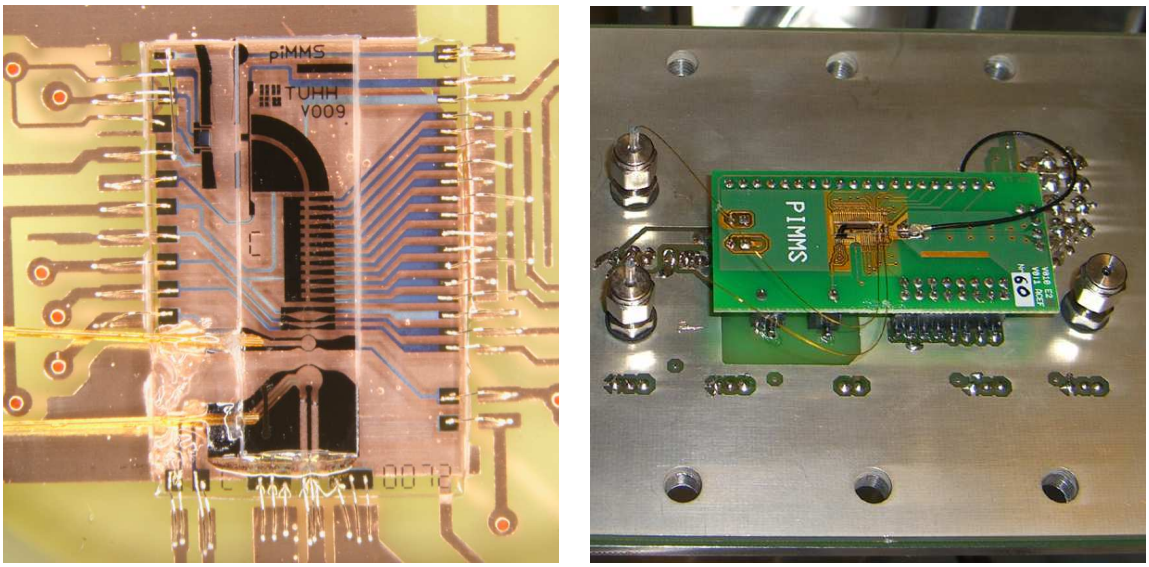
Die Trägerplatine ist als Mehrlagenplatine ausgeführt, um einerseits eine definierte Mikrostreifenleitung für das Hochfrequenzsignal zu führen und andererseits die Leiterbahn zum Transport des Messsignals im Inneren der Platine zu verlegen. Dies dient der Abschirmung gegen Oberflächenströme und gegen Ladungsträger, die sich frei in der Vakuumkammer bewegen. Die elektrische Kontaktierung zur Vakuumdurchführung erfolgt durch Stiftleisten, die an standardisierten Positionen angeordnet sind. Abbildung 3.10(b) zeigt die eingesteckte Trägerplatine mit angeschlossenen Kapillaren.

Vakuumdurchführung Ein wichtiger Einflussfaktor auf die Funktion des PIMMS ist die Art der Zufuhr der elektrischen Signale von der externen Elektronik zum Chip im Vaku-

[1] Zwei-Komponenten Epoxidharzkleber: UHU Endfest 300

[2] 100 µm Innendurchmesser, 193 µm Außendurchmesser, 100 mm Länge, Quarzglas-Kapillarrohr, unbelegt

[3] Zwei-Komponenten Epoxidharzkleber: UHU Schnellfest



(a) Foto des montierten PIMMS-Chips mit eingeklebten Kapillaren und den elektrischen Kontaktierungen über Drahtbonds

(b) Foto der eingesteckten Trägerplatine in dem experimentellen Messaufbau

Abb. 3.10.: Zum leichten Austausch werden steckbare Trägerplatinen verwendet

um. Insbesondere die drei Faktoren Leitungslänge, Impedanzanpassung der Leitung und mechanische Stabilität gegen Erschütterungen sind wesentlich. Daher wird die Vakuumdurchführung durch eine Mehrlagenplatine realisiert, da in dieser Leiterbahnen mit definiertem Wellenwiderstand geführt werden und sie mechanische Schwingungen dämpft. Des Weiteren kann das empfindliche Messsignal sowohl gegen Einkopplungen als auch gegen Oberflächenströme geschirmt werden. Zwei Ansätze werden verfolgt, um die Leitungslänge zu minimieren und dabei die Dichtheit für Gase zu gewährleisten: Die Anordnung ‚horizontal' zum Vakuumübergang für erhöhte Sicherheit bezüglich der Dichtheit und die Anordnung ‚vertikal' als direkter Vakuumübergang für die minimierte Leitungslänge.

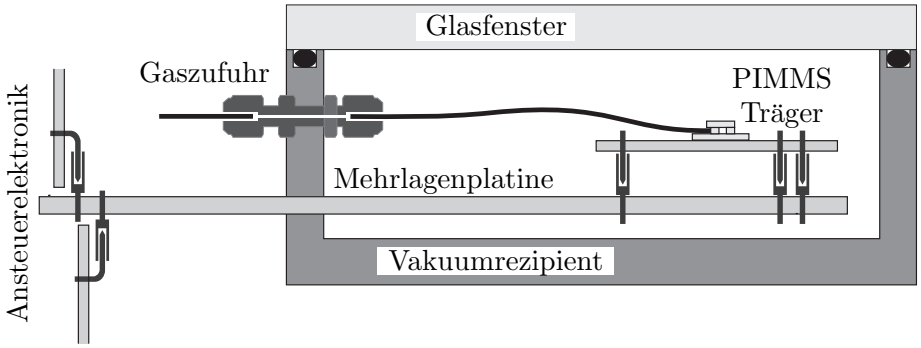


Abb. 3.11.: Mehrlagenplatine als horizontale Vakuumdurchführung

Abbildung 3.11 zeigt die horizontale Anordnung, bei der die mehrlagige Platine in eine Ausfräsung in der Seitenwand des Vakuumrezipienten mittels Epoxidharzes eingeklebt

wird. Auf der Vakuumseite wird die PIMMS-Trägerplatine per Stecksockel elektrisch kontaktiert und die Kapillaren zur Gasversorgung werden durch Schottverschraubungen, die sich in Bohrungen der Seitenwand befinden, aus dem Rezipienten geführt. Der Austausch der Trägerplatine erfolgt durch den Deckel des Vakuumrezipienten, der zur Funktionskontrolle der Plasmakammer als Glasdeckel ausgeführt ist. Die elektrischen Anschlüsse erfolgen außerhalb des Rezipienten, wodurch die Leitungslänge mindestens der halben Länge des Rezipienten entspricht.

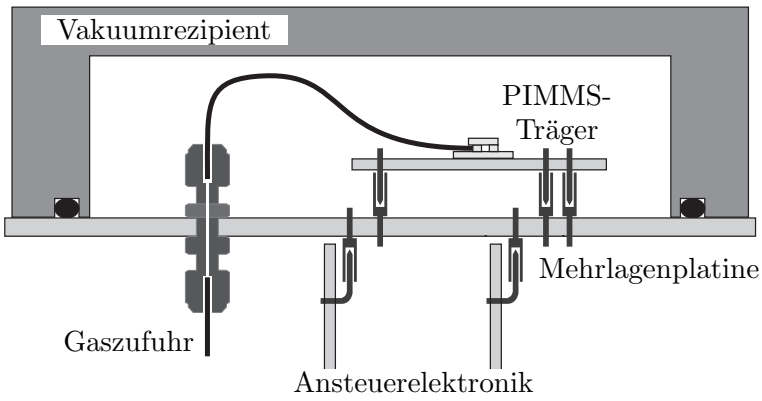


Abb. 3.12.: Mehrlagenplatine als vertikale Vakuumdurchführung

Bei der vertikalen Anordnung in Abbildung 3.12 dient die Platine selbst als Seitenwand der Vakuumkammer. Sowohl die elektrische Kontaktierung der Trägerplatine als auch die Schottverschraubungen zur Gasdurchführung werden in die Platine eingearbeitet. Auf der Rückseite der Platine werden direkt die kritischen Elemente der Ansteuerelektronik eingesteckt. Dadurch verkürzen sich die Leitungslängen erheblich. Bei dieser Anordnung werden sämtliche Durchkontaktierungen mit Lötzinn verschlossen. Die kürzeren Leitungslängen werden dabei durch das größere Risiko einer Undichtigkeit erkauft; während der bisherigen Experimente ist allerdings kein Leck aufgetreten. Um die mechanische Stabilität unter Einwirkung der durch die Druckdifferenz verursachten Kräfte zu minimieren, wird die Mehrlagenplatine mit einer Dicke von 2,5 mm stärker als gewöhnlich ausgeführt.

Beide Varianten der Vakuumdurchführung werden in Messaufbauten realisiert und getestet, die im nächsten Abschnitt beschrieben werden.

3.5. Messaufbau

Zwei Messaufbauten werden zur Charakterisierung des PIMMS entwickelt: Ein ‚experimenteller' und ein ‚anwendungsorientierter' Messaufbau.

3.5.1. Experimenteller Messaufbau

Der experimentelle Aufbau zielt darauf ab, das PIMMS mit der größt möglichen Flexibilität zu charakterisieren. Hierzu wird ein Vakuumrezipient verwendet, der durch ein zweistufiges

Pumpsystem, bestehend aus einer Turbomolekularpumpe[4] und einer Drehschieberpumpe[5] evakuiert wird. Typischerweise wird damit ein Enddruck von unter $1 \cdot 10^{-2}$ Pa erreicht. Die Durchführung der elektrischen Kontakte erfolgt durch die oben beschriebene Mehrlagenplatine in vertikaler Ausrichtung zum Vakuum. Dadurch ist es möglich sowohl die PIMMS-Trägerplatine auf der Innenseite im Vakuum als auch den Signalgenerator auf der Außenseite bei Atmosphärendruck durch diese Platine durch kurze Leiterbahnen zu verbinden.

Das Probengas und das Plasmagas werden über Kapillaren zugeführt, die jeweils über die folgende Gasmisch- und Druckregeleinheit bereitgestellt werden. Der Vordruck der auf den

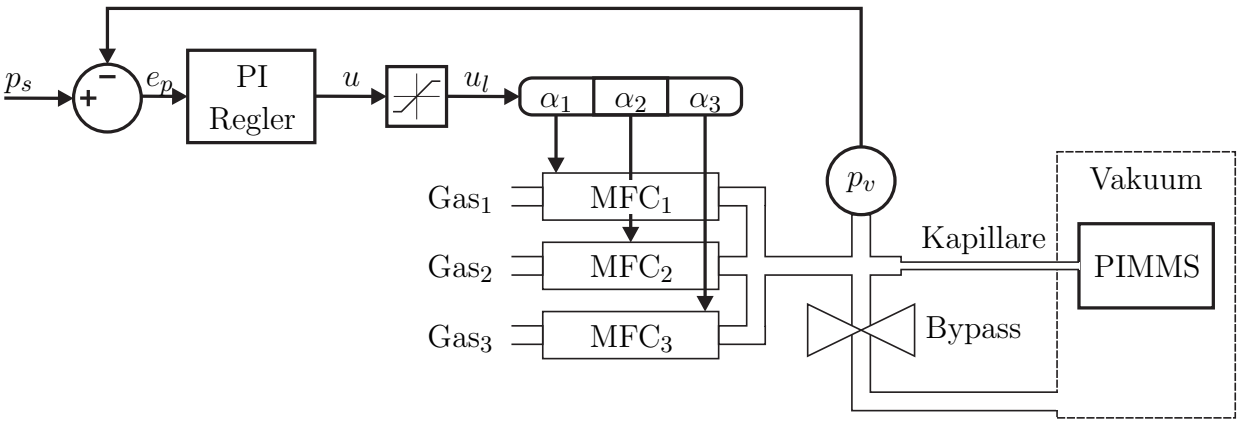


Abb. 3.13.: Schematische Darstellung des Druckregelkreises integriert in den Messaufbau

Eingang einer in das PIMMS eingeklebten Kapillare wirkt, hat direkten Einfluss auf den Druck in der entsprechenden Kammer des PIMMS, siehe Abschnitt 4.2.3. Um das PIMMS in einem stationären Zustand zu betreiben, ist eine Regelung des Kapillarvordrucks p_v erforderlich. Abbildung 3.13 zeigt die verwendete Regelung beispielhaft für die Gasmischung mit drei Massenflussreglern (MFC[6]). Die Ausgänge der MFC sind zusammengeführt und parallel an die Eingangskapillare des PIMMS und an den Drucksensor p_v angeschlossen. Da der einstellbare Massenstrom der MFC um eine Größenordnung höher ist als der Massenstrom durch die Kapillare, wird ein großer Teil des Gasgemisches durch ein manuelles Nadelventil, das hier als Bypass bezeichnet wird, abgepumpt.

Die Regelschleife, bestehend aus einem Summationsglied, einem PI-Regler, einer Stellgrößenbeschränkung und einem Teiler, wird vollständig im Mikrocontroller realisiert (siehe Abschnitt 4.3.2). Der PI-Regler wird nach [73]

$$u(t) = k_p\, e_p(t) + k_i \int_0^t e_p(\tau)\, d\tau \tag{3.2}$$

implementiert.

[4]Leybold Turbovac 150
[5]Leybold Trivac D10E
[6]MFC: Mass flow controller

Da die MFC eine relativ langsame Ansprechzeit von $T_{MFC} = 1\,\mathrm{s}$ haben, wird der Taktzyklus des Mikrocontrollers von $T_{\mu C} = 5\,\mathrm{ms}$ durch die Mittelung der Messwerte für die Druckregelung auf $T_{PI} = 50\,\mathrm{ms}$ verlangsamt. Trotzdem kann für den Regler die Diskretisierung vernachlässigt werden, da $T_{PI} \leq 20\,T_{MFC}$ ist [74]. Die Zeit, die ein MFC benötigt, um aus dem vollständig geschlossenen Zustand in dessen Regelbereich einzuregeln, ist unbestimmt und beträgt oft mehrere Sekunden. Daher wird eine Stellgrößenbeschränkung realisiert, damit ein aktivierter MFC immer einen minimalen Fluss liefert und nicht in den geschlossenen Zustand übergeht. Um das Mischungsverhältnis der Gase zu erhalten, wird die beschränkte Stellgröße u_l durch die Koeffizenten α_i auf die drei MFC aufgeteilt.

Auf diese Weise wird jeweils für die Edelgasversorgung der Plasmakammer und für die Mischung des Probengases ein Regelkreis implementiert. Der Vordruck p_v lässt sich dadurch in einem Druckbereich von 500 Pa abs. bis 70000 Pa abs. regeln. Bei großen Änderungen des Sollwertes p_s ist allerdings das Nachregeln des Bypassventils nötig, um den Regler wieder in den Arbeitspunkt zu bringen. Die Einstellzeit beträgt weniger als 10 s bei einer Überschwingweite kleiner 10 %, was für den Messaufbau ausreichend ist.

3.5.2. Anwendungsorientierter Messaufbau

Der anwendungsorientierte Messaufbau ist mit einem kleinen Vakuumpumpsystem[7], ausgestattet, um das PIMMS in anwendungsnaher Umgebung charakterisieren zu können. Dadurch hat der Messrezipient wesentlich kleinere Abmessungen, verglichen mit dem experimentellen Aufbau, siehe Abbildung 3.14. Die elektrische Kontaktierung bildet eine Mehrlagenplatine, die horizontal als Vakuumdurchführung verwendet wird. Durch die verkleinerte Ausführung werden nur die zum Betrieb notwendigen elektrischen Anschlüsse vorgesehen. Die Gaszufuhr erfolgt durch Kapillaren verschiedener Durchmesser, um eine direkte Probennahme bei atmosphärischem Druck zu gewährleisten. Die Auslegung dieser Kapillaren ist in Abschnitt 4.2.3 detailliert beschrieben.

3.6. Systemübersicht

Zum Abschluss dieses Kapitels werden die ausgewählten Komponenten des PIMMS-Chips als Überblick zusammengefasst. Abbildung 3.15 zeigt schematisch die Ansicht von oben auf das PIMMS. Das Probengas wird in die Ionisationskammer eingeleitet und durch Elektronen ionisiert, die aus der Plasmakammer extrahiert wurden. Dies geschieht über die zwischen den beiden Kammern angelegte Spannung. Die generierten Ionen werden durch die Ionenoptik, bestehend aus drei Elektrodenpaaren, extrahiert, fokussiert und mit einer konstanten kinetischen Energie in den Massenanalysator beschleunigt. Dort werden sie durch zeitvariante elektrische Felder anhand ihrer Geschwindigkeit gefiltert. Nur Ionen, die eine Geschwindigkeit synchron zu den zeitvarianten Feldern aufweisen, passieren den Massenanalysator. Alle übrigen werden zu den Seitenwänden hin abgelenkt und neutralisiert.

[7] Pfeiffer TMP011 + Pfeiffer MVP006-4

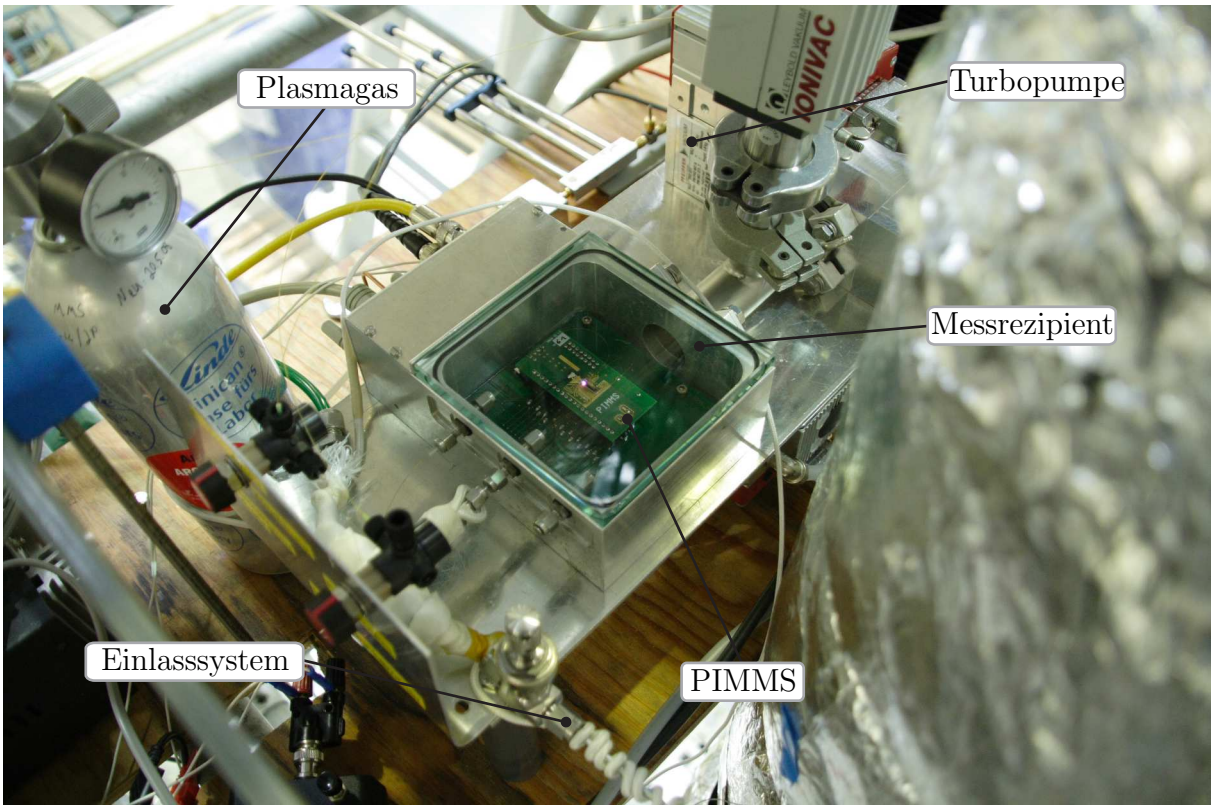


Abb. 3.14.: Anwendungsorientierter Messaufbau im Betrieb

Hinter dem Massenanalysator werden die Ionen durch ein elektrostatisches Sektorfeld anhand ihrer kinetischen Energie gefiltert. Den Ausgang des Filters erreichen damit nur noch solche, die eine definierte Geschwindigkeit mit einer definierten kinetischen Energie aufweisen und damit genau einem Masse- zu Ladungsverhältnis entsprechen. Detektiert werden die Ionen entweder über einen Faraday-Auffänger oder einem Sekundärelektronenvervielfacher mit Auffängerelektrode. Letzterer ist in Abbildung 3.15 schematisch in Form einer MCP dargestellt.

3.7. Systemvariationen

Im Laufe der Entwicklung des PIMMS wurden unterschiedliche Systemvariationen hergestellt und getestet. Dabei sind die oben beschriebenen Komponenten bei allen Systemen vorhanden, jedoch unterscheiden die einzelnen Systeme sich durch die in Tabelle 3.2 genannten Änderungen. Grundlegende Elemente, wie die Ionenoptik, die Ionisationskammer und die Elektrodenform im Massenanalysator, sind bei allen Variationen gleich. In den folgenden Kapiteln wird der Systemtyp durch seine Bezeichnung identifiziert.

 ISBN 978-3-86853-332-3

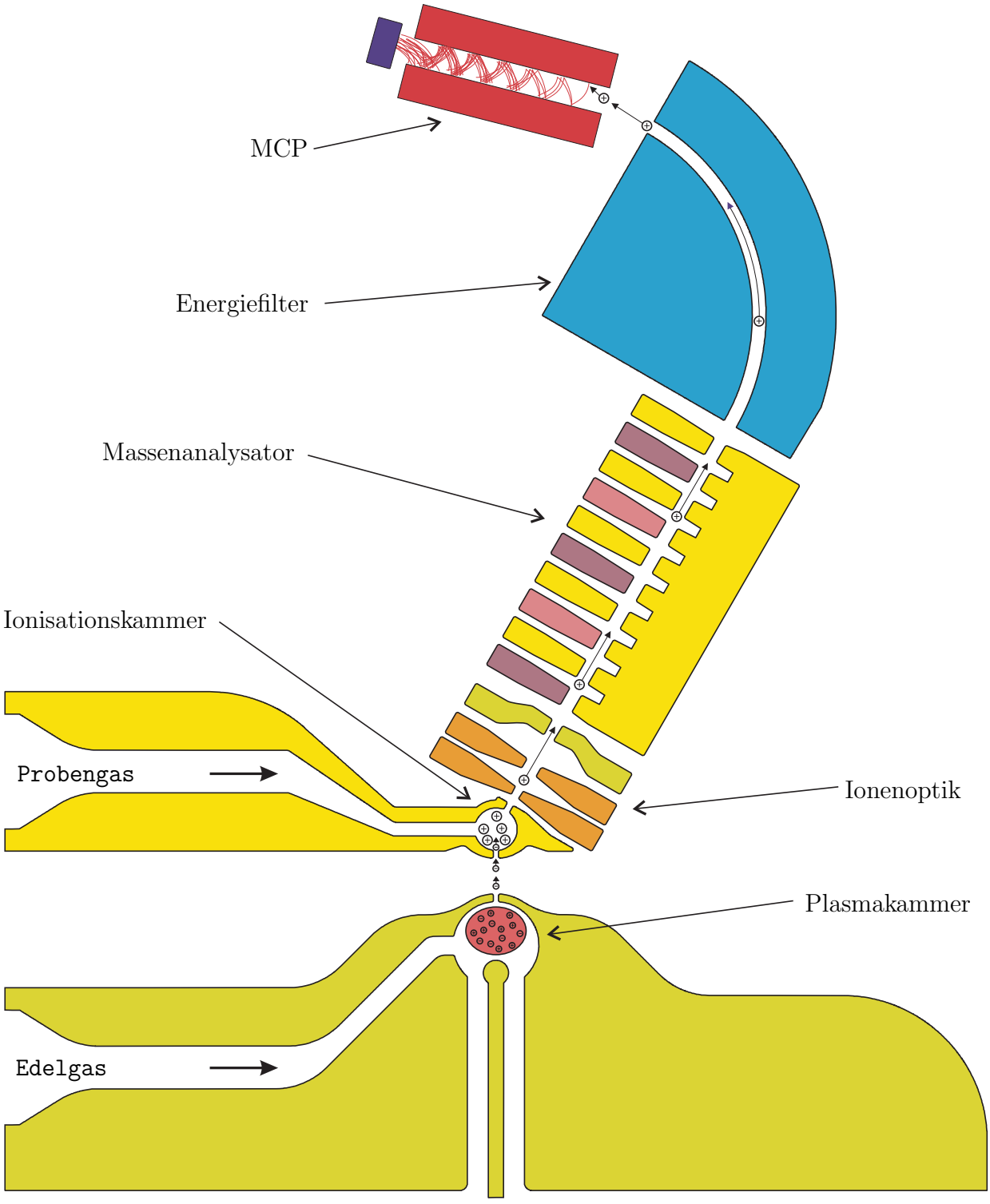
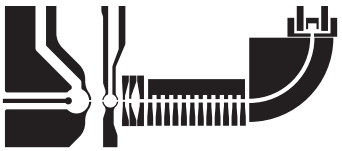
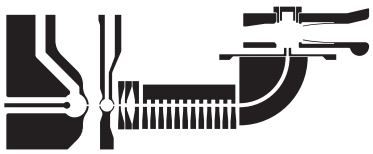
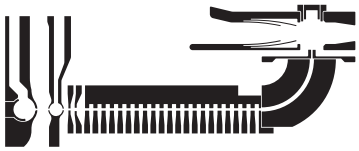


Abb. 3.15.: Schematische Darstellung des PIMMS-Chips

Tabelle 3.2.: Übersicht der verwendeten Systeme

Bezeichnung	**Merkmale**	**Layout**
V009 A	- Plasmakammer mit langer Antenne - 12 Analysator-Elektroden - Radius des Sektorfeldes 1,5 mm - Faraday-Detektor	
V009 C	- Plasmakammer mit langer Antenne - 12 Analysator-Elektroden - Radius des Sektorfeldes 1,2 mm - MCP-Detektor	
V010 C	- Plasmakammer mit breiter Antenne - 20 Analysator-Elektroden - Radius des Sektorfeldes 1,2 mm - MCP-Detektor	
V010 E2	- Plasmakammer mit breiter Antenne - Zweites Energiefilter, siehe Referenz [1] - 20 Analysator-Elektroden - Radius des Sektorfeldes 1,2 mm - MCP-Detektor	

 ISBN 978-3-86853-332-3

4. Komponentenentwicklung

Nachdem das vorherige Kapitel eine Übersicht über das gesamte System gegeben hat, widmet sich dieses Kapitel den drei in der Einleitung genannten Schwerpunkten im Detail.

4.1. Strukturdimensionierung durch Berechnung und Simulation

Zur Dimensionierung der Strukturen des PIMMS sind sowohl die Ausnutzung der Analogie zwischen Teilchenoptik und Lichtoptik als auch die numerische Simulation die wichtigsten Werkzeuge.

Die Herstellung in Mikrosystemtechnik erlaubt kein ‚Nachjustieren' einzelner Strukturen im gefertigten System. Zur experimentellen Variation einzelner Abmessungen können zwar unterschiedliche Systeme parallel auf dem gleichen Substrat hergestellt werden, jedoch ist die Anzahl der Variationen aus praktischen Gesichtspunkten begrenzt. Neben dieser Einschränkung ist der Zeit- und Kostenaufwand für einen Fertigungsdurchlauf erheblich.

Für das Systemverständnis ist die Kenntnis der Ionentrajektorien im PIMMS von großem Wert. Jedoch lassen sich am realen System die Ionentrajektorien nicht sichtbar machen. Lediglich Strommessungen an diskreten Punkten im System geben Anhaltspunkte über den Verbleib der Ionen. In der Praxis ist die Strommessung an Elektroden, die ein von den Nachbarelektroden abweichendes Potenzial besitzen, kaum möglich, da Oberflächenströme oft in der gleichen Größenordung oder sogar darüber liegen wie die zu messenden Ströme selbst.

Das Ziel ist daher die Geometrieoptimierung weitestgehend vor der eigentlichen Herstellung der Systeme durchzuführen.

Zur Auslegung der Ionenoptik eignet sich als erste Näherung die Ausnutzung der Analogie zwischen Licht- und Teilchenoptik. Ionenstrahlen, die durch elektromagnetische Felder abgelenkt werden, korrespondieren zu Lichtstrahlen, die durch optische Linsen abgelenkt werden. Das aus der Lichtoptik bekannte Berechnungsverfahren zur Auslegung von Linsensystemen durch Transfermatrizen lässt sich dadurch direkt auf die Teilchenoptik übertragen [75].

Da sich für die meisten Elektrodengeometrien keine analytische Lösung zur Feldberechnung und damit für die Berechnung der Ionentrajektorien finden lässt, wird eine numerische Simulation verwendet. Diese ist zwar aufwändiger als die direkte Berechnung der Ionentrajektorien mittels Transfermatrizen, sie ermöglicht jedoch die Simulation von Systemen, welche sich nicht durch Transfermatrizen beschreiben lassen.

Die folgenden Abschnitte beschreiben neben der Auslegung der Ionenoptik auch die Simulation des Massenanalysators. Zur Begrenzung der Komplexität der Simulation werden

einige Annahmen getroffen, deren Gültigkeit durch den Vergleich zwischen Experimenten und Simulationsergebnissen gezeigt wird.

4.1.1. Anforderungen und Annahmen zur Berechnung der Ionentrajektorien

Dimension der Strukturen Für viele Komponenten eines Massenspektrometers lassen sich die wesentlichen Merkmale der dreidimensionalen Ladungsträgertrajektorien durch die Ausnutzung von Symmetrien und des Superpositionsprinzips durch ein zweidimensionales Modell darstellen. Insbesondere beim anisotropen Trockenätzen von Silizium entstehen Strukturen, die eine Extrusion aus der Ebene sind. Diese Strukturen sollen im Folgenden als 2,5-dimensional bezeichnet werden. Oft können diese 2,5-dimensionalen Strukturen zur Vereinfachung der Simulation auf eine zweidimensionale Geometrie reduziert werden. Nur in wenigen Fällen ist eine ressourcenintensive dreidimensionale Simulation notwendig. Um jedoch alle Komponenten simulieren zu können, muss die Software sowohl zwei- als auch dreidimensionale Aufgaben unterstützen.

Strukturfreiheitsgrade Die Simulationssoftware sollte neben quaderförmigen Strukturen auch solche mit kurvenförmigen Kanten abbilden können, da dies die Herstellung in Mikrosystemtechnik erlaubt. Die bei der Herstellung von tiefen Strukturen entstehende Verrundung von Ecken muss in der Simulation ebenfalls berücksichtigt werden. Im Fall einer Simulation durch diskrete Elemente muss die Software in der Lage sein, in den interessierenden Bereichen mit feinerer Diskretisierung zu arbeiten, als in den Randbereichen der zu simulierenden Geometrie, um die verfügbaren Ressourcen gezielt zu nutzen und die Rechenzeit zu minimieren.

Quantitative Simulation Für quantitative Berechnungen des Ionenstroms ist eine große Datenbasis aus Experimenten und deren Vergleich mit Simulationen notwendig. Trotzdem sind die zu erwartenden Unsicherheiten sehr groß. Da der Aufwand für quantitative Aussagen im Vergleich zum Nutzen nicht gerechtfertigt erscheint, beschränkt sich die hier vorgestellte Simulation auf qualitative Aussagen, die in der vorliegenden Arbeit von größerem Interesse sind.

Raumladung Eine Raumladung wird in teilchenoptischen Systemen durch die Präsenz der geladenen Teilchen selbst verursacht. Der Aufwand für die Simulation steigt durch die Betrachtung der Raumladung erheblich, da die simulierten Ladungsträgertrajektorien eine Rückkopplung auf die Berechnung des elektrischen Feldes darstellen. Kann diese Rückkopplung nicht vernachlässigt werden, muss die Simulation iterativ durchgeführt werden, was eine Vervielfachung der Rechenzeit bedeutet.

Für das Mikromassenspektrometer wird daher nach [76] abgeschätzt, ob die Wirkung der Raumladung auf die Ladungsträgerstrahlen so gering ist, dass sie vernachlässigt werden kann: Angenommen wird ein Teilchenstrahl mit dem Radius R vereinfacht als laminarer,

kontinuierlicher Strahl mit einer homogenen Stromdichte

$$j(r) = \begin{cases} j_0 & \text{für } r < R \\ 0 & \text{für } r > R \end{cases} . \tag{4.1}$$

Die Perveanz dieses Strahls, d.h. die relative Zunahme des Strahldurchmessers pro Strahllänge, ist

$$K = \frac{I}{U_b^{3/2}}, \tag{4.2}$$

für Ionen, die durch die Potenzialdifferenz U_b beschleunigt wurden und den Gesamtstrom I bilden. Definiert wird die Konstante

$$K_0 = 2\sqrt{2}\,\pi\,\epsilon_0\sqrt{\frac{q}{m}}, \tag{4.3}$$

die charakteristisch für die jeweilige Teilchenart ist. Wenn $K/K_0 = 1$ erfüllt ist, verdoppelt sich der Strahlradius näherungsweise auf einer Laufstrecke von nur zwei Radien, wodurch die sogenannte Raumladungsgrenze erreicht ist. Ist jedoch

$$K/K_0 < 10^{-4}, \tag{4.4}$$

so verdoppelt sich der Radius erst nach einer Laufstrecke von mehr als hundert Radien und damit wird der Fehler durch die Raumladung vernachlässigbar [76]. Für typische Werte des Mikromassenspektrometers ($U_b = 50\,\mathrm{V}, I = 1\,\mathrm{nA}, m = 20\,\mathrm{u}$) ist $K/K_0 = 1,6 \cdot 10^{-5} < 10^{-4}$ und damit kann die Raumladung in der Simulation zwar vernachlässigt werden, jedoch ist ein Fehler durch diese Vereinfachung zu erwarten.

Zeitvariante Felder Um die Funktionsweise des Massenanalysators simulieren zu können, sollte die Software die Möglichkeit bieten zeitvariante Felder zu simulieren. Die Felder können als quasi-stationär betrachtet werden, da die Distanz d_{sep} zwischen zwei Analysatorelektroden wesentlich kleiner ist als die Vakuumwellenlänge

$$\lambda = \frac{c}{f} = \frac{3 \cdot 10^8}{1 \cdot 10^9}\,\mathrm{m} = 300\,\mathrm{mm} \gg d_{\mathrm{sep}} = 0,2\,\mathrm{mm}, \tag{4.5}$$

mit der maximal auftretenden Signalfrequenzkomponente $f = 1\,\mathrm{GHz}$ und der Lichtgeschwindigkeit c [77].

Schwerkraft / Erdmagnetfeld Sowohl die Schwerkraft als auch das Erdmagnetfeld können für die Entwicklung des PIMMS vernachlässigt werden.

Oberflächenaufladung Eine Aufladung von Oberflächen findet statt, wenn die Ladung auftreffender Ladungsträger nicht abfließen kann, zum Beispiel bei Verunreinigungen. Da Vorkommen, Art und Abmessungen der Verunreinigungen nicht vorhersehbar sind, werden

sie bei der Simulation vernachlässigt.

4.1.2. Softwarepaket

Zur numerischen Berechnung von elektrostatischen Feldern mit anschließender Trajektorienberechnung von Ladungsträgern sind mehrere Softwarepakete auf dem Markt verfügbar. Sie berechnen die elektromagnetischen Felder numerisch auf Basis der finiten Differenzen [78, 79], der Methode der Randelemente [80, 79], der Methode der finiten Integration [81] oder der Methode der finiten Elemente (FEM) [82, 83]. Für die vorliegende Arbeit wurde Comsol Multiphysics® [83] in Kombination mit Matlab® [84] gewählt, da es die in Abschnitt 4.1.1 definierten Anforderungen erfüllt und eine flexible Programmierung in der Matlab-Umgebung ermöglicht.

Comsol Multiphysics ist eine Software zur Lösung von partiellen Differentialgleichungen. Für viele Aufgabenstellungen sind durch auswählbare Physikmodi bereits diverse Gleichungen hinterlegt, wodurch sie die Anwendung vereinfachen. Da Comsol Multiphysics nicht über die Möglichkeit verfügt, Geometrievariationen iterativ zu verändern, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Matlab-Programm erstellt, durch das die gesamte Simulation gesteuert wird.

4.1.3. Ablauf der numerischen Simulation

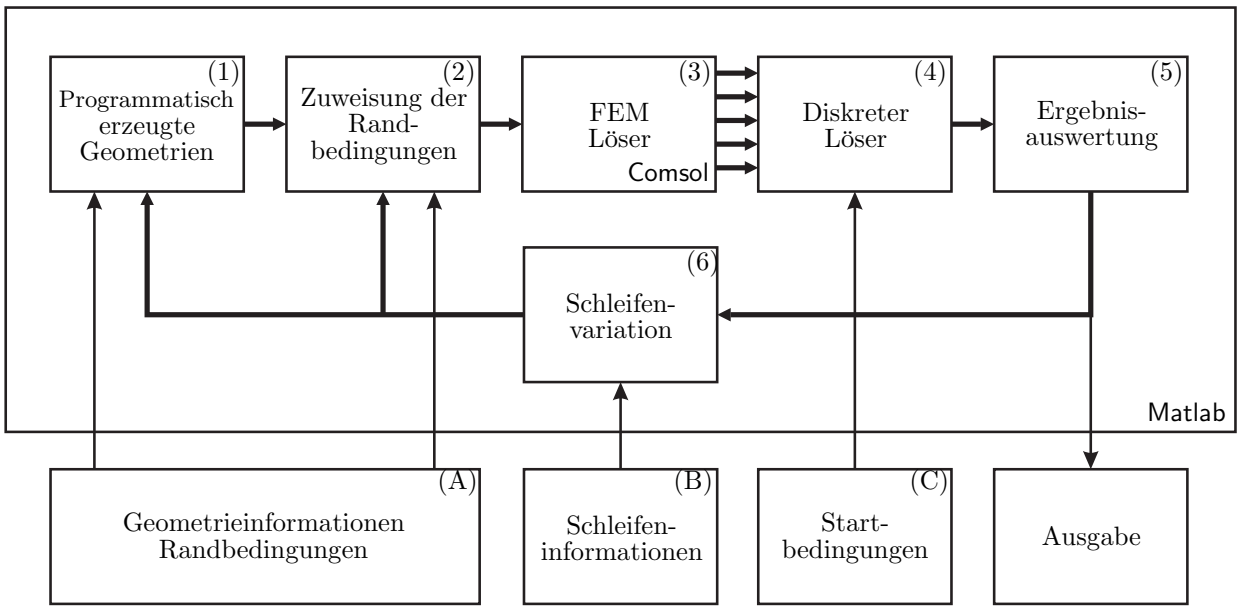


Abb. 4.1.: Schematische Darstellung des Simulationsablaufs

Abbildung 4.1 zeigt den Ablauf einer Simulation. Aus dieser Abbildung ist erkennbar, dass ein großer Teil der Simulation in der Matlab-Umgebung durchgeführt wird und nur die FEM-Berechnungen die Comsol-Funktionen nutzen. Bevor die Simulation gestartet wird, sind folgende Daten vom Benutzer festzulegen:

Geometrieinformationen (A) Das ist ein Datensatz, der die Abmessungen und Formen der zu untersuchenden Geometrie enthält. Er beschreibt die Form und die Anordnung der Elektroden vollständig. Des Weiteren wird der Bereich gekennzeichnet, für den die Berechnung durchgeführt werden soll. Geometrien können auch interaktiv erzeugt werden oder als Daten aus AutoCAD® [85] importiert werden.

Randbedingungen (A) Für die FEM-Berechnung werden die Potenziale auf den Geometrieoberflächen als Randbedingungen benötigt. Dies sind in der Regel die Spannungen, die an die Elektroden im System angelegt werden.

Schleifeninformationen (B) Diese enthalten die Variablen und deren Wertebereich, die pro Schleifendurchlauf verändert werden. Variiert werden können unter anderem die Form der Geometrie, die Spannungen an den Elektroden und die Anzahl der funktionalen Elektroden.

Startbedingungen (C) Für die diskrete Simulation werden die Startbedingungen der Ladungsträger vorgegeben. Dies sind insbesondere Startzeit, Startposition, Startgeschwindigkeit, Ladung und relative Atommasse.

Ein Schleifendurchlauf startet mit der Konvertierung der Geometrieinformationen und der Schleifeninformationen in das Format der FEM-Funktionen (1). Anschließend werden die Randbedingungen den Geometrieoberflächen zugewiesen (2). Im nächsten Schritt erfolgt die Berechnung der elektrischen Felder durch den FEM-Löser. Die Rechenzeit wird dadurch minimiert, dass die Periodizität im Fall von zeitvarianten Randbedingungen ausgenutzt wird (3). Anschließend werden die berechneten Felder im diskreten Löser unter Ausnutzung von Symmetrien zur Berechnung der Ladungsträgertrajektorien verwendet (4). Das Ergebnis wird anhand von Gütekriterien, wie zum Beispiel Ladungsträgertransmission oder Strahlaufweitung, ausgewertet und ausgegeben (5). Basierend auf den Schleifeninformationen erfolgen weitere Schleifendurchläufe mit veränderten Geometrien oder veränderten Randbedingungen (6).

4.1.4. Grundlagen zur Simulation von Ladungsträgertrajektorien

Die für das Mikromassenspektrometer zu betrachtenden Felder sind nach den in Abschnitt 4.1.1 beschriebenen Anforderungen als quasistatisch zu betrachten. Die numerische Berechnung von elektrostatischen Feldern beruht auf den Maxwellgleichungen [77], die für den quasistatischen Fall in differentieller Form

$$\mathrm{div}\vec{B} = 0, \quad \mathrm{rot}\vec{H} = 0, \tag{4.6}$$

$$\mathrm{div}\vec{D} = \rho, \quad \mathrm{rot}\vec{E} = 0, \tag{4.7}$$

lauten, mit der elektrischen Feldstärke $\vec{E}$, der elektrischen Flussdichte $\vec{D}$, der magnetischen Feldstärke $\vec{H}$, der magnetischen Flussdichte $\vec{B}$ und der Raumladung ρ. Zur vollständigen

Beschreibung der Maxwellgleichungen in der differentiellen Form gehört das Übergangsverhalten von vektoriellen Größen an Grenzflächen zweier Medien

$$\vec{n}_{12} \times (\vec{E}_2 - \vec{E}_1) = 0, \tag{4.8}$$
$$\vec{n}_{12} \cdot (\vec{D}_2 - \vec{D}_1) = \sigma, \tag{4.9}$$
$$\vec{n}_{12} \times (\vec{H}_2 - \vec{H}_1) = \vec{S}_F, \tag{4.10}$$
$$\vec{n}_{12} \cdot (\vec{B}_2 - \vec{B}_1) = 0, \tag{4.11}$$

mit dem Flächennormalen-Einheitsvektor $\vec{n}_{12}$, der vom Gebiet 1 in Gebiet 2 zeigt, der Flächenladungsdichte σ und die in der Grenzfläche fließenden Flächenstromdichte $\vec{S}_F$. Da externe Magnetfelder nicht betrachtet werden, verschwinden sämtliche Magnetfelder $\vec{H} = \vec{B} = 0$.

Für die Berechnung im Vakuum, als isotropes, homogenes Medium, gilt ferner

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E}, \tag{4.12}$$

mit der elektrischen Feldkonstante $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \frac{\mathrm{F}}{\mathrm{m}}$. Durch die Rotationsfreiheit des Feldes ist der Zusammenhang zwischen der vektoriellen Feldstärke $\vec{E}$ und dem skalaren Potenzial Φ

$$\vec{E} = -\mathrm{grad}\,\Phi. \tag{4.13}$$

Aus (4.7), (4.12) und (4.13) wird die Poissonsche Differenzialgleichung

$$\Delta\Phi = -\frac{\rho}{\epsilon_0} \tag{4.14}$$

abgeleitet, die das quasistatische elektrische Feld beschreibt. Wird die Raumladung vernachlässigt, reduziert sich (4.14) zu der Laplaceschen Differentialgleichung

$$\Delta\Phi = 0. \tag{4.15}$$

Werden die Elektroden als ideale Leiter angenommen, vereinfachen sich die Randbedinungen (4.8) und (4.9) zu

$$\vec{n}_{12} \times (\vec{E}_2) = 0, \tag{4.16}$$
$$\vec{n}_{12} \cdot (\vec{D}_2) = 0. \tag{4.17}$$

Da die analytische Berechnung von elektrischen Feldern durch Randbedingungen mit beliebiger Geometrie kaum möglich ist [86], wird eine numerische Simulation eingesetzt, um das Potenzial $\Phi(t, \vec{x})$ und damit die elektrische Feldstärke $\vec{E}(t, \vec{x})$ zu bestimmen. Dazu eignet sich besonders die Finite-Elemente-Methode (FEM), um die Potenzialverteilung in einem Gebiet, das durch die gegebene Geometrie umrandet ist, näherungsweise zu ermitteln. Dazu wird das zu untersuchende Gebiet in endlich viele Teilgebiete diskretisiert und für jedes dieser Gebiete eine Funktion ermittelt, die eine Bewertungsgröße minimiert. Die Form der Teilgebiete ist beliebig, jedoch werden häufig Tetraeder für dreidimensionale Be-

 ISBN 978-3-86853-332-3

rechnungen und Dreiecke für zweidimensionale Berechnungen verwendet. Für die detaillierte Beschreibung der FEM-Simulation sei auf [87] verwiesen.

In dieser Arbeit werden Dreieckselemente, wie in Abbildung 4.17 gezeigt, für die zweidimensionale FEM-Simulation eingesetzt. Als Ansatzfunktion für jedes Element wird ein Polynom zweiten Grades nach Euler-Lagrange verwendet.

Die Berechnung der Ladungsträgertrajektorien erfolgt durch numerische Integration der Bewegungsgleichung der Ionen im elektrischen Feld. Wird das Magnetfeld vernachlässigt, lautet die Bewegungsgleichung eines geladenen Teilchens im Vakuum:

$$m\,\ddot{\vec{x}}(t) = q\,\vec{E}(t,\vec{x}), \tag{4.18}$$

mit der Ionenmasse m, der Ionenladung q und dem zeitabhängigen Positionsvektor $\vec{x}(t)$ mit n Komponenten. n entspricht hierbei der Dimension, in der die Trajektoriensimulation durchgeführt wird. Da die elektrische Feldstärke $\vec{E}(t,\vec{x})$ nicht analytisch bestimmt werden kann, muss die Differenzialgleichung (4.18) iterativ gelöst werden. Ein besonders schnelles Verfahren ist das Eulersche Polygonzugverfahren, das für Anfangswertaufgaben mit einem System von Differenzialgleichungen (DGL) 1. Ordnung geeignet ist [88, 89]. Jeder Iterationsschritt i der Schrittweite h wird bei diesem Verfahren für eine DGL $y' = f(x,y)$ durch

$$y(x_{i+1}) = y_i + \int_{x_i}^{x_i+h} f(x,y(x))\,dx \approx y_i + h\,f(x_i,y_i) = y_{i+1} \tag{4.19}$$

angenähert. Für die Anwendung auf Gleichung (4.18) wird diese als Gleichungssystem 1. Ordnung mit der Substitution $\dot{\vec{x}}(t) = \vec{v}(t)$ ausgedrückt:

$$\begin{aligned} \dot{\vec{v}}(t) &= \frac{q}{m}\,\vec{E}(t,\vec{x}), \\ \dot{\vec{x}}(t) &= \vec{v}(t). \end{aligned} \tag{4.20}$$

Die Iterationsschritte nach Gleichung (4.19) lauten mit der Schrittweite T_s

$$\begin{aligned} \vec{v}_{i+1} &= \vec{v}_i + T_s\,\frac{q}{m}\,\vec{E}_i, \\ \vec{x}_{i+1} &= \vec{x}_i + T_s\,\vec{v}_i + T_s^2\,\frac{q}{m}\,\vec{E}_i. \end{aligned} \tag{4.21}$$

Das Gleichungssystem (4.21) wird direkt in Matlab implementiert, um die gesuchten Ionentrajektorien iterativ zu integrieren. Die Schrittweite T_s wird für starke elektrische Felder abhängig von deren Betrag gewählt, um einerseits die Genauigkeit in Bereichen starker Felder zu erhöhen und andererseits die Simulationsdauer zu minimieren:

$$T_s = \min\left(T_s^{\max}, \frac{K_T}{|\vec{E}(t,\vec{x})|}\right). \tag{4.22}$$

Die maximale Schrittweite $T_s^{\max}$ und der Proportionalitätsfaktor K_T werden für die Simulation so eingestellt, dass die räumlichen Stützpunkte der Ionentrajektorien in der Größenordnung der Gitterweite des FEM-Gitters liegen. Dadurch wird erreicht, dass die Fehler der Trajektorienberechnung zusammen mit den Fehlern durch die FEM-Berechnung von der Gitterweite abhängig sind. In einer Voruntersuchung zu jeder Simulation wird die Gitterweite so weit reduziert, bis die berechneten Trajektorien gegen eine konstante Trajektorie konvergieren. Durch dieses Verfahren erfolgt die Abwägung zwischen Fehlerminimierung und Simulationsdauer.

4.1.5. Die Ionenoptiken (zeitinvariante Felder)

Für die Massentrennung ist ein monochromatischer Ionenstrahl erforderlich, der den Massenanalysator mittig durchläuft. Zur Bildung dieses Strahls werden Ionen aus der Ionisationskammer extrahiert, auf eine konstante kinetische Energie E_{Ion}^{kin} beschleunigt und fokussiert. Nach der Massentrennung ist eine Prüfung von E_{Ion}^{kin} durch ein Energiefilter notwendig, da Ionen mit einer abweichenden kinetischen Energie das Massenspektrum verfälschen. Die im Folgenden entwickelte Ionenoptik wird in allen Systemvariationen eingesetzt, siehe Tabelle 3.2 auf Seite 30.

4.1.5.1. Ionenoptik vor dem Massenanalysator

Die Bildung, Steuerung und Filterung des Ionenstrahls erfolgt durch die sogenannte Ionenoptik, die im vorliegenden Fall aus elektrostatischen Linsen besteht. Begriffe, wie zum Beispiel „Linse“, „optische Achse“ und „Strahl“ werden wegen der Analogie zur Optik verwendet, da elektrostatische Felder auf geladene Teilchen ähnlich wirken wie optische Linsen auf einen Lichtstrahl. Auch die mathematische Beschreibung optischer Systeme kann auf Teilchenoptiken angewendet werden [76, 90].

Aus der Optik ist bekannt, dass eingehender Strahl $\vec{s}_1$ durch die Transfermatrix $\boldsymbol{M}$ einer Linse in den ausgehenden Strahl $\vec{s}_2$ abgebildet wird:

$$\vec{s}_2 = \boldsymbol{M}\,\vec{s}_1 = \begin{pmatrix} s_2 \\ s_2' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{11} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s_1 \\ s_1' \end{pmatrix}, \tag{4.23}$$

wobei s der Abstand zur optischen Achse und s' die Steigung des Strahls im Bezug zur optischen Achse ist. Diese Wahl der Modellierung eines Strahls ermöglicht den Strahltransport durch mehrere optische Elemente mittels Multiplikation der entsprechenden Transfermatrizen zu berechnen. Das einfachste optische Element ist der feldfreie Raum der Länge L, der durch die Transfermatrix

$$\boldsymbol{M}_F = \begin{pmatrix} 1 & L \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{4.24}$$

beschrieben wird. Eine dünne Linse mit der Brennweite f wird durch

$$\boldsymbol{M}_L = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{1}{f} & 1 \end{pmatrix} \tag{4.25}$$

modelliert, wobei die sich sowohl $\vec{s}_1$ als auch $\vec{s}_2$ auf der optischen Achse an der Position der Hauptebene H_L der Linse befinden. Die Abbildung des einfallenden Strahls $\vec{s}_1$, ausgehend

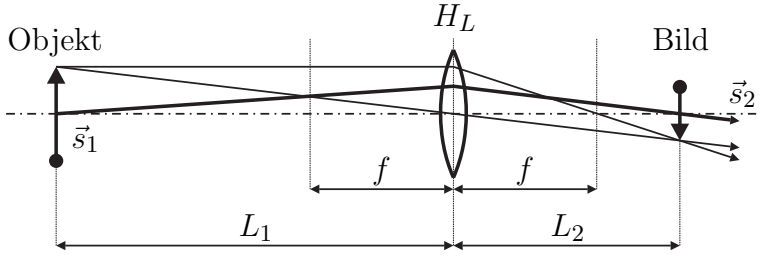


Abb. 4.2.: Modell einer dünnen Linse

von einem realen Objekt, durch die Linse auf einen Strahl $\vec{s}_2$ durch den Bildpunkt, wie in Abbildung 4.2 skizziert, erfolgt folgendermaßen: Zunächst wird der Punkt s_1 durch $\boldsymbol{M}_{F1}$ auf die Hauptebene H_L der Linse transformiert, anschließend erfolgt die Transformation mittels $\boldsymbol{M}_L$, und danach wird $\vec{s}_2$ durch die Transformation $\boldsymbol{M}_{F2}$ berechnet. Die gesamte Transformation lautet

$$\vec{s}_2 = \boldsymbol{M}_{F2}\,\boldsymbol{M}_L\,\boldsymbol{M}_{F1}\,\vec{s}_1 = \begin{pmatrix} 1 & L_2 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{1}{f} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & L_1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s_1 \\ s_1' \end{pmatrix}. \tag{4.26}$$

Auch für elektrostatische Linsen, wie zum Beispiel Rohrlinsen, Einzellinsen und Quadrupollinsen, lassen sich Transfermatrizen aufstellen und wie oben skizziert auf Ladungsträgerstrahlen anwenden [91].

Zunächst wird die Ionenoptik betrachtet, die die Ionen aus der Ionisationskammer extrahiert und in den Massenanalysator fokussiert. Die Ausführung der optischen Elemente wird im Wesentlichen durch die Herstellung in Mikrosystemtechnik auf rechteckförmige Blenden beschränkt. Angenommen wird die Ionisation in der Ionisationskammer, mit dem Potenzial Φ_{IK}, unter Vernachlässigung der kinetischen Startenergie. Nach dem Energieerhaltungssatz besitzen Ionen, die in den Massenanalysator mit dem Potenzial Φ_{MA} eintreten, eine kinetische Energie

$$E_{\mathrm{Ion}}^{kin} = q(\Phi_{\mathrm{IK}} - \Phi_{\mathrm{MA}}), \tag{4.27}$$

mit der Ionenladung q unabhängig davon, welche Potenziale sie auf dem Weg dorthin durchlaufen haben.

Für die Extraktion der Ionen aus der Ionisationskammer ist ein leichtes Potenzialgefälle innerhalb und ein starkes Potenzialgefälle direkt außerhalb der Kammer erforderlich, das durch das Potenzial Φ_{Ex} der Extraktionsblende erzeugt wird. Bei dieser Extraktion nehmen die Ionen zu viel kinetische Energie auf und müssen vorm Eintritt in den Massenanalysator wieder gebremst werden. Eine einfache Anhebung des Potenzials ist hier nicht ausreichend, da damit keine Fokussierung des Ionenstrahls erreicht werden kann. Mit Hilfe einer zusätzlichen Fokusblende mit dem Potenzial Φ_{Fo} ist dies jedoch möglich. Anhand der vorangegangenen Überlegungen ergibt sich die minimale Ionenoptik, bestehend aus dem Auslass der Ionisationskammer, der Extraktionsblende, der Fokusblende und dem Einlass des Massenanalysators.

Werden die Blenden zunächst als rotationssymmetrisch um die optische Achse betrachtet, können Transfermatrizen sowohl für die einzelnen Blenden als auch für die, als homogen angenommenen, elektrischen Felder zwischen den Blenden aufgestellt werden [75]. Die Transfermatrix, für ein homogenes elektrisches Feld zwischen zwei Blenden mit dem Abstand L und den Potenzialen Φ_1 und Φ_2, lautet

$$\boldsymbol{M}_E = \begin{pmatrix} 1 & \frac{2\,L}{\sqrt{\Phi_2/\Phi_1+1}} \\ 0 & \sqrt{\Phi_1/\Phi_2} \end{pmatrix}. \tag{4.28}$$

Eine Blende mit dem Potenzial Φ_B wird beschrieben durch

$$\boldsymbol{M}_L = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{1}{f} & 1 \end{pmatrix}, \tag{4.29}$$

$$f = \frac{4\,\Phi_B}{E_2 - E_1}, \tag{4.30}$$

mit der elektrischen Feldstärke E_1 auf der Seite des einfallenden Strahls, beziehungsweise E_2 auf der anderen Seite. Damit die elektrischen Felder zwischen den Blenden näherungsweise als homogen angenommen werden können, müssen die Durchmesser wesentlich kleiner sein als die Abstände zwischen den Blenden.

Für die Ionenoptik des Mikromassenspektrometers wird die Ionisationskammer als Punktstrahler mit dem Potenzial Φ_{Ik} angenommen. Die Transfermatrix der gesamten Optik $\boldsymbol{M}_{\mathrm{IO}} = \boldsymbol{M}_{L3}\,\boldsymbol{M}_{E2}\,\boldsymbol{M}_{L2}\,\boldsymbol{M}_{E1}\,\boldsymbol{M}_{L1}$ ist damit

$$\boldsymbol{M}_{\mathrm{IO}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{1}{f_3} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & \frac{2\,L_3}{\sqrt{\Phi_3/\Phi_2+1}} \\ 0 & \sqrt{\Phi_2/\Phi_3} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{1}{f_2} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & \frac{2\,L_2}{\sqrt{\Phi_2/\Phi_1+1}} \\ 0 & \sqrt{\Phi_1/\Phi_2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{1}{f_1} & 1 \end{pmatrix},$$

wobei die Brennpunkte der einzelnen Linsen durch

$$-\frac{1}{f_1} = \frac{1}{4\,L_1} - \frac{1}{4\,L_2}\left(\frac{\Phi_2}{\Phi_1} - 1\right), \tag{4.31}$$

$$-\frac{1}{f_2} = \frac{1}{4\,L_2}\left(1 - \frac{\Phi_1}{\Phi_2}\right) - \frac{1}{4\,L_3}\left(\frac{\Phi_3}{\Phi_2} - 1\right), \tag{4.32}$$

$$-\frac{1}{f_3} = \frac{1}{4\,L_3}\left(1 - \frac{\Phi_2}{\Phi_3}\right), \tag{4.33}$$

$$\tag{4.34}$$

gegeben sind. Tabelle 4.1 zeigt die Zahlenwerte, die für die Berechnung der Optik verwendet werden. Der Strahl $\vec{s}_{\mathrm{MA}}$ im Massenanalysator wird damit aus der Transformation des emittierten Strahls $\vec{s}_{\mathrm{IK}}$ berechnet:

$$\vec{s}_{\mathrm{MA}} = \begin{pmatrix} s_{\mathrm{MA}} \\ s'_{\mathrm{MA}} \end{pmatrix} = \boldsymbol{M}_{\mathrm{IO}}\,\vec{s}_{\mathrm{IK}}. \tag{4.35}$$

 ISBN 978-3-86853-332-3

Tabelle 4.1.: Zahlenwerte für die Berechnung der Ionenoptik

L_1	$150\,\mu m$	Abstand zwischen Ionisationskammer und Extraktionsblende
L_2	$150\,\mu m$	Abstand zwischen Extraktions- und Fokusblende
L_3	$250\,\mu m$	Abstand zwischen Fokusblende und Einlass des Massenanalysators
Φ_1	$-25\,V - \Phi_{IK}$	Extraktionspotenzial relativ zu Φ_{IK}
Φ_2	$\Phi_{Fo} - \Phi_{IK}$	Fokuspotenzial relativ zu Φ_{IK}
Φ_3	$50\,V - \Phi_{IK}$	Potenzial des Massenanalysators relativ zu Φ_{IK}

Für einen parallelen Ionenstrahl im Massenanalysator muss

$$s'_{MA}(\Phi_{Fo}) \stackrel{!}{=} 0 \tag{4.36}$$

gelten. In Abhängigkeit von Φ_{Fo} lassen sich drei Lösungen von Gleichung (4.36) bestimmen, die jeweils zu unterschiedlichen Strahlaufweitungen $\chi = s_{MA}/s'_{IK}$ führen:

	Φ_{Fo}	Strahlaufweitung χ
Φ_{Fo1}	75,54 V	393
Φ_{Fo2}	-138,7 V	684
Φ_{Fo3}	-1322,1 V	50

Die geringste Strahlaufweitung ergibt sich für Φ_{Fo3}, jedoch können bei der am System anzulegenden Spannung Durchbrüche nicht ausgeschlossen werden. Die Wahl für die folgenden Betrachtungen beschränkt sich daher auf Φ_{Fo1}. Abbildung 4.3 zeigt die mittels Transfermatrizen berechneten Ionentrajektorien sowie die Hauptebenen H_{Fo}, H_{Ex}, H_{MA} der elektrostatischen Linsen. Strahlen, die von dem Punktstrahler im Ursprung ausgehen, werden durch die drei Linsen parallelisiert, wobei sie die typische kinetische Energie $E^{kin}_{Ion} = 50\,eV$ für die Massentrennung aufnehmen. Die Strahlaufweitung χ ist dabei unvermeidlich.

Für die Aufnahme von Massenspektren bei verschiedenen Ionenenergien muss das Potenzial der Fokuselektrode nachgeführt werden. Um diese Abhängigkeit zu bestimmen, wird E^{kin}_{Ion} in Gleichung (4.27) variiert und anschließend die Nullstellensuche nach Gleichung (4.36) durchgeführt, wobei die Auswirkung auf Φ_{Fo} und χ untersucht wird. Das Potenzial der Fokusblende Φ_{Fo} in Abbildung 4.4(a) zeigt einen stetigen Verlauf ab 11 eV, in dem Φ_{Fo} der gewünschten Energie E^{kin}_{Ion} nachgeführt werden kann. Für niedrigere E^{kin}_{Ion} ist diese Ionenoptik nicht geeignet, da sich bei zwei Ionenenergien ($0,75\,eV$ und $10,25\,eV$) die Forderung (4.36) nicht erfüllen lässt.

Um die unter den oben genannten Annahmen durchgeführte Berechnung experimentell zu überprüfen, wird für mehrere Ionenenergien die optimale Fokusspannung bestimmt. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.4(a) überlagert. Der Vergleich zeigt zwischen den gemessenen und den berechneten Werten mit einer Abweichung von weniger als 4 % eine gute Übereinstimmung. Auch die berechnete Unstetigkeit bei $E^{kin}_{Ion} = 10,25\,eV$ wird durch die Messergebnisse bestätigt. Messungen für $E^{kin}_{Ion} < 9\,eV$ sind auf Grund der niedrigen Signalintensität nicht möglich. Die berechnete Strahlaufweitung χ, die in Abbildung 4.4(b) gezeigt ist, weist auf eine verringerte Ionentransmission bei kleinen E^{kin}_{Ion} hin. Für den praktischen

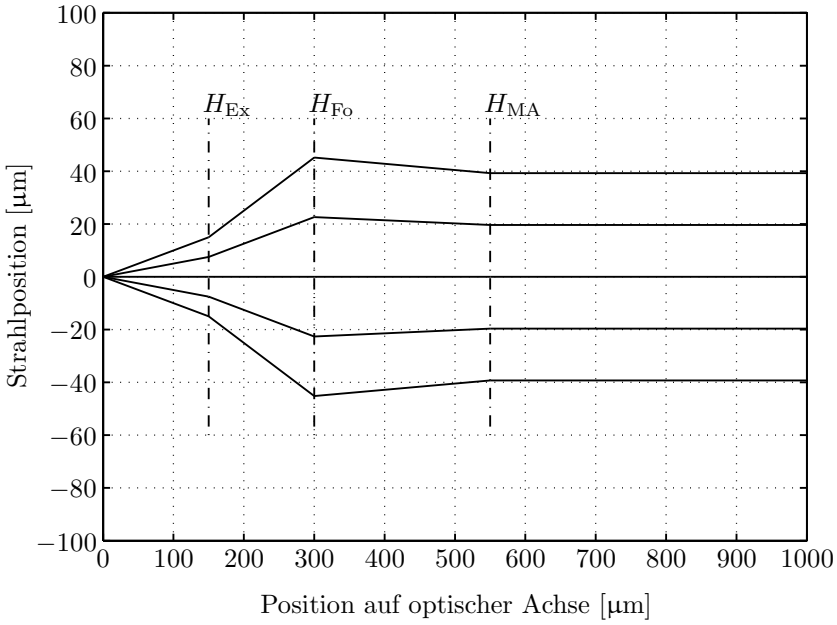


Abb. 4.3.: Transfermatrizenoptimierung

Betrieb des PIMMS ist eine möglichst kleine und von E_{Ion}^{kin} unabhängige Strahlaufweitung notwendig, was für $E_{\mathrm{Ion}}^{kin} > 25\,\mathrm{eV}$ der Fall ist.

Die vorangegangen Untersuchungen zeigen, dass der Aufbau einer Ionenoptik, bestehend aus drei Blenden, zur Fokussierung des Ionenstrahls in den Massenanalysator prinzipiell möglich ist. Bisher wurde für die Blenden allerdings die Rotationssymmetrie und die Homogenität der elektrischen Felder zwischen diesen angenommen. Beide Annahmen sind für das vorliegende System nur bedingt gültig, da die Blenden durch die Herstellung in Mikrosystemtechnik eine rechteckige Öffnung aufweisen und der Abstand der Blenden im Vergleich zu ihrer Weite so klein ist, dass die elektrischen Felder nicht ideal homogen sind. Des Weiteren sind in der Betrachtung durch Transfermatrizen keine Informationen zur Dicke der Blenden und deren Öffnungsweite enthalten. Deshalb wird die endgültige Konfiguration der Ionenoptik zwischen der Ionisationskammer und dem Massenanalysator mittels einer numerischen Trajektoriensimulation ermittelt.

Unter Berücksichtigung der in Abschnitt 3.2 genannten Einschränkungen durch die Herstellung in Mikrosystemtechnik bleiben für das Design der Ionenoptik zwölf Freiheitsgrade, die in Tabelle 4.2 aufgelistet sind. Durch eine zweidimensionale numerische Simulation wird der Einfluss der Freiheitsgrade auf die Fokussierungseigenschaften untersucht. Exemplarisch werden die Veränderung der Blendenweite der Fokuselektroden und die Variation der Position der Extraktionselektroden dargestellt, wobei jeweils die übrigen Parameter konstant gehalten werden. Bewertet wird die Transmission Γ_{IO} der Ionenoptik, das heißt der Anteil aller Ionen, die den Massenanalysator geradlinig passieren. Abbildung 4.5(a) zeigt die Transmission in Abhängigkeit zur Blendenweite w_{Fo} der Fokuselektroden, wobei das Maximum bei $w_{\mathrm{Fo}} = 100\,\mu\mathrm{m}$ für das Design ausgewählt wird. Abbildung 4.5(b) zeigt die Transmission in Abhängigkeit von der Position der Extraktionselektroden x_{Ex} auf der optischen Achse. Hier wird das Maximum bei $x_{\mathrm{Ex}} = 275\,\mu\mathrm{m}$ ausgewählt. Alle weiteren Parameter

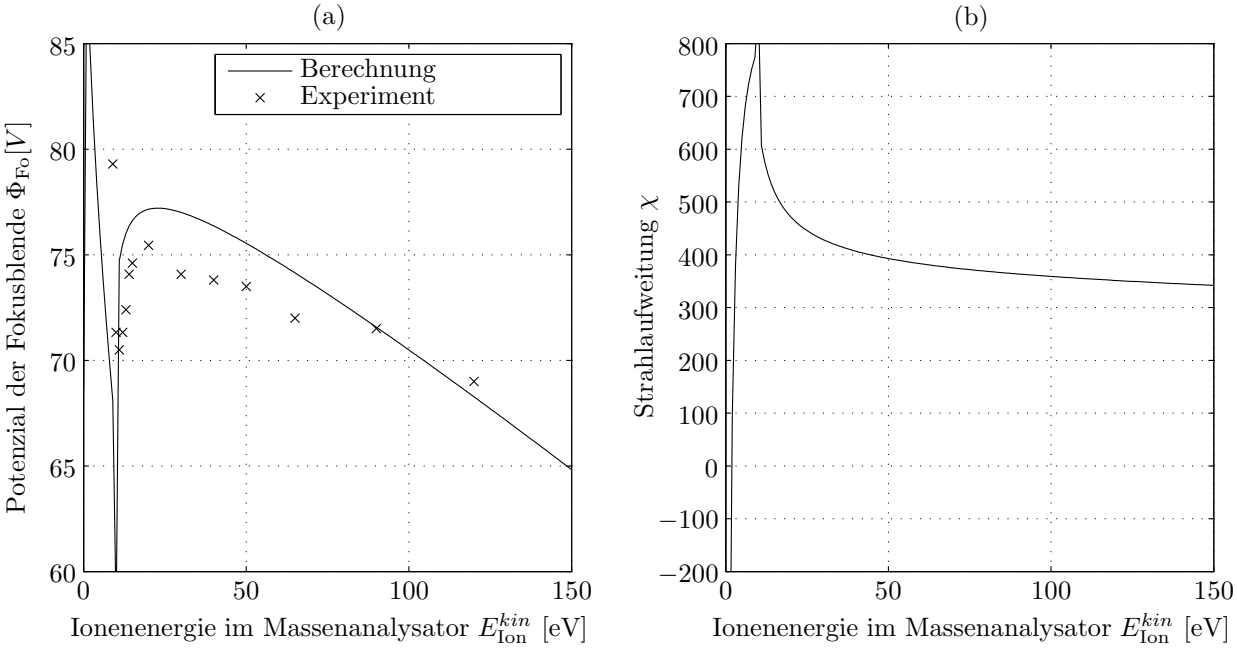


Abb. 4.4.: Auswirkung von unterschiedlichen Ionenenergien

Element	**Designfreiheitsgrade**
Auslass Ionisationskammer	**2**: Blendenweite w_{IK}, Wandstärke d_{IK}
Extraktionselektrodenpaar	**4**: Position auf der optischen Achse x_{Ex}, Blendenweite w_{Ex}, Elektrodenstärke d_{Ex}, Potenzial Φ_{Ex}
Fokuselektrodenpaar	**4**: Position auf der optischen Achse x_{Fo}, Blendenweite w_{Fo}, Elektrodenstärke d_{Fo}, Potenzial Φ_{Fo}
Einlass Massenanalysator	**1**: Blendenweite w_{MA}
Gesamtbreite Ionenoptik	**1**
Summe	**12**

Tabelle 4.2.: Freiheitsgrade des Designs des Ionenfokus

werden auf die gleiche Weise optimiert, wobei für Parameter, die abhängig voneinander sind, mehrere Iterationen durchgeführt werden. Die auf diese Weise dimensionierte Ionenoptik ist in Abbildung 4.6 gezeigt. Abbildung 4.7 zeigt die Simulation der Ionentrajektorien für die optimierte Ionenoptik. Die dritte Dimension zeigt die Potenzialverteilung in den Blenden und Zwischenräumen. Diese Potenzialverteilung zeigt Abbildung 4.8 in Form einer Schnittdarstellung, einmal auf der optischen Achse und einmal mit 100 µm Versatz dazu. Die kinetische Energie der Ionen, die bei dem Potenzial $\Phi_{\mathrm{IK}} = 100\,\mathrm{V}$ null ist, lässt sich aus diesen Graphen für jede Position in der Ionenoptik ablesen: $E^{kin}_{\mathrm{Ion}}(x) = \Phi_{\mathrm{IK}} - \Phi(x)$.

4.1.5.2. Ionenoptik hinter dem Massenanalysator

Da die Ionen im realen Fall eine thermische Startenergie besitzen und deren Nachbeschleunigung im Massenanalysator nicht ausgeschlossen werden kann, siehe Abschnitt 4.1.6, wird ein

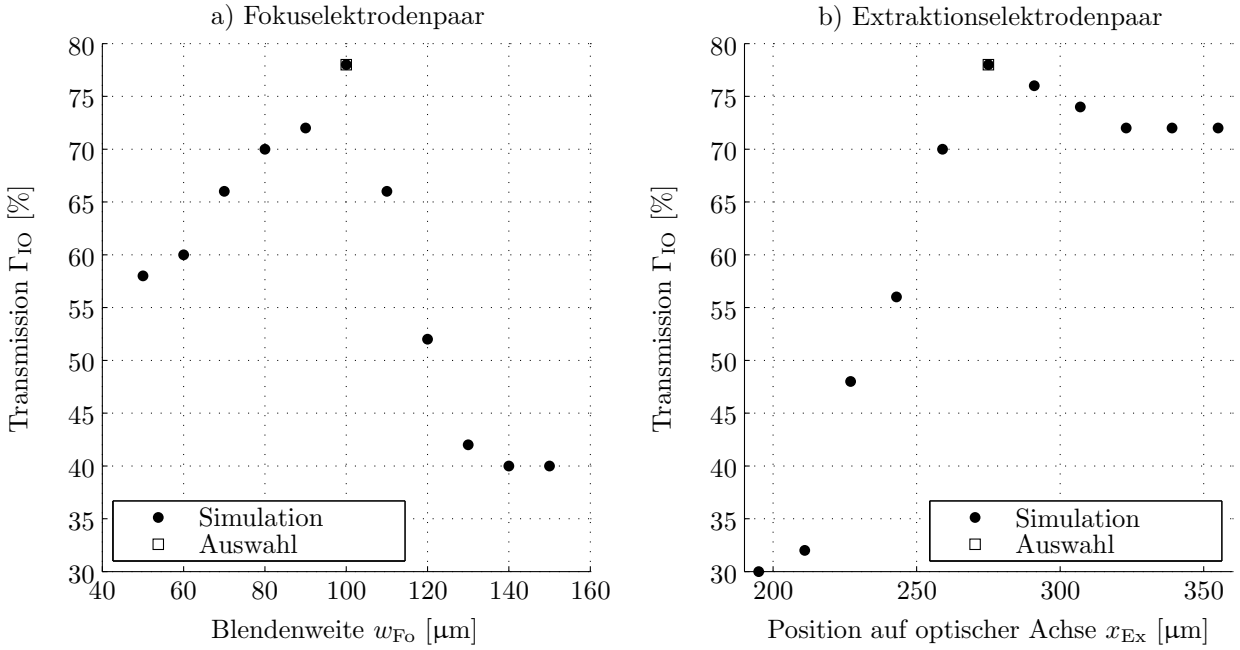


Abb. 4.5.: Optimierung einzelner Parameter der Ionenoptik

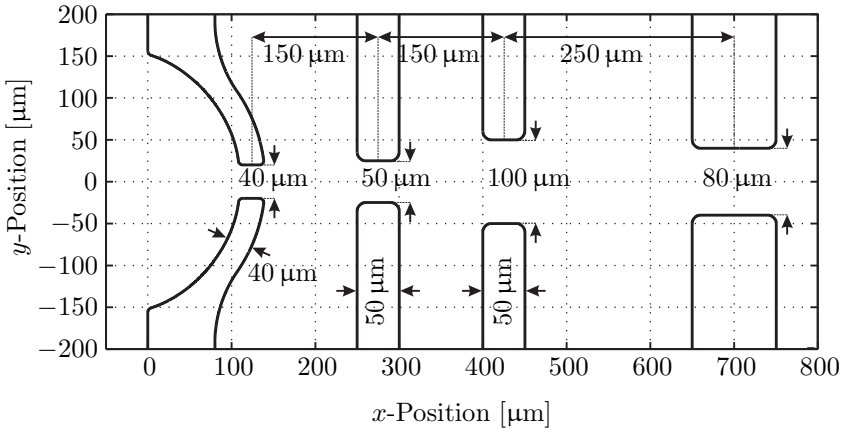


Abb. 4.6.: Dimensionierte Ionenoptik

Energiefilter notwendig, das dem Massenanalysator nachgeschaltet ist. Dieses Filter besteht aus einem elektrostatischen Sektorfeld, wie es auch in herkömmlichen Massenspektrometern zum Einsatz kommt. Da ein Sektorfeld in Analgoie zur Optik einen strahlbrechenden Charakter hat, wird es oft auch als zylindrischer Kondensator bezeichnet, siehe Abbildung 4.9. Das elektrische Feld E_S in Abhängigkeit vom Radius r innerhalb des Sektors ohne Betrachtung der Randfelder ist

$$E_S(r) = \frac{U_S}{\ln(\frac{r_a}{r_e})} \frac{1}{r}, \tag{4.37}$$

mit dem äußeren Radius r_a, dem inneren Radius r_i und der zwischen den Sektorhälften angelegten Spannung U_S [77]. Ausgedrückt mit der Kanalweite w des Sektors und dem

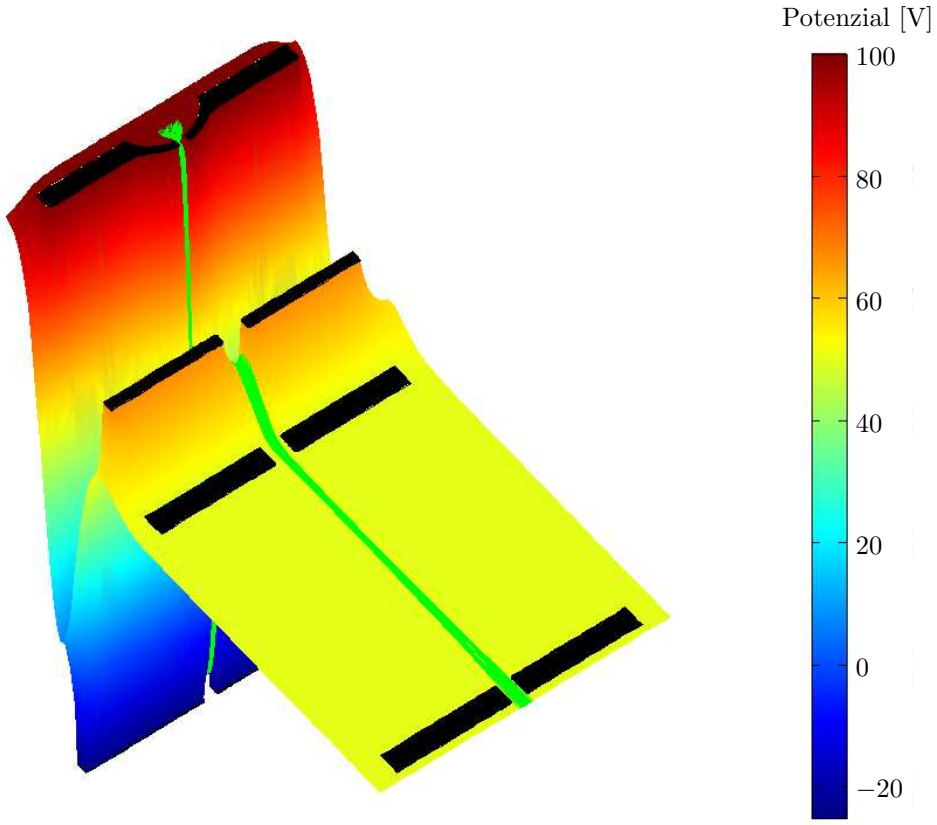


Abb. 4.7.: Darstellung der simulierten Ionentrajektorien in der 3D-Potenzialdarstellung

Bahnradius r_e ergibt sich:

$$E_{\mathrm{S}}(r) = \frac{U_{\mathrm{S}}}{\ln(\frac{2\,r_e+w}{2\,r_e-w})}\,\frac{1}{r}. \tag{4.38}$$

Ladungsträger mit der Geschwindigkeit v und der Masse m können das Energiefilter passieren, wenn sich die Zentrifugalkraft F_{z} und die Kraft durch das elektrische Feld F_{E} aufheben:

$$F_{\mathrm{z}} = \frac{m\,v^2}{r_e} \stackrel{!}{=} q\,E_{\mathrm{S}}(r_e) = F_{\mathrm{E}}. \tag{4.39}$$

Das entspricht einer kinetischen Energie von $E^{kin}_{\mathrm{Ion}} = {}^{m}/_{2}\,v^2$, woraus sich die optimale Durchlassenergie

$$E^{kin}_{\mathrm{S_{opt}}}(U_{\mathrm{S}}) = \frac{q\,U_{\mathrm{S}}}{2\,\ln(\frac{2\,r_e+w}{2\,r_e-w})} \tag{4.40}$$

ergibt, siehe Abbildung 4.11. Werden Ionenstrahlen anstatt einzelner Ladungsträger betrachtet, lassen sich diese durch die oben verwendete Strahldefinition $\vec{s}$ mit der Erweiterung

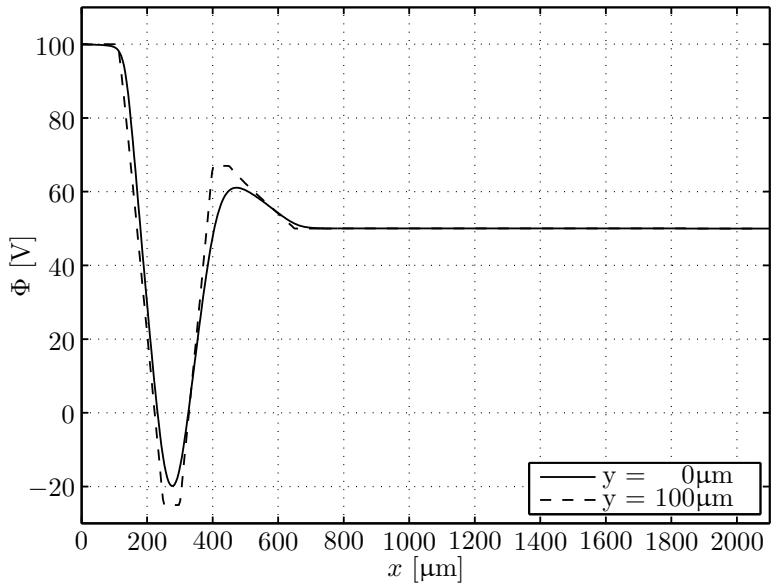


Abb. 4.8.: Potenzialverlauf in der Ionenoptik vor dem Massenanalysator

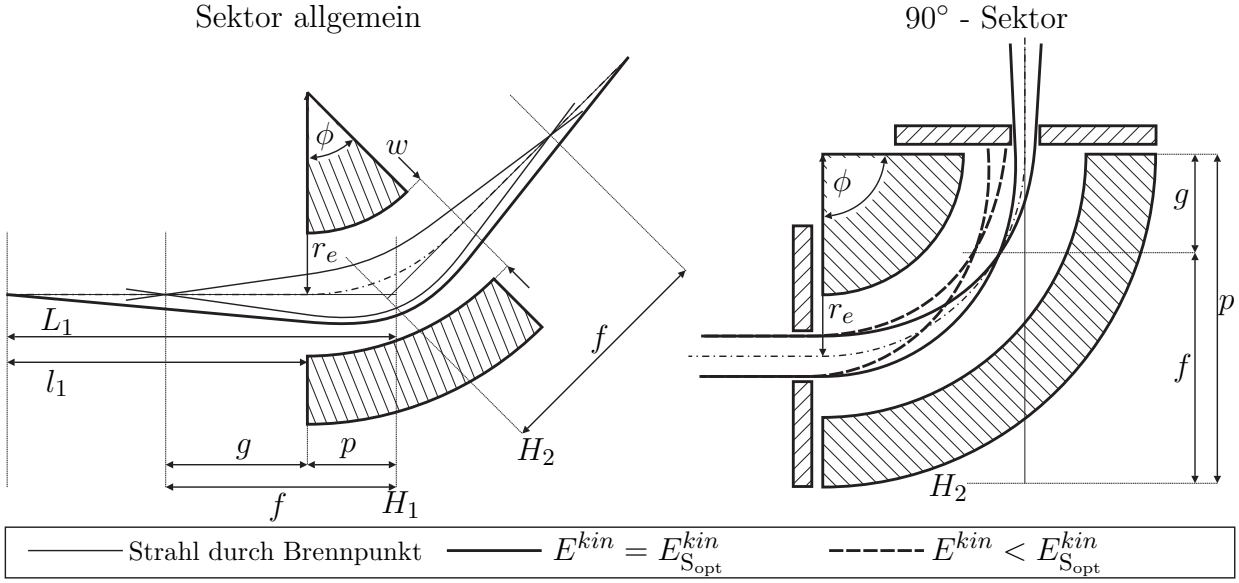


Abb. 4.9.: Zylindrischer Kondensator

um die relative Energieabweichung δ

$$\vec{s}_e = (s_e, s'_e, \delta)^{\mathrm{T}}, \quad \text{mit} \quad \delta = \frac{E^{kin} - E^{kin}_{\mathrm{S_{opt}}}}{E^{kin}_{\mathrm{S_{opt}}}} \tag{4.41}$$

darstellen. Die Transformationsmatrix eines zylindrischen Kondensators lautet [75]

$$\boldsymbol{M}_S = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ -\frac{1}{f} & 1 & \lambda \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \tag{4.42}$$

Wird die Krümmung der Randfelder vernachlässigt, liegen die Hauptebenen H_1 und H_2, wie in Abbildung 4.9 gezeigt, parallel zu den Öffnungen und innerhalb des Sektors. Die Brennweite f eines Sektorfeldes mit dem Winkel ϕ beträgt

$$f = \frac{r_e}{\sqrt{2}\sin(\phi\sqrt{2})}. \tag{4.43}$$

Der Abstand p zur Öffnung misst

$$p = \frac{r_e \tan(\frac{\phi}{\sqrt{2}})}{\sqrt{2}}, \tag{4.44}$$

und der Energiedispersionsfaktor λ ist

$$\lambda = \frac{\sin(\phi\sqrt{2})}{\sqrt{2}}. \tag{4.45}$$

Der Transport eines Strahls $\vec{s}_e$ durch den feldfreien Raum der Länge L auf die Hauptebene H wird durch die Transfermatrix

$$\boldsymbol{M}_{Fe} = \begin{pmatrix} 1 & L & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{4.46}$$

beschrieben. Ein Punkt, der im Abstand L_1 vor der Hauptebene H_1 liegt, wird durch den Kondensator auf einen Bildpunkt abgebildet, der im Abstand L_2 hinter der zweiten Hauptebene H_2 liegt. Die vollständige Abbildung für diesen Strahl ist gegeben durch

$$\vec{s}_{e2} = \boldsymbol{M}_{Fe2}\,\boldsymbol{M}_S\,\boldsymbol{M}_{Fe1}\,\vec{s}_{e1} = \boldsymbol{M}_{Sges}\,\vec{s}_{e1} = \begin{pmatrix} 1-\frac{L_2}{f} & L_1 + L_2\,(-\frac{L_1}{f}+1) & L_2\,\lambda \\ -\frac{1}{f} & -\frac{L_1}{f}+1 & \lambda \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \vec{s}_{e1}. \tag{4.47}$$

Im vorliegenden Design wird der Sektorwinkel $\phi = 90\,^\circ$ und der Radius $r_e = 1,2\,\mathrm{mm}$ verwendet, um den Sektor in die übrigen Komponenten des PIMMS einzupassen.

Um die bisher vernachlässigten Randfelder im realen System zu minimieren und die Beeinflussung durch andere Komponenten des PIMMS zu verhindern, werden Herzogblenden eingesetzt [76, 92]. Abbildung 4.10 zeigt die empirisch ermittelten Verhältnisse für dicke und dünne Blenden an einem Sektorfeld. Nachdem für jeweils beide Sektoröffnungen die geometrischen Abmessungen bestimmt wurden, wird die Verschiebung d der effektiven Sek-

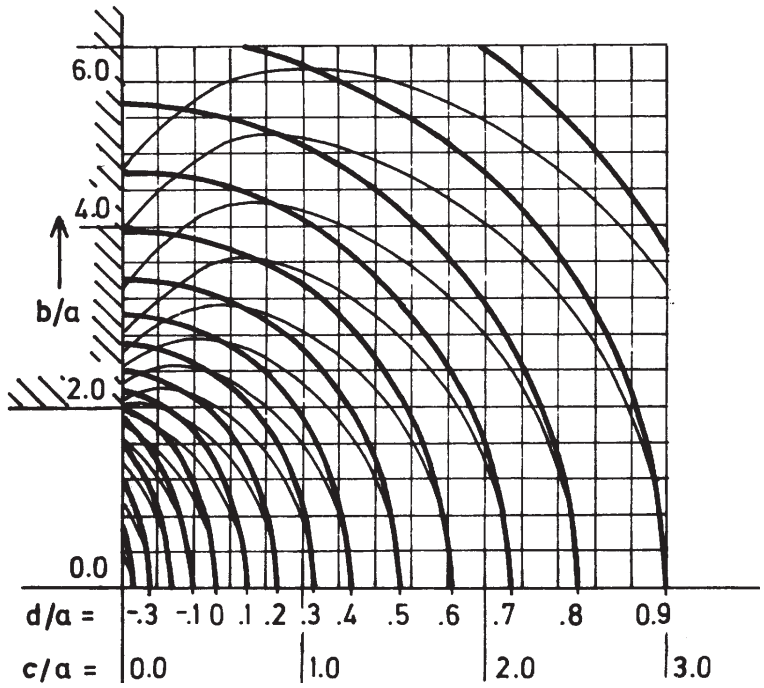
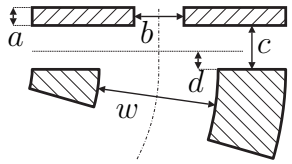


Abb. 4.10.: Charakteristik von Herzogblenden, umskaliert aus Referenz [76] übernommen (Anwendung: Über die bekannten Größen c/a und b/a wird die gesuchte Größe d/a abgelesen. Dabei werden zwei Blendentypen unterschieden: Breite Linie $\widehat{=}$ dicke Blende, schmale Linie $\widehat{=}$ dünne Blende.)

toröffnung durch grafische Auswertung an Abbildung 4.10 für dicke Blenden ermittelt. Aus der Verschiebung d ergibt sich der effektive Sektorwinkel $\phi_{\text{eff}} = 91,67\,^\circ$ wie die folgende Tabelle zusammenfasst:



Öffnung	a	b	c	w	d	$\Delta\phi_{\text{eff}}$
Einlass	50 µm	80 µm	100 µm	100 µm	35 µm	$1,67\,^\circ$
Auslass	50 µm	60 µm	20 µm	100 µm	0 µm	$0\,^\circ$

Mit ϕ_{eff} sind nun alle Werte bekannt, um die Kardinalelemente des im Mikromassenspektrometer eingesetzten Sektorfeldes zu berechnen:

ϕ_{eff}	f	g	p	λ
$91,67\,^\circ$	1102 µm	−703 µm	1805 µm	0.545

Das negative Vorzeichen von g zeigt an, dass der Brennpunkt f noch innerhalb des Sektorfeldes liegt, wie in Abbildung 4.9 skizziert. Da die aus dem Massenanalysator austretenden Strahlen parallel sind, kreuzen sie sich im ausgangsseitigen Brennpunkt f des Sektorfeldes und werden dahinter zerstreut. Das Bild der Eingangsblende mit der Breite b_1 hat daher an der Ausgangsblende bereits wieder eine Breite b_2

$$b_2 = \left|\boldsymbol{M}_{Sges}^{(1,1)}\right|\Big|_{L_2=p+a_2+c_2} b_1 = \left|\left(1 - \frac{p + a_2 + c_2}{f}\right)\right| b_1 = 0,70\, b_1, \tag{4.48}$$

woraus sich für die angegebenen Abmessungen $b_2 = 56.1\,\mu\text{m}$ ergibt. Damit die Transmission Γ_S des Sektorfeldes für die Energie $E^{kin}_{\text{S}_\text{opt}}$ nicht unter 100 % fällt, wird für das Design $b_2 = 60\,\mu\text{m}$ gewählt. Dies hat allerdings eine nicht optimale Energieauflösung zur Folge: Der Abstand D zweier Strahlen mit der relativen Energieabweichung δ an der Ausgangsblende wird Dispersion

$$D = \boldsymbol{M}^{(1,3)}_{Sges}\Big|_{L_2=p+a_2+c_2} \delta = (p + a_2 + c_2)\,\lambda\,\delta \tag{4.49}$$

genannt. Damit zwei Strahlen mit unterschiedlichen Energien eindeutig voneinander getrennt werden können, d.h. $D > b_2$, beträgt die minimale Energieabweichung

$$\delta_{min} = \frac{b_2}{(p + a_2 + c_2)\,\lambda}, \tag{4.50}$$

woraus sich die Energieauflösung des Sektorfeldes unter Berücksichtigung der verwendeten Abmessungen ergibt:

$$\frac{E^{kin}_{\text{S}_\text{opt}}}{\Delta E^{kin}} = \frac{1}{\delta_{min}} = \frac{(p + a_2 + c_2)\,\lambda}{b_2} = 17,02. \tag{4.51}$$

In Abbildung 4.11 ist neben der Durchlassenergie auch der Durchlassbereich des Filters eingetragen.

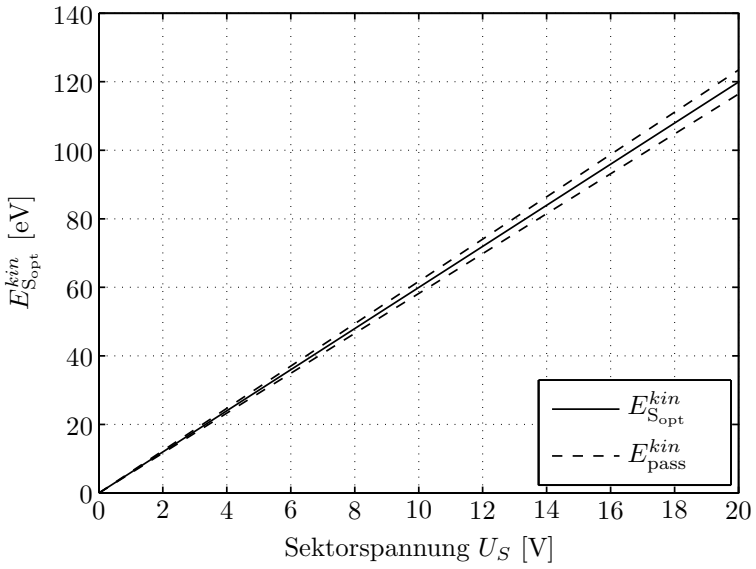


Abb. 4.11.: Durchlassenergie in Abhängigkeit von der am Sektor angelegten Spannung

4.1.5.3. Vergleich von Simulation und Experiment

Die Gültigkeit der Berechnung der Ionenoptik mittels optischer Transfermatrizen wurde im vorherigen Abschnitt bereits experimentell belegt. Im Folgenden werden die durch numerische Simulation bestimmten Ionentrajektorien mit Messwerten aus dem realen System verglichen. Die simulierten Trajektorien bei einem Fokuspotenzial $\Phi_\text{Fo} = 67\,\text{V}$ sind in Ab-

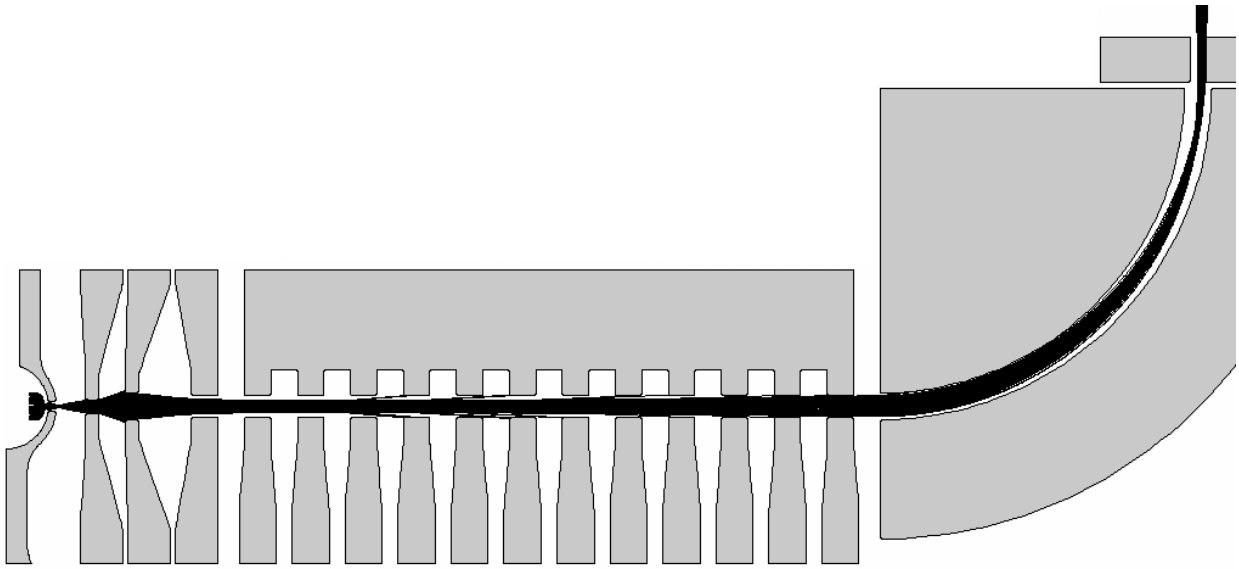


Abb. 4.12.: Simulationsergebnis: Ionentrajektorien in der Ionenoptik und dem Energiefilter ($\Phi_{\mathrm{Fo}} = 67\,\mathrm{V}$)

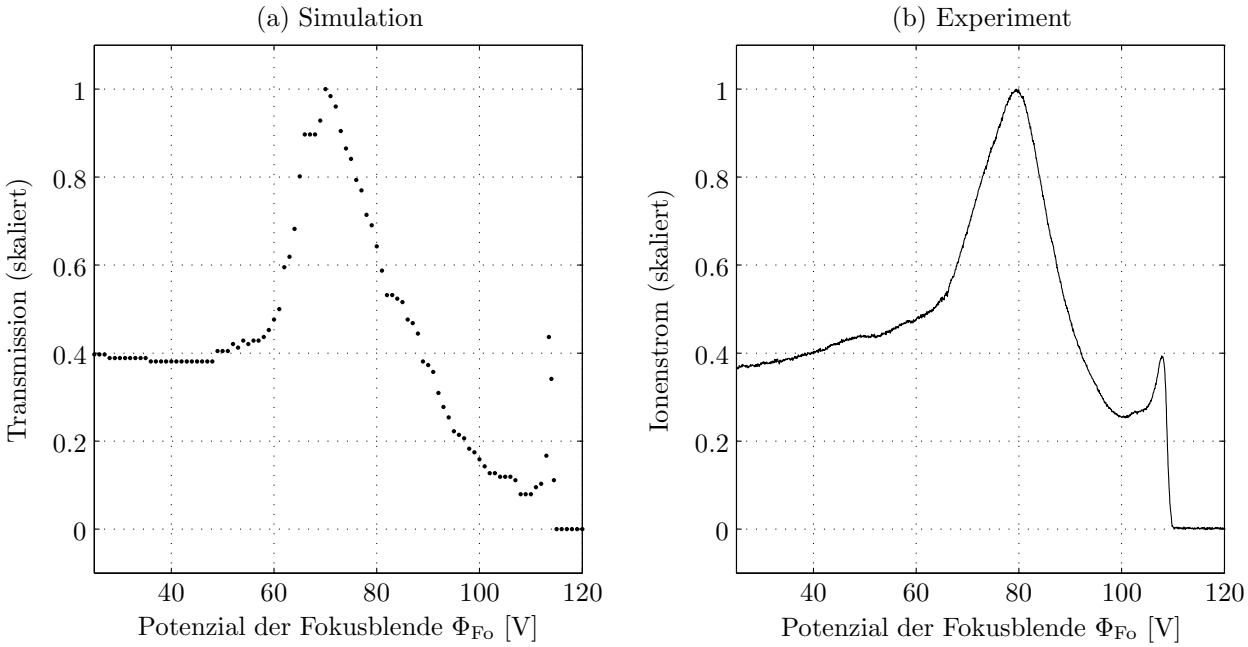


Abb. 4.13.: Optimale Ionenoptik

bildung 4.12 gezeigt. Ein großer Teil der aus der Ionisationskammer extrahierten Ionen wird in den Massenanalysator auf parallele Bahnen fokussiert. Im anschließenden Energiefilter durchlaufen sie, wie im vorigen Abschnitt betrachtet, den Brennpunkt, bevor sie den Sektor durch den Austrittsspalt verlassen.

Da die Ionen im realen System nur über den elektrischen Strom an der Detektorelektrode nachgewiesen werden können, wird das Experiment zur Bewertung der numerischen Simulation folgendermaßen durchgeführt: Das Potenzial an der Fokusblende wird variiert, während

 ISBN 978-3-86853-332-3

der Ionenstrom registriert wird. In der Simulation wird dieses Experiment wiederholt, indem für diskrete Potenziale an der Fokusblende die Anzahl der aus dem Sektorfeld austretenden Ionen bestimmt wird. Der Vergleich zwischen der Simulation und dem Experiment ist in Abbildung 4.13 gezeigt.

Die beiden Graphen werden normiert gezeigt, da der Umfang der Simulation sich auf qualitative Aussagen beschränkt. Die normierte Ausgabe der Simulation in Abbildung 4.13(a) zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment in Abbildung 4.13(b). Die aus den beiden Graphen abgelesenen optimalen Fokuspotenziale weichen weniger als 15 % voneinander ab, was die Gültigkeit der in Abschnitt 4.1.1 genannten Annahmen bestätigt und zeigt, dass das Systemverhalten des PIMMS durch diese numerische Simulation nachgebildet wird. Für zukünftige Dimensionierungen lassen damit a priori Abschätzungen des Systemverhaltens zur Optimierung nutzen.

4.1.6. Der Synchronous-Ion-Shield-Massenanalysator (zeitvariante Felder)

Wie bereits in Abschnitt 3.3.3.5 dargestellt basiert das Funktionsprinzip des SIS-Massenanalysators auf ‚feldfreien Fenstern', die sich mit konstanter Geschwindigkeit durch einen Ionenkanal bewegen. Ionen, die sich synchron innerhalb dieser Fenster mitbewegen, werden von den umliegenden elektrischen Feldern abgeschirmt. Zur Erzeugung dieser Fenster wird ein Ionenkanal aus zwei Reihen quaderförmiger Elektroden aufgebaut und diese mit zeitvarianten Signalen beaufschlagt. In Abbildung 4.14 ist eine mögliche Elektrodenanordnung des SIS-Massenanalysators gezeigt. Um ‚feldfreie Fenster' zu erzeugen, werden periodische Signale mit Rechteckform an die Elektroden angelegt, dabei sind jeweils zwei benachbarte Elektroden mit Signalen beaufschlagt, die um $\gamma = 90\,^\circ$ phasenverschoben zueinander sind. Gegenüberliegende Elektroden werden jeweils mit phasengleichen, aber in der Polarität invertierten Signalen angesteuert. Zur Verdeutlichung enthält Abbildung 4.14 die Signalnamen der angesteuerten Elektroden sowie deren Polarität, dargestellt durch ein Vorzeichen. Abbildung 4.15 zeigt exemplarisch die Signale für eine Elektrodenreihe. Die Signale besitzen

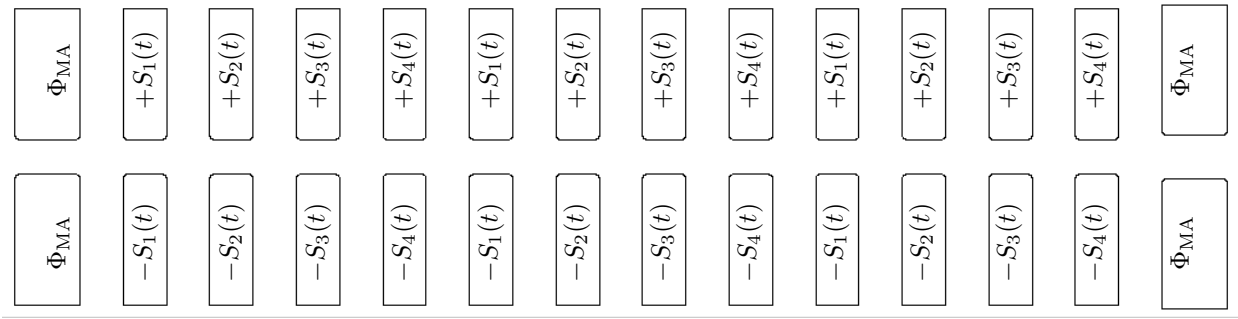


Abb. 4.14.: Zweidimensionale Darstellung eines SIS-Massenanalysators mit den korrespondierenden Namen der ansteuernden Signale

die Frequenz f und damit die Periodendauer $T = 1/f$. Das Tastverhältnis ψ und die Spitze-zu-Spitze Amplitude $\tilde{S}$ entscheiden über den einzustellenden Gleichanteil $\overline{S}$ der Signale: Für

die nicht invertierten Signale[1] beträgt der Gleichanteil $\overline{-S} = \Phi_{\mathrm{MA}} - (1-\psi)\,\tilde{S}$ und für die invertierten Signale[2] $\overline{+S} = \Phi_{\mathrm{MA}} + (1-\psi)\,\tilde{S}$. Mit dieser Einstellung des Gleichanteils wird erreicht, dass die Signale für eine kurze Zeit das Potenzial Φ_{MA} des Massenanalysators besitzen. Da jeweils zwei gegenüberliegende Signale phasengleich sind, entsteht zwischen den entsprechenden Elektroden das gewünschte ‚feldfreie Fenster'.

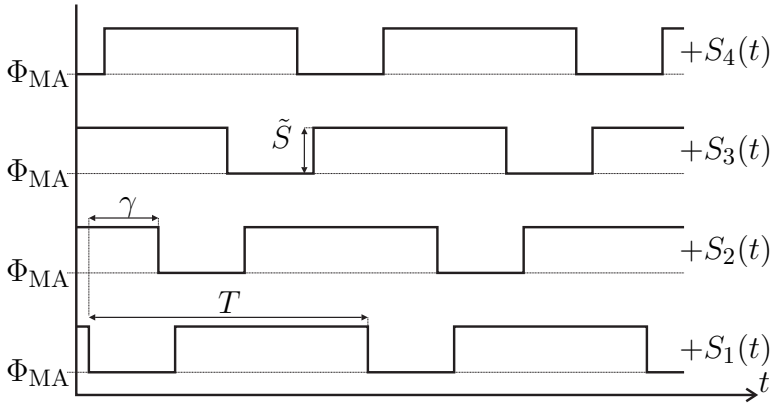


Abb. 4.15.: Darstellung der invertierten Signale zur Ansteuerung der SIS-Analysatorelektroden

4.1.6.1. Theoretische Auflösung des SIS-Analysators

Die Auflösung $A = \frac{m}{\Delta m}$ des SIS-Massenanalysators wird definiert als die relative Atommasse geteilt durch die Halbwertsbreite des Massenpeaks (siehe auch Kapitel 2.2). Um die wesentlichen Parameter zu identifizieren, die die Massenauflösung beeinflussen, wird zunächst eine qualitative Betrachtung mit einem stark vereinfachten Modell unter folgenden Annahmen durchgeführt:

- Elektrische Felder, die im Ionenkanal durch eine Signalspannung erzeugt werden, sind homogen, unendlich stark und wirken senkrecht zur Bewegungsrichtung der Ionen ($E_\perp = \infty$).
- Die Signalform zur SIS-Ansteuerung sind ideale Rechtecksignale mit der Periodendauer $T = \frac{1}{f}$ und dem Tastverhältnis ψ.
- Die n Elektrodenpaare besitzen die maximal mögliche Breite a, d.h. es gibt keine Zwischenräume.

Bedingt durch die Phasenverschiebung γ der Ansteuersignale, wiederholt sich jedes Ansteuersignal nach einer bestimmten Anzahl von Elektrodenpaaren. Dies wird auch als ortsaufgelöste Periodizität bezeichnet. Die Periodenlänge l_p wird bestimmt durch die Phasenverschiebung der Ansteuersignale und die Breite a der Elektroden:

$$l_p = a\,\frac{360\,^\circ}{\gamma}. \tag{4.52}$$

[1]Definition von ‚nicht invertiert': Einschaltpegel > Ausschaltpegel $\Rightarrow |-S| \leq \Phi_{\mathrm{MA}}$
[2]Definition von ‚invertiert': Einschaltpegel < Ausschaltpegel $\Rightarrow |+S| \geq \Phi_{\mathrm{MA}}$

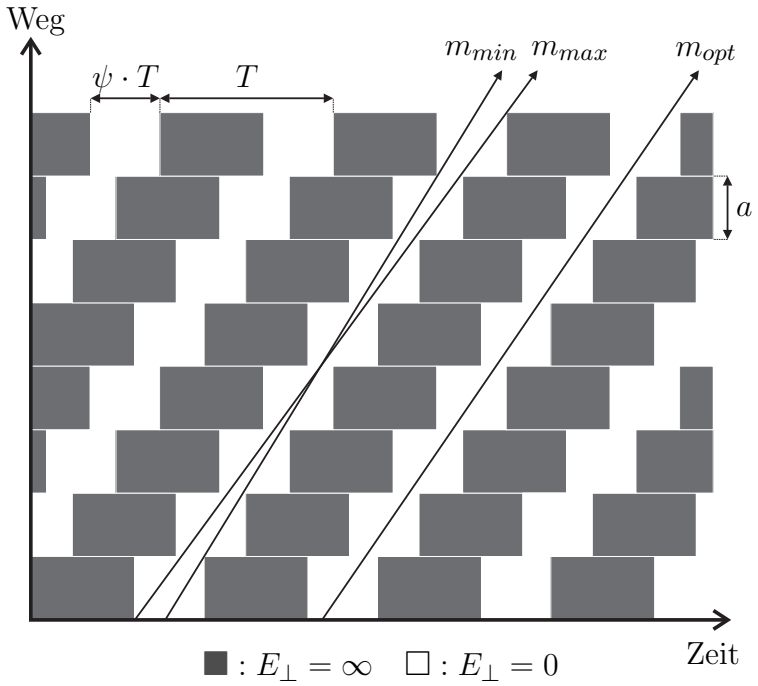


Abb. 4.16.: Weg-Zeit-Feld-Diagramm für eine ideale Signalansteuerung

Ein Massenanalysator, der aus 12 Elektrodenpaaren aufgebaut ist und die Länge l besitzt, trägt mit $\gamma = 90\,^\circ$ drei ortsaufgelöste Perioden ($n_p = 3$).

Es ist zweckmäßig für die Darstellung ein Weg-Zeit-Feld (WZF)-Diagramm einzuführen, das sowohl die Zeit- als auch die Ortsauflösung darstellt. Das elektrische Feld, welches in der Mitte des Ionenkanals senkrecht zur Bewegungsrichtung der Ionen wirkt, wird dazu als Farbe in das Diagramm eingetragen. Die helle Farbe zeigt die feldfreien Bereiche an. Abbildung 4.16 zeigt das idealisierte WZF-Diagramm, bei dem die Abszisse die Zeit und die Ordinate die x-Position im Massenanalysator darstellt. Die x-Position wird parallel zum Ionenkanal gemessen. Das Einzeichnen von Ionenparametern in dieses Diagramm ermöglicht die direkte visuelle Bewertung der Trenneigenschaften des Massenanalysators. Ionen mit einer konstanten Geschwindigkeit werden als Gerade dargestellt, deren Steigung proportional zu ihrer Geschwindigkeit ist. Aus der Darstellung wird deutlich, dass ein Ion die optimale Geschwindigkeit

$$v_{opt} = \frac{l_p}{T}, \tag{4.53}$$

besitzen muss, um den Massenanalysator zu passieren. Ausgedrückt mit der Länge l des Massenanalysators und der Anzahl der ortsaufgelösten Perioden $n_p = l/l_p$ ist

$$v_{opt} = \frac{l}{n_p T}. \tag{4.54}$$

Bedingt durch die Wahl des Tastverhältnisses $\psi > 0$ können auch Ionen mit ähnlichen Geschwindigkeiten den Analysator passieren. Aus dem WZF-Diagramm wird der Bereich

$[v_{min}, v_{max}]$ abgelesen

$$v_{min} = \frac{l}{(n_p + \psi)\, T} \quad \text{und} \tag{4.55}$$

$$v_{max} = \frac{l}{(n_p - \psi)\, T}, \tag{4.56}$$

mit der Annahme, dass die Phasenverschiebung sehr klein ($\gamma \to 0$) und damit die Anzahl der Elektrodenpaare ($n \to \infty$) sehr groß wird (l_p bleibt dabei konstant). Für einfach geladene Ionen ergibt sich die ‚optimale' Masse

$$m_{opt} = \frac{2\, E^{kin}_{\mathrm{Ion}}}{v^2_{opt}}. \tag{4.57}$$

Entsprechend sind die Grenzen

$$m_{min} = \frac{2\, E^{kin}_{\mathrm{Ion}}}{v^2_{max}} \quad \text{und} \tag{4.58}$$

$$m_{max} = \frac{2\, E^{kin}_{\mathrm{Ion}}}{v^2_{min}}. \tag{4.59}$$

Aus den Gleichungen (4.54) bis (4.59) lässt sich die theoretische Auflösung A^{th}_{SIS} berechnen:

$$A^{th}_{\mathrm{SIS}} = \frac{m_{opt}}{\Delta m} = \frac{m_{opt}}{m_{max} - m_{min}} = \frac{n_p}{4\,\psi}. \tag{4.60}$$

Aus diesem Zusammenhang wird deutlich, dass die Auflösung sich umgekehrt proportional zum Tastverhältnis der Ansteuersignale verhält. Sie ist außerdem proportional zu der Anzahl der im Massenanalysator durchlaufenen ortsaufgelösten Perioden. Zur Optimierung der Auflösung müssen allerdings weitere Parameter des PIMMS betrachtet werden: Einer Erhöhung der Auflösung durch die beiden genannten Parameter stehen folgende Eigenschaften des PIMMS entgegen:

1. Das Tastverhältnis wirkt sich proportional auf die Transmission des Massenanalysators aus. Daher muss eine Abwägung zwischen der gewünschten Auflösung (Selektivität) und der notwendigen Transmission (Sensitivität) getroffen werden.

2. n_p lässt sich durch die Anzahl der Elektroden bei gleichbleibender Phasenverschiebung γ und bei gleichbleibender Länge l des Analysators erhöhen. Dadurch werden einerseits die Elektroden schmaler, wodurch in der Praxis größere Störeffekte durch Randfelder zu erwarten sind. Andererseits muss die Frequenz erhöht werden, was die Signalgüte negativ beeinflusst.

3. Die Verlängerung des Massenanalysators bei gleichbleibender Elektrodengeometrie führt ebenfalls zu einem größeren n_p, jedoch muss damit auch die mittlere freie

Weglänge der Ionen erhöht werden, was zu einem erhöhten Aufwand bei der Vakuumerzeugung führt.

4. Eine Vergrößerung der Phasenverschiebung zwischen den Ansteuersignalen führt zu einem größeren n_p, jedoch ist hierbei in der Praxis eine negative Auswirkung auf die Randfelder zu erwarten.

Es sei darauf hingewiesen, dass die theoretische Auflösung A_{SIS}^{th} keine obere Schranke für die tatsächliche Auflösung A_{SIS}^{real} darstellt. Durch die vereinfachten Annahmen hat A_{SIS}^{th} qualitativen Charakter. Die folgenden Abschnitte führen numerische Simulationen durch, um einerseits die minimale Ansteuerkonfiguration zu bestimmen und andererseits den Einfluss der Randfelder, der Signalform und der Geometrie zu bewerten.

4.1.6.2. Numerische Simulation verschiedener SIS-Ansteuerkonzepte

Zur Berechnung der theoretischen Auflösung wurde im vorigen Abschnitt eine Ansteuerung des SIS-Massenanalysators durch acht verschiedene Rechtecksignale vorgeschlagen. Da jedes dieser Signale hohe Anforderungen an die Flankensteilheit, die Synchronisation und die Frequenzstabilität stellt, führt die praktische Implementierung zu einem übergroßen Platz- und Leistungsbedarf. Des Weiteren erhöht die große Anzahl von Signalleitungen die Gefahr von unerwünschten elektrischen Kopplungen. Aus diesen Gründen werden vereinfachte Ansteuerkonzepte durch numerische Simulationen untersucht, um die Anzahl der Ansteuersignale zu verringern. Das für die Simulation verwendete Systemlayout entspricht dem PIMMS V009C mit 12 Analysatorelektroden. Da für die übrigen Systeme der Abstand der Analysatorelektroden zueinander nicht verändert wurde, sind die folgenden Ergebnisse auf alle Systemvariationen übertragbar, vergleiche Tabelle 3.2 auf Seite 30.

Die numerische Simulation, die in Abschnitt 4.1.5 für die zeitinvariante Ionenoptik verwendet wurde, wird nun um die zeitliche Dimension erweitert. Zur Auslegung des SIS-Massenanalysators wird eine zweidimensionale, zeitvariante Simulation verwendet, da die Modellierung durch analytische Verfahren für diese Art von Strukturen kaum möglich ist [87]. Das kartesische Koordinatensystem wird mit seinem Ursprung in die Mitte des Ionenkanals zwischen die Elektroden des ersten Elektrodenpaares gelegt, mit der x-Achse entlang des Ionenkanals und der z-Achse nach oben aus der Zeichnungsebene heraus.

Eine dreidimensionale Simulation erscheint für diese Simulation nicht sinnvoll, da die leitfähigen Strukturen nach unten und oben (z-Achse) symmetrisch durch Glassubstrate abgeschlossen werden. Trifft im Betrieb ein Ladungsträger auf eines dieser Glassubstrate, so entsteht an dieser Stelle eine Oberflächenaufladung, die die Trajektorien nachfolgender Ladungsträger überwiegend in z-Richtung beeinflusst. Hat sich eine ausreichende Oberflächenladung ausgebildet, so werden Ionen in ihrer z-Bewegung zur Mitte des Massenanalysators hin abgelenkt. Im Gleichgewichtszustand fließt nur eine zu vernachlässigende Menge an Ladungsträgern in z-Richtung ab. Aus diesem Grund wird auf die Simulation entlang der z-Dimension verzichtet. Des Weiteren wäre eine Simulation dieses dynamischen Prozesses nur mit sehr großem Aufwand möglich, der mit dem zusätzlichen Nutzen nicht zu rechtfertigen ist.

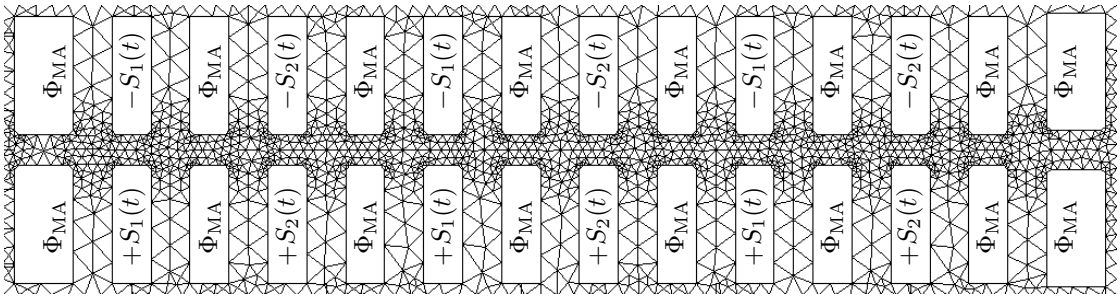


Abb. 4.17.: Elektrodengeometrien mit FEM-Gitter und Elektrodenpotenzialen

Alle hier vorgestellten Geometrien werden im Ionenkanal mit abgerundeten Ecken (Radius 10 µm) modelliert, um die real herstellbaren Strukturen möglichst genau abzubilden. Das für die Simulation notwendige FEM-Gitter wird dynamisch in den interessierenden Bereichen verfeinert, um einerseits ein genaues Ergebnis zu erhalten und andererseits die FEM-Modellgröße zu limitieren. Ein solches FEM-Gitter ist in Abbildung 4.17 dargestellt, wobei das tatsächlich verwendete Gitter wesentlich feinmaschiger ist. Das Ergebnis der FEM-Feldberechnung ist das orts- und zeitabhängige Potenzial $\Phi(x, y, t)$ als numerischer Datensatz. Die Berechnung der Ionentrajektorien erfolgt, wie in Abschnitt 4.1.4 beschrieben, jedoch nun auf der Basis zeitvarianter Felder. Die Ergebnisse werden im Folgenden standardisiert dargestellt, um die Vergleichbarkeit der verschiedenen Ansteuerkonzepte zu gewährleisten. Eine solche Darstellung zeigt Abbildung 4.22 beispielhaft mit den folgenden Teilbildern:

a) Die betrachtete Geometrie wird dargestellt und bezeichnet die Signale, mit denen die Elektroden angesteuert werden. Die Trajektorien der Ionen sind überlagert eingezeichnet und zeigen neben den räumlichen Startbedingungen auch das Austrittsverhalten des betrachteten Massenanalysators.

b) Eine entscheidende Größe ist die kinetische Energie $|E^{kin}|$ der Ionen, insbesondere am Ausgang des Massenanalysators. Daher wird diese Größe in Abhängigkeit von der x-Position im Massenanalysator dargestellt. Neben der kinetischen Startenergie wird die Veränderung von $|E^{kin}|$ qualitativ für alle Ionen dargestellt. Die Ionen, die den Massenanalysator passieren, werden mit ihrer relativen Atommasse beschriftet. Dadurch ist $|E^{kin}|$ für diese Ionen auch quantitativ ablesbar. Diese Darstellung zeigt die Notwendigkeit eines nachgeschalteten Energiefilters.

c) Das WZF-Diagramm stellt die Feldstärke in der Mitte des Massenanalysators ($y = 0, z = 0$) senkrecht zur Bewegungsrichtung der Ionen als Farbverlauf dar. Es lassen sich qualitative Aussagen sowohl über die Randfelder in Bewegungsrichtung als auch über die Flankensteilheit der Ansteuersignale treffen. Die Weg-Zeit-Diagramme der Ionen werden überlagert eingetragen. Durch sie werden die Startbedingungen und die Separation der Ionen visualisiert.

Für alle gezeigten Simulationen werden die gemeinsamen Parameter so gewählt, dass der Massenanalysator auf die optimale Ionenmasse m_{opt} bei Einfachladung eingestellt ist:

E_{Ion}^{kin}	Φ_{MA}	f	ψ	m_{opt}	x_0-Position	Massenliste
50 eV	50 V	27, 44 MHz	40 %	20 u	0 µm	[2 u,4 u,...,60 u]

Die für jede Simulation spezifischen Parameter werden zusammen mit den Ergebnissen auf den folgenden Seiten präsentiert. Die Intension jeder Simulation wird ebenfalls erläutert. Diese Auflistung ist eine Übersicht über die durchgeführten Simulationen:

1. Doppelreihiger Massenanalysator (Abb. 4.22)
2. Einreihiger Massenanalysator
   a) Ansteuerung mit zwei Signalen
      i. Nicht invertierte Signale, $t_0 = 0$ (Abb. 4.23)
      ii. Invertierte Signale, $t_0 = 0$ (Abb. 4.24)
      iii. Nicht invertierte Signale, $y_0 = 0$ (Abb. 4.25)
      iv. Invertierte Signale, $y_0 = 0$ (Abb. 4.26)
   b) Ansteuerung mit vier Signalen
      i. Elektrodenbreite 100 µm (Abb. 4.28)
      ii. Elektrodenbreite 50 µm (Abb. 4.29)
      iii. Elektrodenbreite 180 µm (Abb. 4.30)
      iv. Flankensteilheit der Signale 1 ns (Abb. A.2)
      v. Flankensteilheit der Signale 4 ns (Abb. 4.31)
      vi. Flankensteilheit der Signale 8 ns (Abb. A.3)

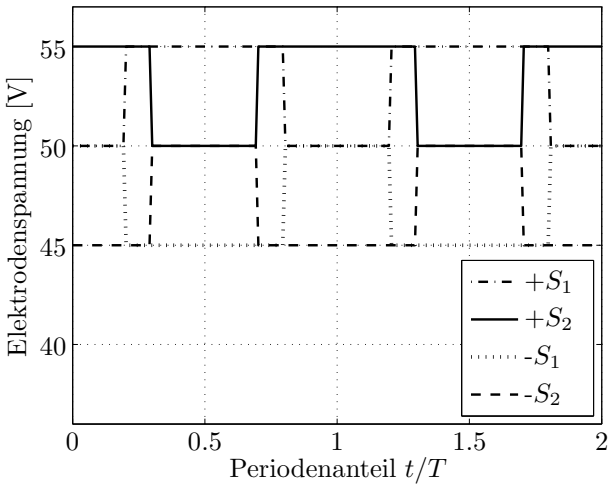


Abb. 4.18.: Signale des doppelreihigen Massenanalysators mit symmetrischem Wechselanteil

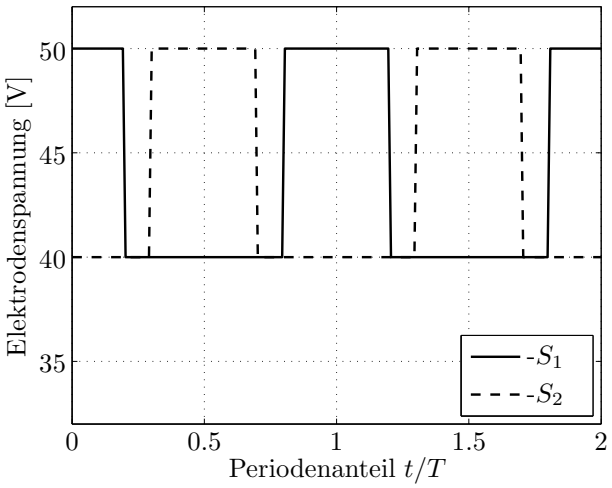


Abb. 4.19.: Ansteuerung des einreihigen Massenanalysators durch zwei nicht invertierte Signale

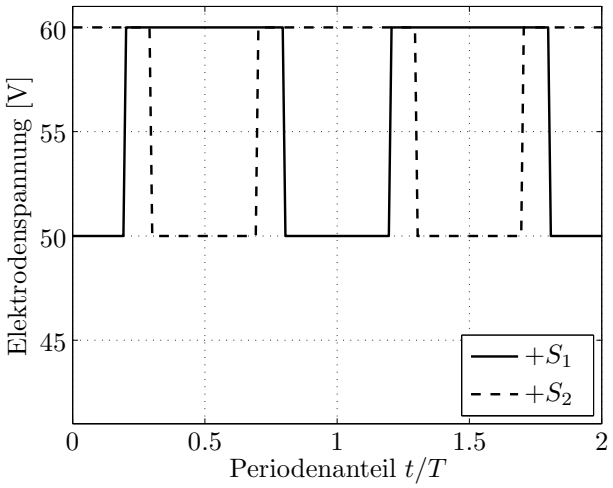


Abb. 4.20.: Ansteuerung des einreihigen Massenanalysators durch zwei invertierte Signale

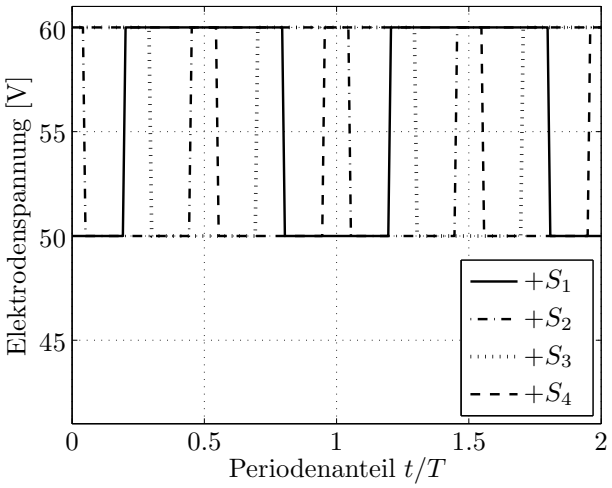
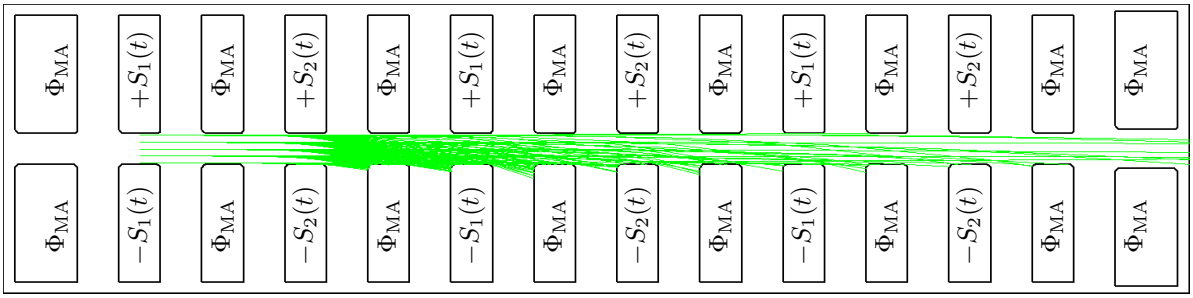


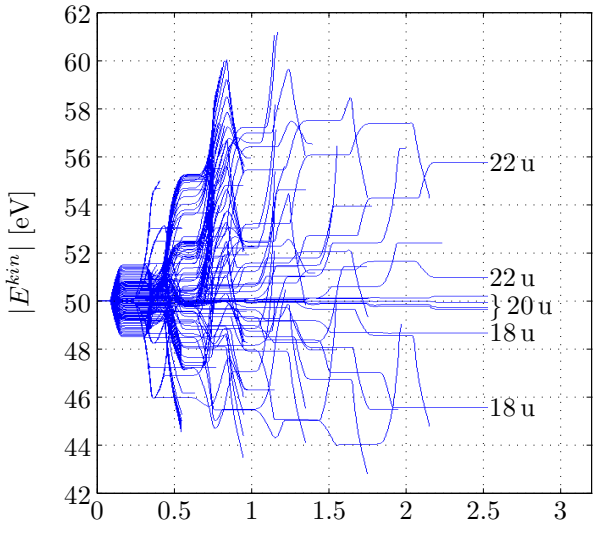
Abb. 4.21.: Ansteuerung des einreihigen Massenanalysators durch vier invertierte Signale

 ISBN 978-3-86853-332-3

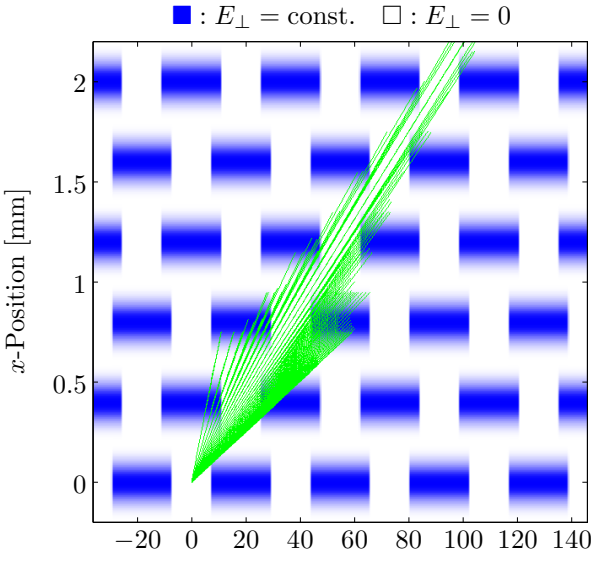
Doppelreihiger Massenanalysator Zunächst wird der Massenanalysator aus zwei Reihen mit jeweils zwölf Elektroden aufgebaut. Es werden vier Ansteuersignale benötigt, denn jedes zweite Elektrodenpaar wird an das konstante Potenzial Φ_{MA} angeschlossen. Die Ansteuerung der Elektroden erfolgt symmetrisch um das Potenzial Φ_{MA} des Massenanalysators. Die Phasenverschiebung zwischen den Signalen beträgt 180 ° und die Signalamplitude ist $\tilde{S} = 5\,\mathrm{V}$, siehe Abbildung 4.18. Simuliert werden 150 Ionen mit fünf y-Startpositionen [−35 µm,...,35 µm] und der Startzeit $t_0 = 0\,\mathrm{ns}$, siehe Abbildung 4.22(a). Aus Abbildung 4.22(b) wird deutlich, dass neben der Masse m_{opt} auch die Nachbarmassen den Analysator passieren können. Diese Ionen werden jedoch durch ein nachgeschaltetes Energiefilter abgetrennt, da sie im Vergleich zu Ionen der Masse m_{opt} eine abweichende kinetische Energie aufweisen. Deshalb wird im PIMMS ein Energiefilter eingesetzt, siehe Abschnitt 4.1.5. Das korrespondierende WZF-Diagramm zeigt Abbildung 4.22(c), aus dem sowohl die kurzen Signalflanken in zeitlicher Dimension als auch die Randfelder in räumlicher Dimension ersichtlich sind. Nur die zu isolierenden Ionen werden als Gerade eingetragen, die abweichenden Massen werden abgelenkt und neutralisiert.



(a) Ionentrajektorien in Geometrie



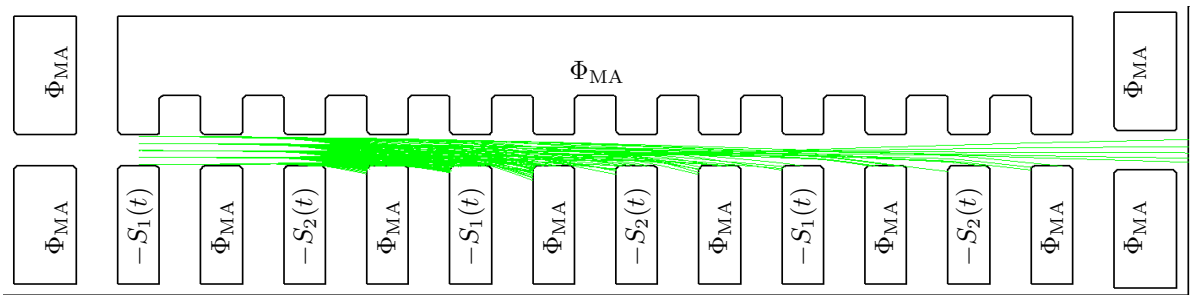
(b) Betrag der Ionenenergie



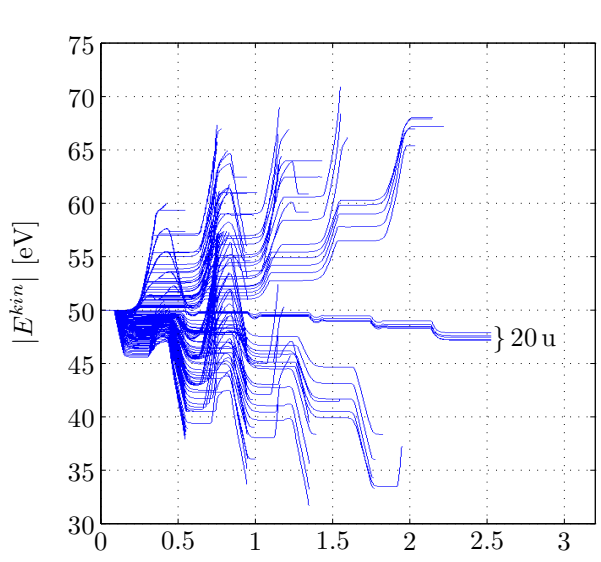
(c) Weg-Zeit-Feld-Diagramm

Abb. 4.22.: Simulationsergebnis des doppelreihigen Massenanalysators

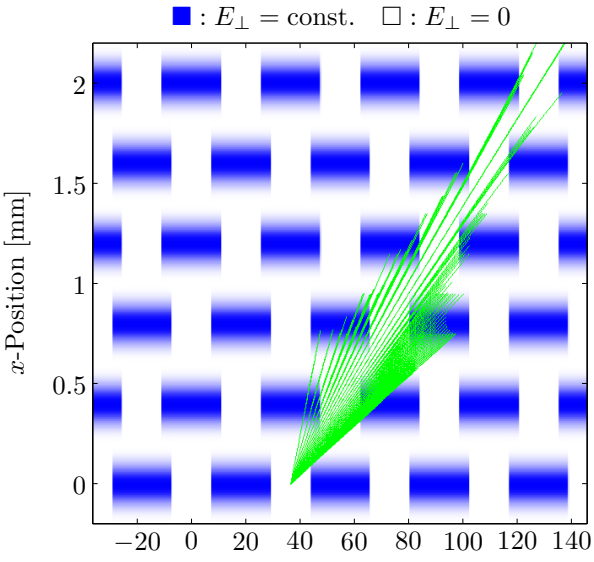
Einreihiger Massenanalysator: Ansteuerung mit zwei Signalen Um den Aufwand für die Ansteuerung und die Kontaktierung nochmals zu halbieren, wird eine Elektrodenreihe durch eine gemeinsame Elektrode ersetzt, die mit dem Potenzial Φ_{MA} verbunden wird, siehe Abbildung 4.23(a). Die Signalamplitude wird auf $\tilde{S} = 10\,\mathrm{V}$ verdoppelt, um vergleichbare Feldstärken zu erhalten. Es werden nicht invertierte Signale verwendet, wie sie in Abbildung 4.19 gezeigt sind. Die Startbedingungen der Ionen werden zur vorherigen Simulation nicht verändert. Abbildung 4.23(b) zeigt eine deutliche Trennung der zu isolierenden Ionen von den übrigen, allerdings verschiebt sich deren kinetische Energie deutlich mehr im Vergleich zum doppelreihigen Analysator. Im WZF-Diagramm (Abbildung 4.23(c)) zeigt sich das entsprechende Bild. Aus diesem Diagramm ist nicht zu entnehmen, dass sich die Randfelder im Vergleich zum doppelreihigen Analysator verdoppelt haben. Der Grund dafür ist, dass die maximale Differenz zwischen Φ_{MA} und S_i von 5 V auf 10 V angestiegen ist (Vergleiche Abb. 4.19 und Abb. 4.18). Durch diese Randeffekte ist die stärkere Änderung der kinetischen Energie zu begründen.



(a) Ionentrajektorien in Geometrie



(b) Betrag der Ionenenergie



(c) Weg-Zeit-Feld-Diagramm

Abb. 4.23.: Simulationsergebnis des einreihigen Massenanalysators angesteuert durch zwei Signale

Einreihiger Massenanalysator: Ansteuerung mit zwei invertierten Signalen Durch die unsymmetrische Ansteuerung gibt es eine zweite Möglichkeit der Wahl der Signalspannungen, nämlich die Invertierung der Wechselanteile. Die angelegten Signale für diesen Fall zeigt Abbildung 4.20. Die Startbedingungen der Ionen bleiben unverändert. Die Ionentrajektorien in Abbildung 4.24(a) werden in entgegengesetzter Richtung abgelenkt. Abbildung 4.24(b) zeigt, dass sich die Transmission für die zu isolierenden Ionen scheinbar verschlechtert und dass auch Nachbarionen mit einer Abweichung bis zu 4 u den Analysator passieren können. Die Weg-Zeit-Darstellung der Ionen in Abbildung 4.24(c) erklärt dieses Verhalten: Ionen, die eine abweichende Masse besitzen, werden in ihrer kinetischen Energie derart beschleunigt, dass sie sich mit dem ‚feldfreien Fenster' automatisch synchronisieren (die dargestellten Linien werden gebündelt). Nur durch ein nachgeschaltetes Energiefilter lassen sie sich von den zu isolierenden Ionen trennen.

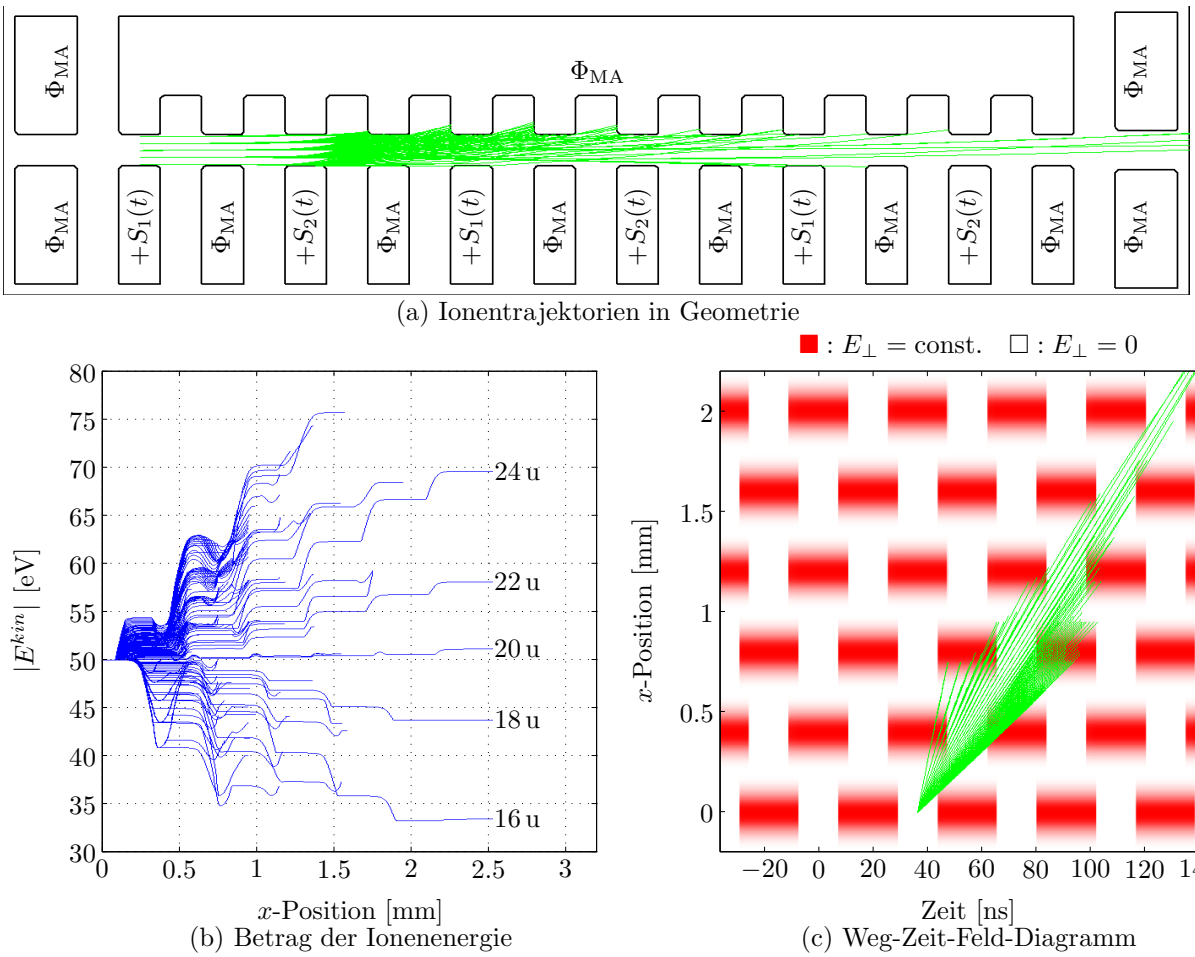
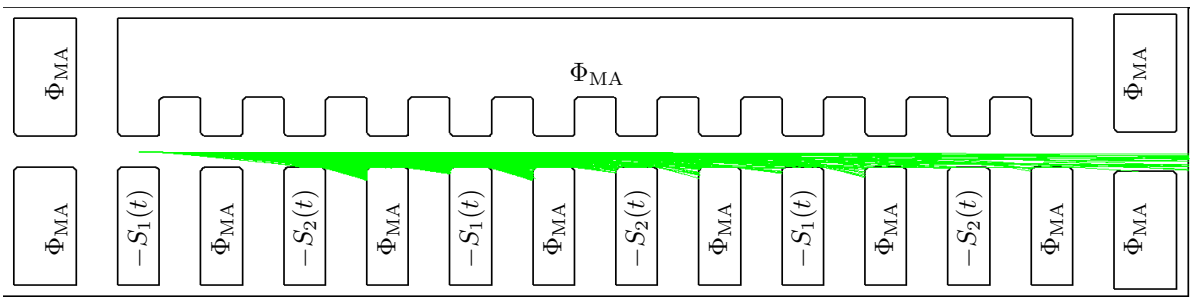
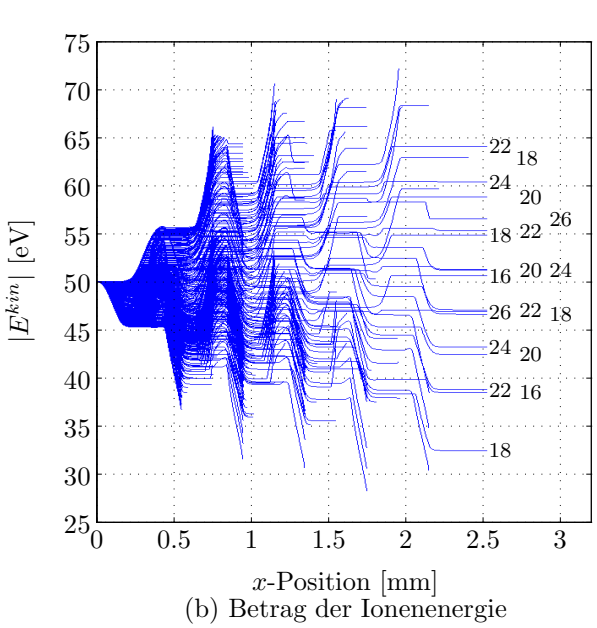


Abb. 4.24.: Simulationsergebnis des einreihigen Massenanalysators angesteuert durch zwei invertierte Signale

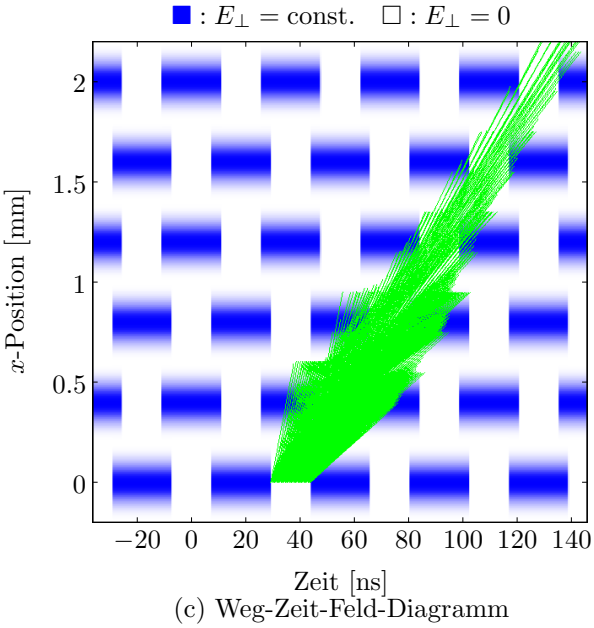
Einreihiger Massenanalysator: Ansteuerung mit zwei Signalen ($y_0 = 0$) Für die bisher gezeigten Ionentrajektorien wurde eine gemeinsame Startzeit bei $t_0 = 0$ gewählt, um die Darstellbarkeit zu erhalten. Die y-Position der startenden Ionen wurde variiert, um die Funktion auch für Ionen, die nicht mittig in den Ionenkanal eintreten, zu prüfen. Im Folgenden wird die Startzeit der Ionen variiert, um den kontinuierlichen Ionenstrahl des realen Systems zu modellieren. Zur Wahrung der Übersichtlichkeit werden nur Ionen betrachtet, die im Koordinatenursprung innerhalb des ‚feldfreien Fensters' starten. Insgesamt sind das 600 Ionen mit den Startzeiten $t_0^{1..20} = [\frac{0,8}{f}, ..., \frac{1,2}{f}]$. Alle übrigen Bedingungen sind vergleichbar mit der Simulation des einreihigen Analysators mit nicht invertierten Signalen, da deren Ergebnis vermeintlich sehr gut ist. Abbildung 4.25(b) zeigt, dass für die geänderten Startzeiten wesentlich mehr Ionen den Analysator passieren. Des Weiteren ist eine eindeutige Auftrennung der Massen selbst mit einem nachgeschalteten Energiefilter nicht mehr möglich. Der vermeintliche Vorteil, dass sich die Graphen im WZF-Diagramm voneinander abspreizen, wirkt sich nachteilig für Ionen mit abweichenden Startzeiten aus (Vergleiche Abbildung 4.25(c) und Abbildung 4.23(c)).



(a) Ionentrajektorien in Geometrie



(b) Betrag der Ionenenergie



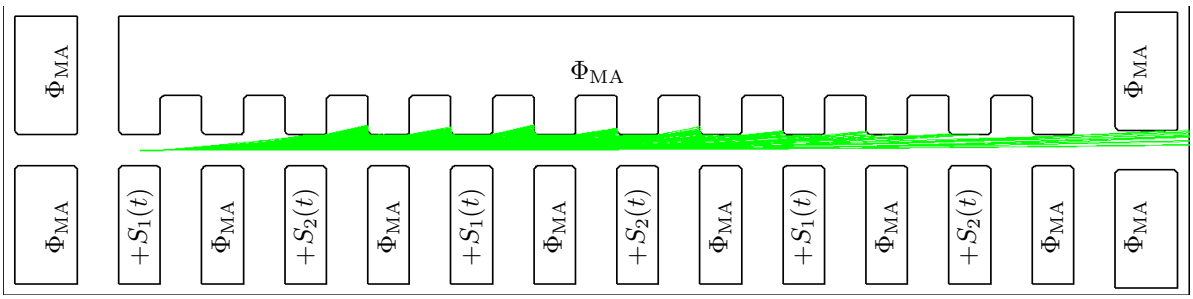
(c) Weg-Zeit-Feld-Diagramm

Abb. 4.25.: Simulationsergebnis: Massenanalysator, angesteuert durch zwei Signale ($y_0 = 0$)

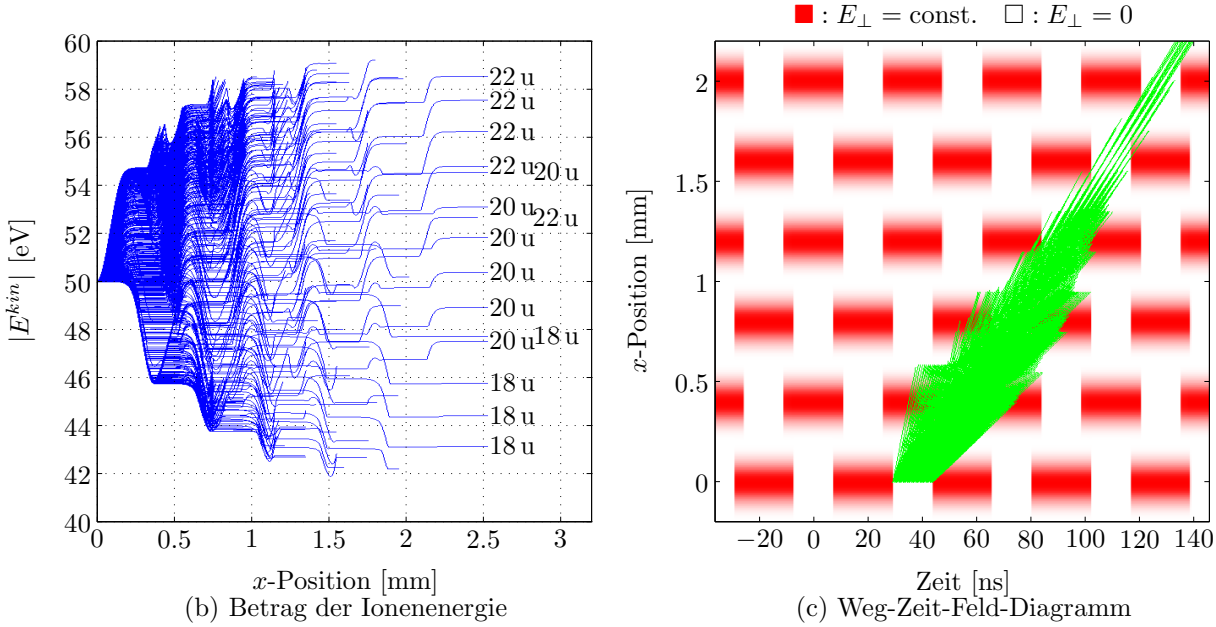
 ISBN 978-3-86853-332-3

Einreihiger Massenanalysator: Ansteuerung mit zwei invertierten Signalen ($y_0 = 0$) Die obige Simulation, mit den variierten Startzeitpunkten der Ionen, wird für invertierte Ansteuersignale wiederholt. Das Ergebnis in Abbildung 4.26(b) zeigt ebenfalls viele Ionen, die den Analysator passieren, jedoch ist in dieser Betriebsart die Verteilung der kinetischen Energie günstiger. Die zu isolierende Masse wird mit Hilfe des nachgeschalteten Energiefilters herausgetrennt.

Basierend auf diesem Simulationsergebnis wird, für den in Abschnitt 3.5 beschriebenen anwendungsorientierten Messaufbau, genau dieses Ansteuerkonzept verwendet. Ein Zwei-Kanal-Funktionsgenerator mit einer Ausgangsamplitude von 10 V wird zum Betrieb des Massenanalysators verwendet. Der folgende Abschnitt vergleicht diese Simulation mit einem Experiment.



(a) Ionentrajektorien in Geometrie



(b) Betrag der Ionenenergie (c) Weg-Zeit-Feld-Diagramm

Abb. 4.26.: Simulationsergebnis: Massenanalysator, angesteuert durch zwei invertierte Signale ($y_0 = 0$)

SIS-Massenanalysator: Experiment mit zwei Feldpolaritäten Zur Bestätigung der Beobachtungen aus den Abbildungen 4.25 und 4.26 werden zwei Massenspektren unter gleichen Bedingungen, aber jeweils invertierten und nicht invertierten Ansteuersignalen, aufgenommen. Die Details der Messung von Massenspektren werden in Abschnitt 5.3 beschrieben. Als Messgas wird Argon verwendet, und die Messung erfolgt im Systemtyp V010 E2 mit vier Ansteuersignalen (siehe Tabelle 3.2 auf Seite 30).

Abbildung 4.27 zeigt den Argon-Peak bei 40 u für diese beiden Fälle. Die Messung mit nicht invertierten Ansteuersignalen zeigt ein deutlich verfälschtes Ergebnis, wogegen die Messung mit invertierten Signalen den gewünschten Argon Peak erzeugt. Das simulierte Verhalten aus den vorigen Abschnitten wird durch diese Messung bestätigt.

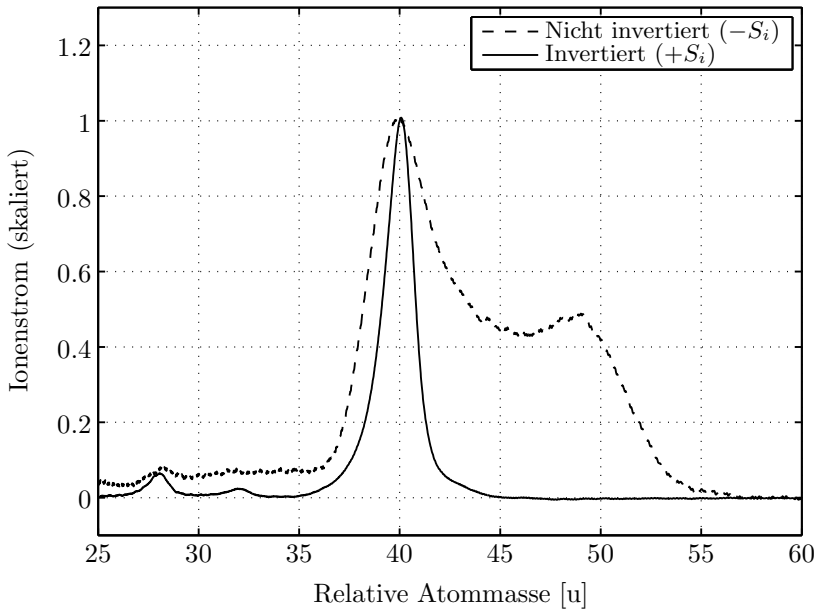
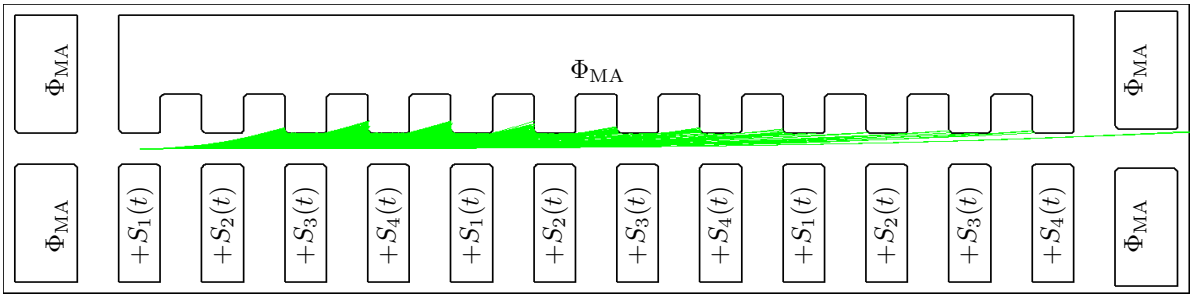


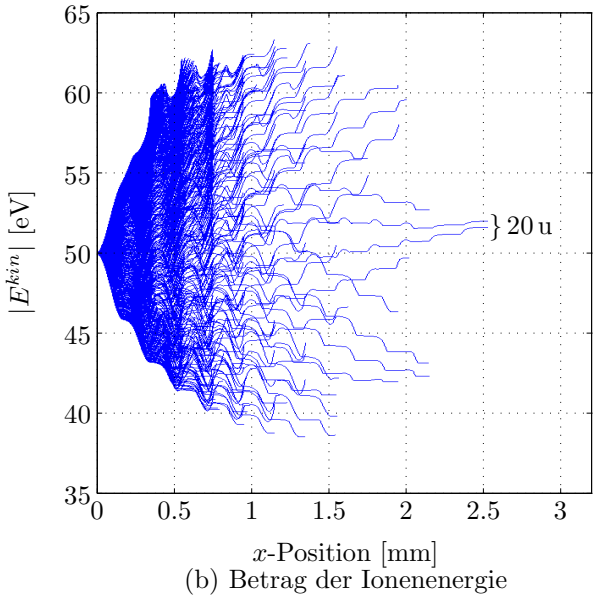
Abb. 4.27.: Messung des Argon Peaks: Auswirkung der Signalpolarität der Ansteuersignale auf die Peakform

Ansteuerung mit vier Signalen Die obigen Simulationen und Experimente zeigen, dass ein einreihiger Massenanalysator in Kombination mit einem Energiefilter zur Massentrennung ausreichend ist, wenn nur zwei Signale zur Ansteuerung zur Verfügung stehen. Wichtig ist für die gegebene Struktur, dass die Signale invertiert sind, wie in Abbildung 4.20 dargestellt.

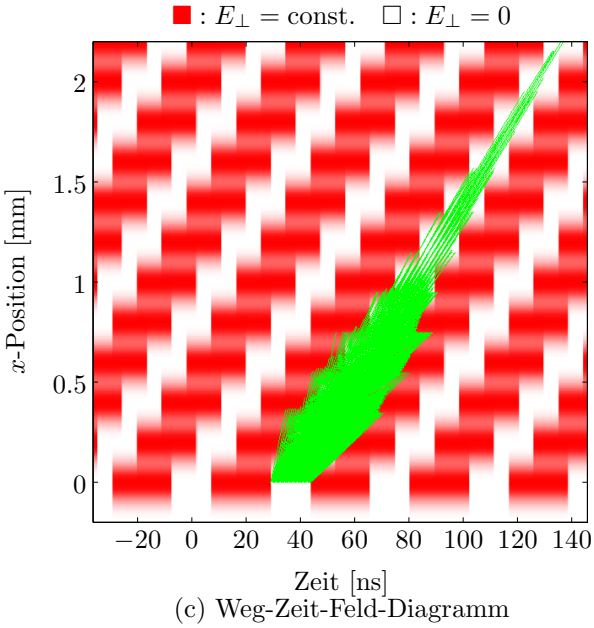
Um nun die Auflösung des Massenanalysators zu erhöhen, wird die Ansteuerung auf vier Signale mit jeweils einer Phasenverschiebung von $\gamma = 90\,^\circ$ erweitert. Abbildung 4.21 zeigt die vier invertierten Signale, die die Elektroden nach Abbildung 4.28(a) ansteuern. Das Simulationsergebnis deutet auf eine wesentlich schärfere Massentrennung in der ersten Hälfte des Massenanalysators hin. Allerdings verlassen die Ionen den Analysator unter einem leichten Winkel, der durch die hohen Randfelder zu erklären ist. In der Praxis lässt sich der Austrittswinkel aber durch eine Feinjustage der Offsetspannung $\overline{S}$ korrigieren. Auch Abbildung 4.28(b) zeigt, dass durch das erweiterte Ansteuerkonzept die Massentrennung wesentlich verbessert wird (Vergleiche mit Abbildung 4.26(b)). Im Anhang zeigt Abbildung A.1 die Auswirkungen bei der Verwendung von vier nicht invertierten Ansteuersignalen.



(a) Ionentrajektorien in Geometrie



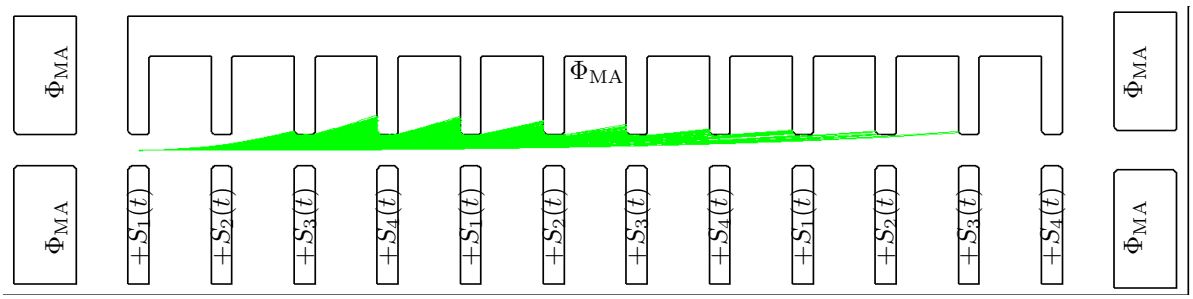
(b) Betrag der Ionenenergie



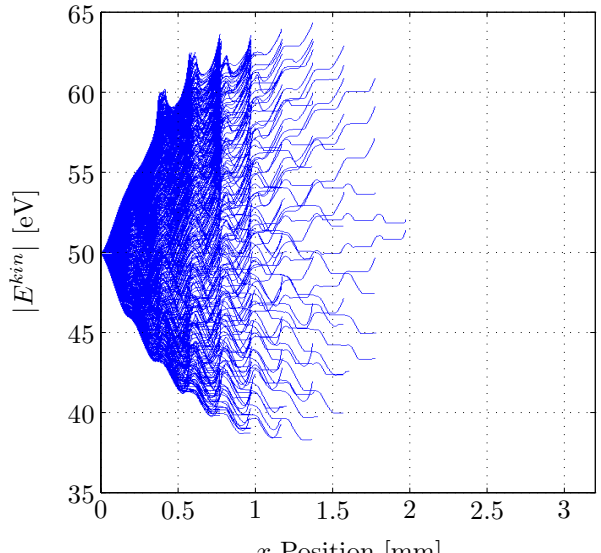
(c) Weg-Zeit-Feld-Diagramm

Abb. 4.28.: Simulationsergebnis: Ansteuerung des Massenanalysators mit vier Signalen

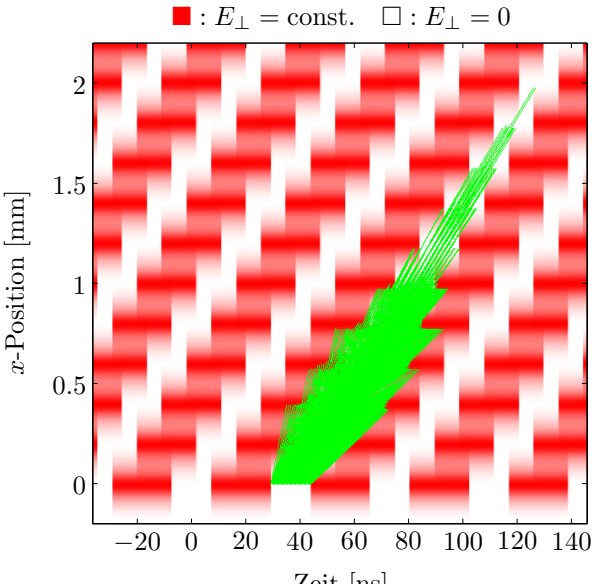
Ansteuerung mit vier Signalen, Geometrievariation: Schmale Elektroden Der Einfluss der Elektrodenbreite auf die Trenneigenschaften wird durch deren Variation untersucht. Werden deutlich schmalere Elektroden (Breite 50 µm) verwendet, wie in Abbildung 4.29(a) gezeigt, können keine der hier simulierten Ionen den Massenanalysator passieren. Der Grund ist der vergrößerte Wirkbereich von Randfeldern zwischen den Elektroden. Dieser wird dargestellt durch die Farbverläufe in Abbildung 4.29(c), die wesentlich ausgeprägter sind als in den vorigen Simulationen.



(a) Ionentrajektorien in Geometrie



(b) Betrag der Ionenenergie



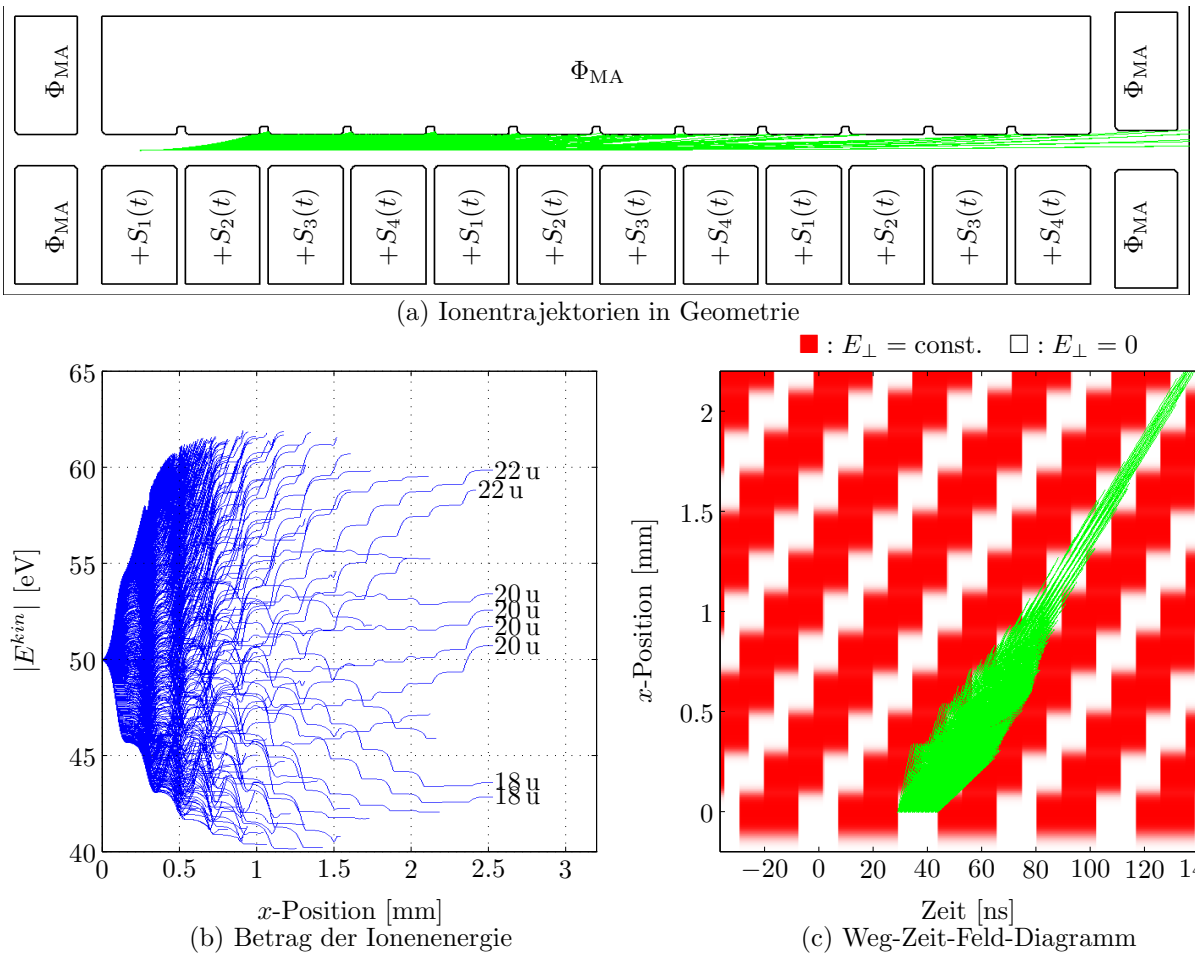
(c) Weg-Zeit-Feld-Diagramm

Abb. 4.29.: Simulationsergebnis: Ansteuerung des Massenanalysators mit vier Signalen (schmale Elektroden)

 ISBN 978-3-86853-332-3

Ansteuerung mit vier Signalen, Geometrievariation: Breite Elektroden Es wird nun die Simulation mit möglichst breiten Elektroden durchgeführt, siehe Abbildung 4.30(a). Die Breite wird mit 180 µm so gewählt, dass sie mit den in Abschnitt 3.2 vorgestellten Herstellungsprozessen kompatibel ist.

Das Ergebnis ist ein verbessertes Trennverhalten, wie es aus Abbildung 4.30(b) deutlich wird. Auch die Transmission erscheint gegenüber den 100 µm breiten Elektroden verbessert. Eine Erklärung dafür sind die räumlich verkleinerten Randfelder, so dass sie in Abbildung 4.30(c) kaum noch zu erkennen sind. In dieser Darstellung erscheinen die Feldgrenzen sowohl in zeitlicher als auch in räumlicher Dimension ‚scharf'.



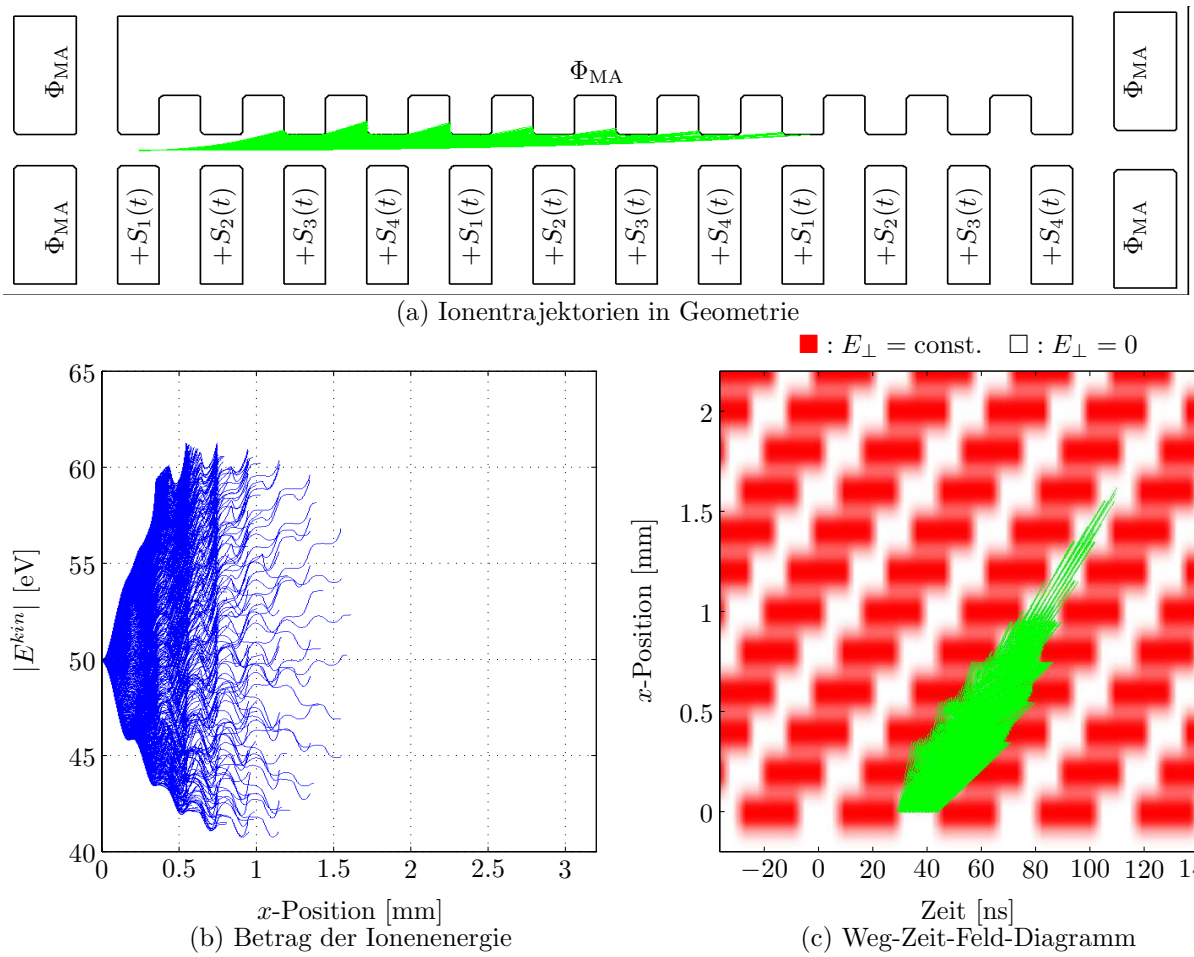
(a) Ionentrajektorien in Geometrie

(b) Betrag der Ionenenergie

(c) Weg-Zeit-Feld-Diagramm

Abb. 4.30.: Simulationsergebnis: Ansteuerung des Massenanalysators mit vier Signalen (breite Elektroden)

Ansteuerung mit vier Signalen, Variation der Signalform Die bisher als ideal angenommenen Rechtecksignale lassen sich in einem realen System wegen parasitärer Kapazitäten zwischen den Elektroden und den Zuleitungswiderständen nicht realisieren. Daher wird der Einfluss der Anstiegszeit t_f der Signalflanken in mehreren Simulationen variiert. Bei einer Anstiegszeit $t_f \leq 1\,\text{ns}$ ist kaum eine Veränderung der Separationseigenschaften zu erkennen, siehe Abbildung A.2 im Anhang. Wird jedoch die Anstiegszeit auf $t_f = 4\,\text{ns}$ erhöht, können unter den gegebenen Startbedingungen keine Ionen mehr den Massenanalysator passieren, siehe Abbildung 4.31. Eine weitere Vergrößerung der Anstiegszeit reduziert die maximale x-Position weiter, die durch die Ionen erreicht wird, siehe Abbildung A.3 im Anhang.



(a) Ionentrajektorien in Geometrie

(b) Betrag der Ionenenergie

(c) Weg-Zeit-Feld-Diagramm

Abb. 4.31.: Simulationsergebnis: Ansteuerung des Massenanalysators mit vier Signalen (Flankensteilheit 4 ns)

 ISBN 978-3-86853-332-3

4.1.6.3. Bewertung von Auflösung und Simulationsergebnissen durch Vergleich mit Experimenten

Ausgehend von dem symmetrischen Ansteuerkonzept mit einem doppelreihigen Massenanalysator und acht Ansteuersignalen wird durch Simulation gezeigt, dass eine Massentrennung bereits durch einen einreihigen Analysator mit nur zwei Ansteuersignalen erreicht wird. Diese Konfiguration ist im anwendungsorientierten Messaufbau realisiert und korrespondiert im Experiment mit den Erkenntnissen aus der Simulation, siehe Abbildung 4.27.

Zur Verbesserung der Auflösung des Systems erfolgt im experimentellen Messaufbau eine Ansteuerung mit vier Signalen, die jeweils um $\gamma = 90\,^\circ$ in ihrer Phase verschoben sind. Experimentell charakterisiert wird ein einreihiger Massenanalysator mit einer Elektrodenbreite von $100\,\mu\text{m}$, wie in Abbildung 4.28(a) dargestellt. Die Signalamplitude wird auf $\tilde{S} = 5\,\text{V}$ eingestellt. Im praktischen Betrieb wird eine Feineinstellung des Gleichanteils der Signalansteuerung $\overline{S}$ für jedes eingestellte Tastverhältnis vorgenommen.

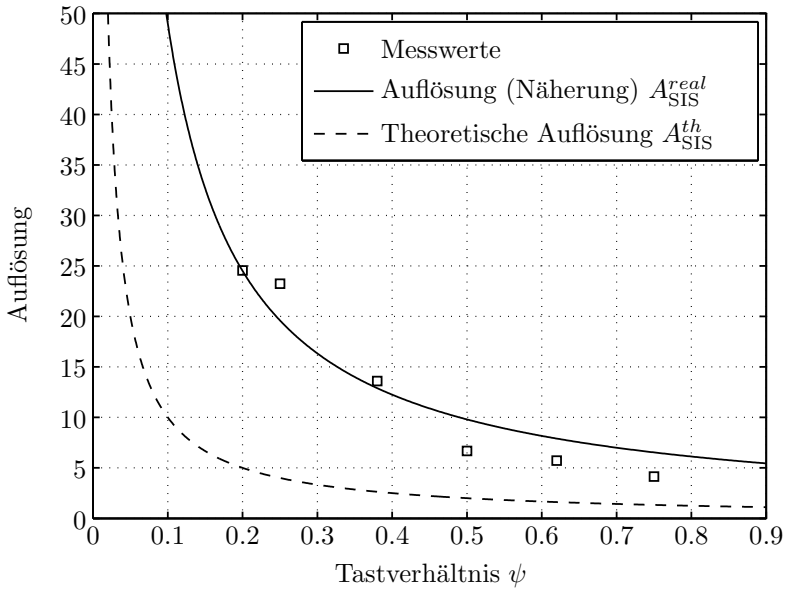


Abb. 4.32.: Vergleich der theoretischen Auflösung mit der experimentell bestimmten Auflösung des SIS-Massenanalysators

In Abhängigkeit vom Tastverhältnis wird die Auflösung des Argon Peaks (rel. Atommasse 40 u) bestimmt. In Abbildung 4.32 werden die Messwerte mit der in Abschnitt 4.1.6.1 bestimmten theoretischen Auflösung A_{SIS}^{th} verglichen. Es ist deutlich zu erkennen, dass die gemessene Auflösung wesentlich größer ist als die theoretisch ermittelte. Aus der stark nichtlinearen Abhängigkeit der Auflösung von dem Tastverhältnis ergibt sich die Abwägung zwischen hoher Auflösung (Selektivität) und großem Tastverhältnis (Sensitivität).

In der Abbildung überlagert dargestellt wird eine Näherung, die durch Minimierung des quadratischen Fehlers in Gleichung (4.60) erzeugt wurde. Für diese Näherung wird das gemessene Tastverhältnis ψ_{mess} eingeführt, das über den Faktor k_{mess}^{th} mit dem eingestellten

Tastverhältnis verknüpft ist:

$$k_{\mathrm{mess}}^{th} = \frac{\psi}{\psi_{\mathrm{mess}}}. \tag{4.61}$$

Für die gezeigte Messung ist $k_{\mathrm{mess}}^{th} = 4.9$, was bedeutet, dass das gemessene Tastverhältnis rund fünf mal kleiner ist als das eingestellte. Begründet wird die Abweichung zwischen Theorie und Experiment mit den sehr stark vereinfachten Annahmen zur Bestimmung der theoretischen Auflösung. In Wirklichkeit ist das ‚feldfreie Fenster' kleiner als für die theoretische Herleitung angenommen. Dies liegt zum einen an der Signalform, die nur näherungsweise einem Rechtecksignal entspricht und zum anderen an den Randfeldern im Massenanalysator. Potenzial zur Verbesserung der Auflösung bietet demnach die Optimierung der Ansteuerelektronik bezüglich Signalform und die in Abbildung 4.30(a) gezeigte Verbreiterung der Elektroden.

 ISBN 978-3-86853-332-3

4.2. Ladungsträgerextraktion aus einem Mikroplasma

Das Plasma stellt eine effektive Variante dar, um Elektronen unter Umgebungsbedinungen, wie sie im PIMMS vorherrschen, zu erzeugen. Insbesondere der hohe Restgasdruck von bis zu einem Pascal mit dem üblichen Sauerstoffanteil verbietet den Einsatz herkömmlicher Elektronenquellen, wie zum Beispiel Filamente oder Feldemitter. Das Plasma ist in der Lage den notwendigen Elektronenstrom für die gewünschte Elektronenionisation bereitzustellen.

Die Anregung eines Niederdruckplasmas kann sowohl durch eine Gleichspannung als auch durch Wechselfelder eingekoppelt werden. Letztere erzeugen erheblich weniger Ionenbeschuss auf die Elektroden der Plasmakammer, was deren Lebensdauer erhöht. Im PIMMS wird das Plasma durch ein Hochfrequenzsignal angeregt, das kapazitiv eingekoppelt wird, wie in Abbildung 4.33 dargestellt.

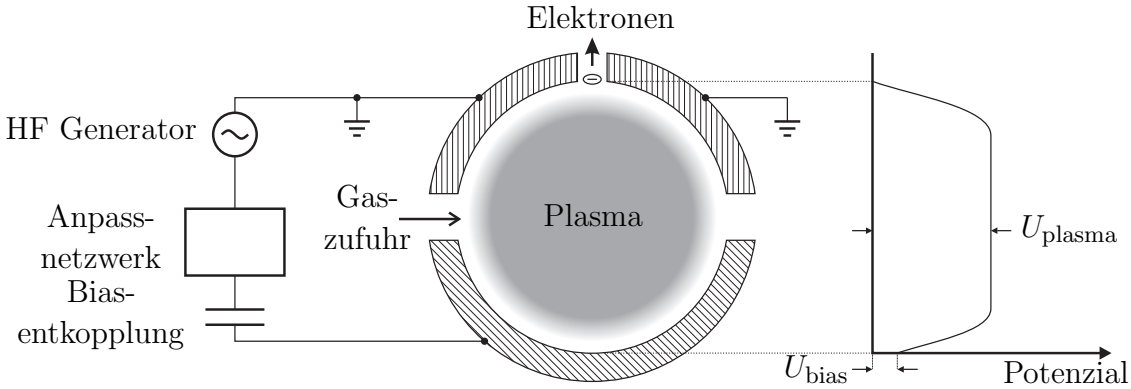


Abb. 4.33.: Hochfrequenzanregung des Plasmas mit Darstellung des Potenzialverlaufs

Untersuchungen eines kapazitiv gekoppelten Mikroplasmas hinsichtlich Leistungs- und Frequenzabhängigkeit zeigen qualitativ, dass mit steigender Frequenz die Ladungsträgerdichte im Plasma steigt [93]. Die Obergrenze für die Anregungsfrequenz wird durch die Plasmafrequenz bestimmt, die im nächsten Abschnitt ermittelt wird. Aus diesen beiden Parametern wird aus dem verfügbaren ISM-Bändern[3] die Anregungsfrequenz 2,45 GHz ausgewählt.

Denkbar ist auch die direkte Erzeugung von Ionen durch das Plasma, wie es zum Beispiel für Elementanalysen in der Massenspektrometrie eingesetzt wird. Hierzu muss jedoch die Energiestreuung der extrahierten Ionen relativ gering sein, was für ein kapazitiv gekoppeltes Plasma, wie es im PIMMS zum Einsatz kommt, nicht der Fall ist. Kommerziell erhältliche Instrumente verwenden daher ein induktiv gekoppeltes Plasma (ICP-MS[4]) [94]. Erste Ansätze zur Miniaturisierung eines induktiv gekoppelten Plasmas sind bereits in der Literatur zu finden [95], jedoch werden diese zur Zeit noch nicht zur Anwendung für die Massenspektrometrie entwickelt.

Die folgenden Abschnitte beschreiben die qualitative Untersuchung des Mikroplasmas im PIMMS und das Design der Plasmakammer. Zunächst werden die Grundlagen der wesent-

[3]ISM-Bänder (Industrial, Scientific, and Medical Band): Für die industrielle, wissenschaftliche und medizinische Nutzung freigegebene Frequenzbänder

[4]ICP-MS: Inductively coupled plasma mass spectrometry

lichen Plasmaparameter zusammengefasst und der verwendete Messaufbau beschrieben. Es folgt die praktische Realisierung der Druckeinstellung in der Kammer und die Untersuchungen zum Betrieb des Plasmas.

4.2.1. Grundlagen zum Plasma

Das Plasma wird als vierter Aggregatzustand der Materie bezeichnet, da es im Gegensatz zum neutralen Gas, teilweise ionisiert ist. Eine Untermenge der Plasmen ist das Niederdruckplasma, wie es bei einigen Prozessen der Mikrosystemtechnik (Kathodenzerstäubung, Plasmaätzen) verwendet wird [2]. Es zeichnet sich dadurch aus, dass die Temperatur der Neutralteilchen nicht wesentlich über der Raumtemperatur liegt, weshalb es auch als kaltes Plasma bezeichnet wird. Auch die Ionen besitzen eine relativ niedrige Temperatur in der Größenordnung von 500 K. Nur die leichten Elektronen, die laut Messungen in einem Niederdruckplasma eine mittlere kinetische Energie von circa $E_e^{kin} = 2\,\mathrm{eV}$ aufweisen [96], haben die Temperatur $T_e = 15500\,\mathrm{K}$. Der Zusammenhang lautet [97]:

$$E_e^{kin} = \frac{3}{2}\,k\,T_e, \tag{4.62}$$

mit der Boltzmann-Konstante $k = 1,381 \cdot 10^{-23}\,\mathrm{J/K}$. Durch diese hohe Elektronenenergie wird das Plasma im Wesentlichen durch Elektronenionisation erhalten. Dabei werden auch Neutralteilchen in einen angeregten Zustand versetzt, die teilweise durch einen Rücksprung in den Grundzustand Photonen ausstrahlen, welche als Leuchten wahrgenommen werden.

Da im PIMMS Argon als Gas eingesetzt wird, welches überwiegend positive Ionen bildet, beschränken sich die folgenden Betrachtungen auf Plasmen mit positiven Ionen: Eine relevante Kenngröße eines Plasmas ist der Ionisierungsgrad, der die Anzahl von positiven Ionenladungen n_i in Relation zu der Anzahl der Neutralteilchen n_n setzt:

$$\alpha = \frac{n_i}{n_n + n_i} \approx \frac{n_i}{n_n}. \tag{4.63}$$

Die gezeigte Näherung gilt dabei für kalte Plasmen, die schwach ionisiert sind: $n_i \ll n_n \rightarrow \alpha \ll 1$. Da das Niederdruckplasma als ideales Gas betrachtet werden kann, berechnet sich seine Teilchenzahl zu [97]

$$n = \frac{p}{k\,T}, \tag{4.64}$$

mit der Temperatur T und dem Druck p des Gases. Zusammen mit Gleichung (4.63) wird die Anzahl der Ionenladungen berechnet:

$$n_i = \frac{\alpha\,p}{k\,T}. \tag{4.65}$$

Ein Plasma befindet sich im Gleichgewicht, wenn es die gleiche Menge an Elektronen n_e und positiven Ionenladungen n_i besitzt. Bis auf seine Randbereiche, die als Dunkelraum bezeichnet werden, ist ein Plasma damit elektrisch quasi-neutral und leitfähig. Zur Bestimmung des Potenzials des Plasmas, ist die Betrachtung des Dunkelraumes notwendig: Durch

die hohe Mobilität der Elektronen treffen diese bevorzugt auf die Seitenwände und fließen ab, wodurch das Potenzial des Plasmas so lange angehoben wird, bis sich ein Gleichgewicht zwischen abfließenden Elektronen und an den Wänden neutralisierten Ionen entsteht. Das Potenzial dieses Plasmas ist damit immer erhöht gegenüber den Seitenwänden. Die Stromdichte $j_{e,i}$ der Elektronen, bzw. Ionen wird berechnet über die jeweilige mittlere Teilchengeschwindigkeit [97]

$$\overline{c_{e,i}} = \sqrt{\overline{c_{e,i}}^2} = \sqrt{\frac{8}{3\,\pi}}\sqrt{\overline{c_{e,i}^2}} = \sqrt{\frac{8}{3\,\pi}}\sqrt{\frac{2\,E_{e,i}^{kin}}{m_{e,i}}}, \tag{4.66}$$

mit der Teilchenmasse $m_{e,i}$ [96]:

$$j_{e,i} = \frac{q\,n_{e,i}\,\overline{c_{e,i}}}{4} = q\,n_{e,i}\sqrt{\frac{E_{e,i}^{kin}}{3\,\pi\,m_{e,i}}}. \tag{4.67}$$

Ein Gleichgewicht der abfließenden Ladungen $j_e = j_i$ stellt sich ein, wenn sich eine Potenzialdifferenz

$$U_{\text{plasma}} = \frac{k\,T_e}{2\,q}\sqrt{\frac{m_i\,T_e}{m_e\,T_i}} \tag{4.68}$$

aufgebaut hat. Für ein Argon Plasma unter Annahme der oben genannten Temperaturen ergibt das ein Potenzial $U_{\text{plasma}}^{Ar} \approx 5\,\text{V}$. Durch diesen Potenzialunterschied entsteht nahe des Randbereiches eine positive Raumladungszone in der nur wenige Elektronen vorhanden sind. Dadurch findet in diesen Bereichen weniger Wechselwirkung zwischen Elektronen und Neutralteilchen statt, wodurch der Bereich weniger leuchtet und deswegen als Dunkelraum bezeichnet wird. Die Breite des Dunkelraumes entspricht der sogenannten Debye-Länge der Elektronen [98]

$$\lambda_{\text{D}e} = \sqrt{\frac{k\,T_e\,\epsilon_0}{n_e\,q^2}} \tag{4.69}$$

$$= \sqrt{\frac{2\,E_e^{kin}\,\epsilon_0}{3\,n_e\,q^2}}, \tag{4.70}$$

mit der elektrischen Feldkonstante $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}\,{}^{A\,s}/_{\text{V m}}$. Sie gibt den Abstand an, nach dem Störungen im Plasma durch Umlagerung der freien Ladungsträger ausgeglichen werden.

Wird die Quasi-Neutralität durch die Auslenkung der Ladungsträger gestört, so sorgt die Rückstellkraft durch das entstehende elektrische Feld für die Anregung einer Schwingung. Die Frequenz dieser Schwingung wird als Plasmafrequenz ω_p bezeichnet, die sich aus den Eigenschwingungen der Elektronen ω_{pe} und der Ionen ω_{pi} zusammensetzt $\omega_p = \sqrt{\omega_{pe}^2 + \omega_{pi}^2}$. Da die Ionen eine wesentlich größere Masse besitzen als die Elektronen und sie eine kaum über Raumtemperatur erhöhte Temperatur besitzen, werden sie als stationär angenommen

und damit ist [98]

$$\omega_p \approx \omega_{pe} = \sqrt{\frac{q^2\, n_e}{\epsilon_0\, m_e}}. \tag{4.71}$$

Die Plasmafrequenz wird also wesentlich durch die Eigenschwingung der Elektronen bestimmt. Ihre Kenntnis ist für die Anregung des Plasmas von Bedeutung, denn für eine Anregungsfrequenz $\omega = 2\,\pi\, f < \omega_{pe}$ können die Elektronen der Anregung folgen und das Plasma absorbiert die eingekoppelte Leistung. Für $\omega > \omega_{pe}$ wird ein großer Teil der eingekoppelten Leistung reflektiert und trägt nicht zur Plasmaerhaltung bei [99].

Die sogenannte Biasspannung U_{bias} ist ein weiterer Plasmaparameter, der in der Praxis zur Überwachung eines Plasmas eingesetzt wird. Sie bezeichnet beim kapazitiv angeregten Plasma den Gleichspannungsanteil, der sich zwischen der gleichpsannungsentkoppelten Anregungselektrode und der Gegenelektrode der Plasmakammer bildet. Sie entsteht aus den verschiedenen Ladungsträgermobilitäten und damit den verschieden großen Strömen, die während eines Phasendurchlaufs des Anregungssignals auf die Elektroden treffen. Die Biasspannung ist damit abhängig von den Ladungsträgerdichten n_e, n_i und deren kinetischer Energie E_e^{kin}, E_i^{kin}. Sie setzt sich zusammen aus der Differenz der beiden Spannungen, die über den Dunkelräumen abfallen ($U_{\text{bias}} = U_2 - U_1$). Da diese beiden Dunkelraumspannungen durch abfließende Ladungsträger gebildet werden, ist die Biasspannung von dem Flächenverhältnis A_2/A_1 der beiden Elektroden abhängig [96]:

$$U_1/U_2 = (A_2/A_1)^4. \tag{4.72}$$

Die Biasspannung verschwindet, wenn die Elektroden gleich groß sind. Die schematische Darstellung des Plasmas mit einem typischen Potenzialverlauf und eingetragener Biasspannung ist in Abbildung 4.33 gezeigt.

4.2.2. Aufbau zur Anregung des Mikroplasmas

Die Hochfrequenzanregung erfolgt nach dem in Abbildung 4.34 gezeigten Schema: Durch einen Mikrowellengenerator[5] mit einer einstellbaren Ausgangsleistung von bis zu 10 W wird die elektrische Leistung zur Verfügung gestellt. Zum Schutz des Generators wird ein Zirkulator[6] verwendet, der eventuell entstehende Rückwärtsleistung auskoppelt und in einem Abschlusswiderstand absorbiert. Zur Überwachung von Vorwärts- bzw. Rückwärtsleistung dient der nachgeschaltete Richtkoppler[7] in Verbindung mit einem Leistungsmessgerät[8]. Einen weiteren Schutz gegen rücklaufende Signale anderer Frequenzen, die zum Beispiel durch Überschläge während der Funkenzündung enstehen können, bietet ein Bandpassfilter in Form einer $\lambda/4$-Stichleitung. Die Impedanzanpassung erfolgt durch einen dreifach verstellbaren Kurzschlussschieber[9]. Bevor das Signal auf die Antenne der Plasmakammer

[5] UKW-Berichte, Sonderanfertigung, 2,45 GHz
[6] Aerotek F61-1FFF
[7] UMCC, 20dB, DC-D001-20S
[8] HP 432A
[9] Triple-Stub Tuner, Maury Microwave, Model 1829

 ISBN 978-3-86853-332-3

gegeben wird, sorgt eine Reihenkapazität für die notwendige Biasentkopplung.

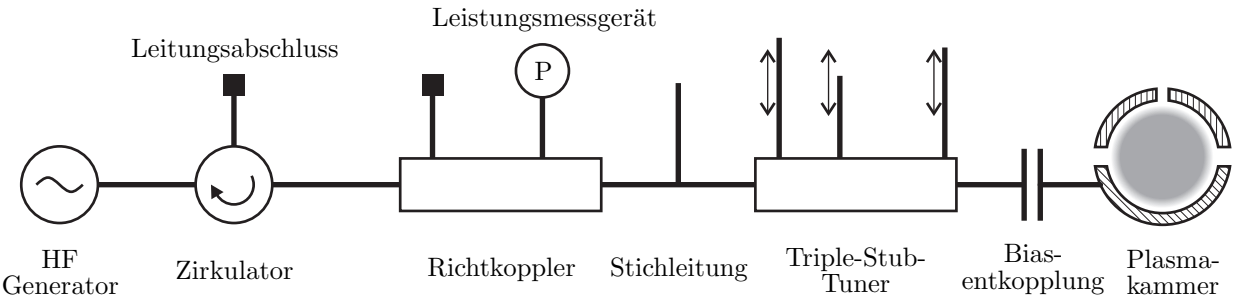


Abb. 4.34.: Schematische Darstellung der verwendeten Hochfrequenz-Elemente zur Leitungseinkopplung in das Plasma

4.2.3. Dimensionierung der Druckverhältnisse in der Plasmakammer

Die Gaszufuhr in die Plasmakammer erfolgt durch eine Glaskapillare mit dem Innendurchmesser d_K und einer definierten Länge l_K. Das mit dem Volumenstrom q_{pV} einströmende Gas verlässt die Plasmakammer wieder durch die Öffnung zur Extraktion der Elektronen. Diese Öffnung wirkt in zweiter Funktion als Druckblende. Durch die Kombination von der Einlasskapillare mit definierter Länge und der Druckblende mit definierter Fläche, stellt sich in der Plasmakammer der Druck $p_\mathrm{PK}(p_v)$ ein, der nur von dem Vordruck auf die Kapillare p_v abhängig ist, siehe Abbildung 4.35.

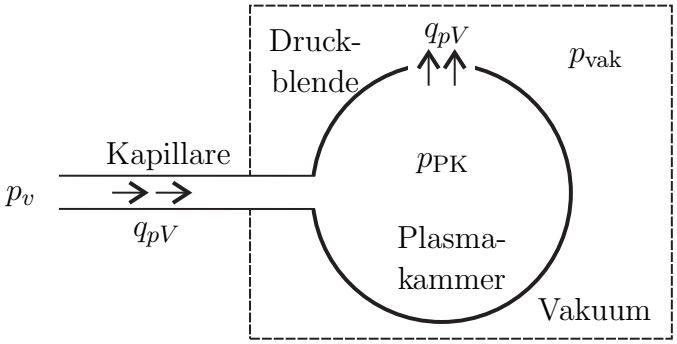


Abb. 4.35.: Schema: Druckeinstellung in der Plasmakammer

Die Extraktionsöffnung der Plasmakammer wird als dünne Druckblende betrachtet [71]. Die Bewertung der vorherrschenden Strömungsart erfolgt durch die Knudsen-Zahl $K_n = \bar{\lambda}/d$, die die Relation zwischen der mittleren freien Weglänge $\bar{\lambda}$ und der kleinsten Abmessung der Druckblende ist. Ist $K_n > 0,5$, so liegt eine Molekularströmung vor. Für die Blendenweite $d = 40\,\mu\mathrm{m}$ folgt $\bar{\lambda} > 20\,\mu\mathrm{m}$, was für einen Druck von $p_\mathrm{PK} < 722\,\mathrm{Pa}$ erfüllt ist, siehe Gleichung (3.1) in Abschnitt 3.3.5.

Parameter	Formelzeichen	Wert	Einheit
Gas		Argon	
Druck in Vakuumkammer	p_{vak}	1	Pa
Kapillarlänge	l_K	100	mm
Kapillardurchmesser	d_K	102	µm
Temperatur	T	300	K
Allg. Gaskonstante	R	8,314	J/K · mol
Dynamische Viskosität Argon	η	$2.2 \cdot 10^{-5}$	Pa · s
Fläche der Extraktionsöffnung	A_{ex}	$40 \cdot 300$	μm^2
Molare Masse	M_{molar}	$39,948 \cdot 10^{-3}$	kg/mol

Tabelle 4.3.: Parameter der Druckberechnung in der Plasmakammer

Der Volumenstrom durch die Blende ist im vorliegenden Fall gegeben durch

$$q_{pV} = \frac{\bar{c}}{4} A_{ex} (p_{\text{PK}} - p_{\text{vak}}), \tag{4.73}$$

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8\,R\,T}{\pi\,M_{\text{molar}}}}, \tag{4.74}$$

mit der mittleren Teilchengeschwindigkeit $\bar{c}$, der allgemeinen Gaskonstante R, der Gastemperatur T, dem Molekulargewicht M_{molar} und der Fläche der Blendenöffnung $A_{ex} = d\,h$ [71]. Wegen $p_{\text{PK}} \gg p_{\text{vak}}$ führt die Vernachlässigung von p_{vak} zu

$$q_{pV} = A_{ex} \sqrt{\frac{R\,T}{2\,\pi\,M_{\text{molar}}}}\, p_{\text{PK}}. \tag{4.75}$$

In Tabelle 4.3 sind die verwendeten Parameter zur Berechnung der Druckverhältnisse in der Plasmakammer zusammengefasst.

Der Volumenstrom durch eine Kapillare wird berechnet durch

$$q_{pV} = \frac{\pi}{256\,\eta} \frac{d_{\text{K}}^4}{l_{\text{K}}} (p_v^2 - p_{\text{PK}}^2). \tag{4.76}$$

Durch Einsetzen von (4.75) in (4.76) ergibt sich der Zusammenhang von Kapillarvordruck p_v und Druck in der Plasmakammer p_{PK} zu

$$p_v = \sqrt{\frac{256\,\eta\,l_{\text{K}}\,A_{ex}}{\pi\,d_{\text{K}}^4} \sqrt{\frac{R\,T}{2\,\pi\,M_{\text{molar}}}}\, p_{\text{PK}} + p_{\text{PK}}^2}. \tag{4.77}$$

Abbildung 4.36(a) zeigt den Kapillarvordruck in Abhängigkeit vom Druck in der Plasmakammer für die in Tabelle 4.3 gezeigten Parameter.

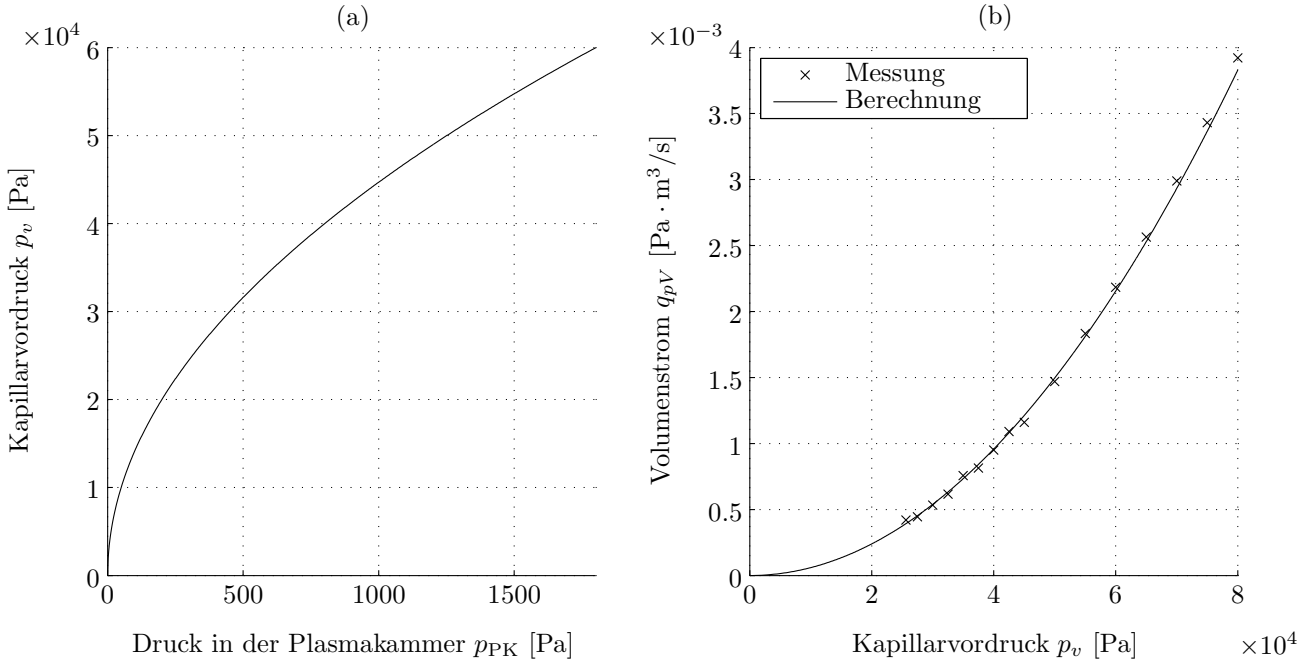


Abb. 4.36.: Drucksteuerung der Plasmakammer durch Vordruckregelung der Einlasskapillare

Die Berechnung des Volumenstromes q_{pV} nach Gleichung (4.76) wird anhand einer Volumenflussmessung bei verschiedenen Kapillarvordrücken überprüft. Durchgeführt wird die Messung mittels eines Massenflussreglers[10] (MFC), dessen Ausgang ohne Nebenfluss mit der Kapillare verbunden ist. Durch den minimalen Regelbereich des MFC lässt sich die Messung nicht für sehr geringe Flüsse durchführen. Die Messungen im Regelbereich zeigen jedoch eine so gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten, dass durch Gleichung (4.76) eine Extrapolation für geringe Flussraten möglich ist, siehe Abbildung 4.36(b).

Aus dieser Darstellung lässt sich der Gasverbrauch des PIMMS ablesen: Für den üblicherweise verwendeten Vordruck von $2 \cdot 10^4\,\mathrm{Pa}$ ergibt sich ein Volumenstrom $q_{pV} = 2,4 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{Pa}\frac{\mathrm{m}^3}{\mathrm{s}} \Rightarrow 0,15\,\mathrm{sccm}$, woraus sich der Argon Gasverbrauch von $6,1\,{}^{\mathrm{Liter}}/_{\mathrm{Monat}}$ ergibt. Aus der quadratischen Abhängigkeit des Vordrucks vom Volumenstrom ergibt sich weiteres Einsparpotenzial des Gasverbrauchs, z.B. werden bei einem Vordruck von $1 \cdot 10^4\,\mathrm{Pa}$ nur noch $1,5\,{}^{\mathrm{Liter}}/_{\mathrm{Monat}}$ an Gas verbraucht.

Zum Zünden eines Plasmas sind Primärladungsträger erforderlich, die durch elektrische Felder beschleunigt werden, so dass sie eine Stoßionisation von neutralen Atomen und Molekülen hervorrufen. Die dadurch erzeugten Sekundärladungsträger tragen ebenfalls zur Stoßionisation bei, so dass ein Lawinendurchbruch entsteht, der zum eingeschwungenen Zustand des Plasmas führt. Die Primärladungsträger entstehen durch zufällige Ionisationsprozesse und Hintergrundstrahlung in der Größenordnung von $1 \cdot 10^5\,\mathrm{m}^{-3}\,\mathrm{Pa}^{-1}\,\mathrm{s}^{-1}$ [28]. Für eine zylindrische Plasmakammer mit einem Durchmesser von 500 µm und einer Höhe von 300 µm entspricht das $6 \cdot 10^{-4}$ Ionen pro Sekunde, womit sich das Plasma nicht zünden lässt. Die Erzeugung von Primärladungsträgern erfolgt deshalb durch einen Funkenüberschlag zwi-

[10] Bronkhorst EL-Flow F-200CV 0,06-3 mln/min Ar

Abmessung / Parameter	Formelzeichen	Wert	Einheit
Vordruck am Kapillareingang	p_{ein}	$1.5 \cdot 10^5$	Pa
Betriebsdruck in Plasmakammer	$p_{\mathrm{PK}}^{\mathrm{betrieb}}$	200	Pa
Zünddruck in Plasmakammer	$p_{\mathrm{PK}}^{\mathrm{zünd}}$	1750	Pa
Innendurchmesser K_1	d_{K1}	100	µm
Innendurchmesser K_2	d_{K2}	25	µm
Innendurchmesser K_3	d_{K3}	250	µm
Innendurchmesser K_4	d_{K4}	100	µm
Kapillarlänge K_1	l_{K1}	300	mm
Kapillarlänge K_2	l_{K2}	18	mm
Kapillarlänge K_3	l_{K3}	100	mm
Kapillarlänge K_4	l_{K4}	300	mm

Tabelle 4.4.: Auslegung der Einlasskapillaren zum Betrieb an einem Gasdruckminderer mit fest eingestelltem Ausgangsdruck von $p_{ein} = 1.5 \cdot 10^5$ Pa

schen zwei eigens dafür strukturierten Elektroden. Die dadurch generierten Ladungsträger reichen aus, um das Plasma zu zünden.

Experimentelle Untersuchungen zeigen, dass die Zündung nur bei einem gegenüber dem Betriebsdruck erhöhtem Druck erfolgt. Für den Betrieb des PIMMS muss diese Druckerhöhung implementiert werden, was einerseits durch eine Vordruckregelung (experimenteller Messaufbau, siehe Abschnitt 3.5) oder andererseits durch eine Kapillarumschaltung (anwendungsorientierter Messaufbau) realisiert wird.

Eine Kapillarumschaltung wird im anwendungsorientierten Messaufbau, wie in Abbildung 4.37 dargestellt, realisiert. Vier hintereinander geschaltete Kapillaren ($K_{1...4}$) werden für den konkreten Anwendungsfall so dimensioniert, dass der notwendige Betriebsdruck in der Plasmakammer erreicht wird. Der Vordruck p_{ein} wird als konstant angenommen, da er in der Regel durch einen Gasdruckminderer fest eingestellt ist. Zur kurzzeitigen Erhöhung des Drucks werden die Kapillaren K_2 und K_3 durch ein totvolumenarmes Umschaltventil[11] überbrückt. Die Auslegung der Kapillarlängen erfolgt anhand der oben beschriebenen Vorgehensweise zur Druckeinstellung in der Plasmakammer und unter Verwendung der Gleichung (4.76). Da es mehrere Lösungen für die Kapillarabmessungen gibt, werden die Abmessungen so gewählt, dass sie eine einfache mechanische Montage zulassen. Tabelle 4.4 fasst die verwendeten Abmessungen und die zu Grunde liegenden Parameter zusammen.

4.2.4. Auslegung der Plasmakammer zur Elektronenerzeugung

Der Einsatz des Mikroplasmas zur Elektronenerzeugung im PIMMS erfordert eine Optimierung hinsichtlich der folgenden Parameter:

[11] Upchurch, V-101D MP 4-Port Valve, Diagonal Flow

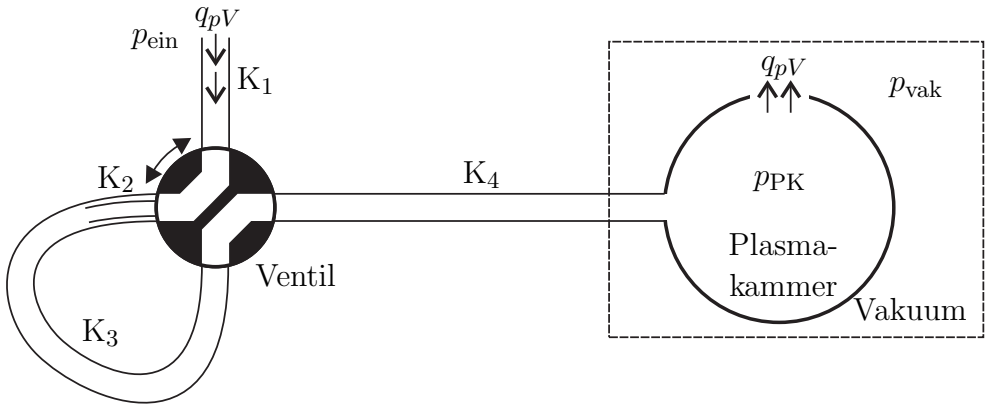


Abb. 4.37.: Schema der Druckumschaltung zur Plasmaversorgung

Elektronenausbeute Eine hohe Elektronenausbeute ist anzustreben, da sie sich direkt auf die Effektivität der Ionisation auswirkt und damit die Sensitivität des Gesamtsystems steigert. Besonders wirkt sich die Transmission der Elektronen von der Plasmakammer in die Ionisationskammer auf diesen Parameter aus.

Betriebsdruck Der Betriebsdruck des Plasmas sollte möglichst gering sein, da durch die Extraktionsöffnung der Elektronen ein druckabhängiger Gasfluss in den übrigen Teil des PIMMS entsteht. Zum einen driftet ein kleiner Teil in die Ionisationskammer und vermischt sich mit der zu messenden Probe. Dadurch entsteht mindestens ein zusätzlicher Peak im Massenspektrum, der im ungünstigsten Fall einen Probenpeak überlagert, dieser lässt sich aber auch als interne Massenkalibrierung nutzen, siehe Kapitel 5. Zum anderen erhöht das ausströmende Plasmagas den Druck im gesamten System, so dass die Pumpleistung der Vakuumpumpe entsprechend höher ausgelegt werden muss. Des Weiteren ist ein niedriger Gasverbrauch für den autarken Betrieb im Feld notwendig, um lange Wartungsintervalle zu ermöglichen.

Leistungsaufnahme Die elektrische Leistungsaufnahme des Plasmas ist zu minimieren, um einerseits den Batteriebetrieb zu ermöglichen und andererseits die Erwärmung des Systems zu vermeiden.

Das initiale Design entsteht aus den Ergebnissen von Referenz [28], in welcher ein Mikroplasma in einer zylindrischen Kammer mit 1 mm Höhe erzeugt wurde. Als Ausgangspunkt wird der Druck $p_{\text{PK}} = 100\,\text{Pa}$, der Ionisierungsgrad $\alpha = 3 \cdot 10^{-6}$ und die mittlere kinetische Energie der Elektronen $E_e^{kin} = 2\,\text{eV}$ angenommen.

Die zylindrische Plasmakammer wird durch zwei Elektroden aus Silizium gebildet, von denen die eine als Antenne wirkt. Die Höhe der Kammer beträgt 300 µm, und sie wird durch Glassubstrate abgeschlossen, wodurch sie sich in den übrigen Herstellungsprozess des PIMMS einfügt. Die entstehenden Ladungsträger werden durch eine Schlitzblende mit der Fläche $A_{ex} = 300 \cdot 40\,\mu\text{m}^2$ aus dem Plasma extrahiert, indem eine Spannung zwischen der Ionisationskammer und der Plasmakammer angelegt wird.

Die folgenden Abschnitte stellen die wesentlichen Schritte der Optimierung hinsichtlich der oben genannten Parameter dar. Weitere Zwischenschritte sind in Referenz [100] dargestellt. Für die gezeigten Abbildungen wird der anwendungsorientierte Messaufbau verwendet, da ausschließlich in diesem die Aufnahme von Fotos im Betrieb des PIMMS möglich ist. Der Mikrowellengenerator wird auf eine Leistung von 6 W eingestellt, da durch die Impedanzanpassung und die Übertragung der Mikrowelle in das Mikroplasma hohe Übertragungsverluste entstehen.

4.2.4.1. Optimierung des Elektronenfokus

Die äußere Form der Plasma- und der Ionisationskammer wird durch mehrere Iterationen so gewählt, dass die Elektronen in die Ionisationskammer fokussiert werden. Dies geschieht mittels einer Trajektoriensimulation, die mit Comsol Multiphysics® [83] durchgeführt wird, wie ausführlich in Kapitel 4.1 beschrieben. Abbildung 4.38 zeigt die ermittelte Struktur mit einer Potenzialdifferenz von 70 V zwischen den beiden Kammern. Die Startpunkte für die simulierten Elektronentrajektorien werden dabei nahe der Extraktionsöffnung der Plasmakammer gewählt. Da zwischen den beiden Kammern keine Ionisation stattfinden soll, muss

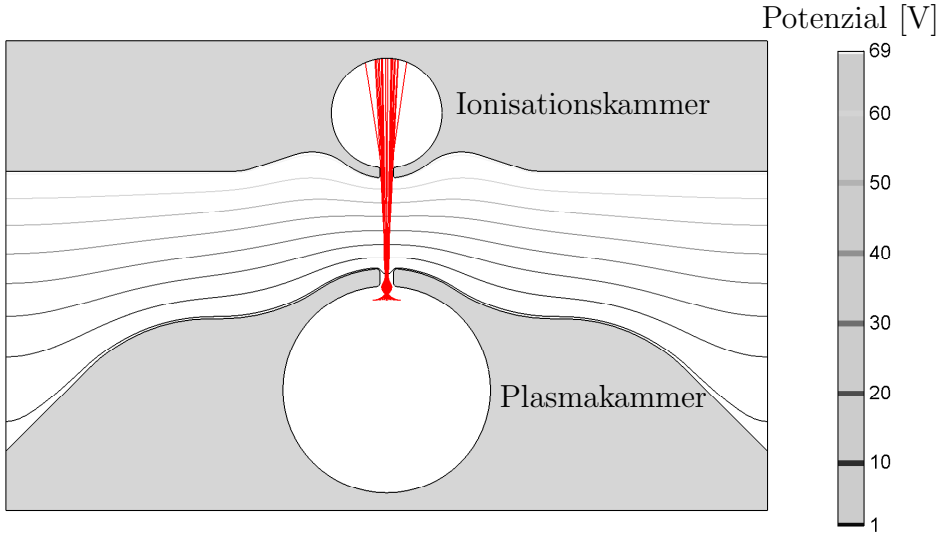
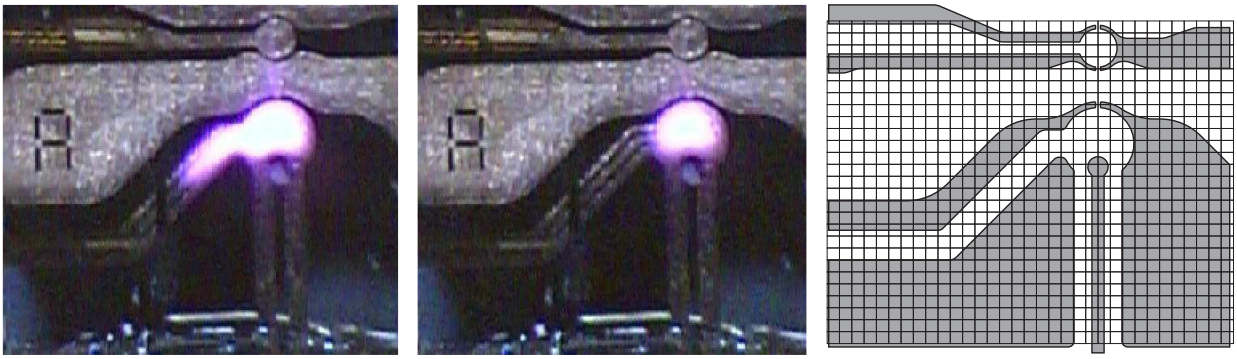


Abb. 4.38.: Simulation der Extraktion der Elektronen aus der Plasmakammer nach Optimierung der Außenform der beiden Kammern (Zusätzlich sind die Äquipotenziallinien eingezeichnet)

der Druck in diesem Bereich um mindestens eine Größenordnung niedriger sein als in den Kammern selbst. Um dies sicherzustellen, wird ein möglichst großer Abstand zwischen den Kammern erforderlich, der den Gasstrom zu den Seiten hin ermöglicht. Dem entgegen wirkt die Forderung nach einem möglichst kurzen Abstand, um eine gute Transmission zu erhalten. Als Kompromiss wird ein Abstand von 300 µm gewählt.

4.2.4.2. Das initiale Design

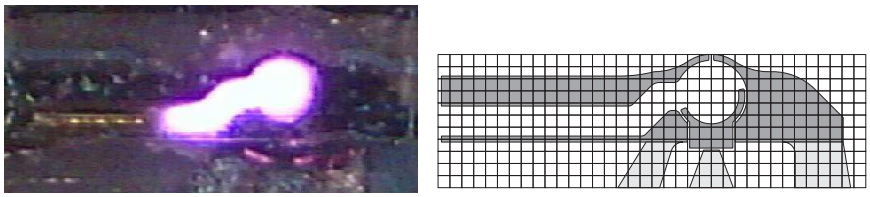
In Abbildung 4.39 ist das initiale Design der Plasmakammer im Betrieb und eine Zeichnung in entsprechender Größe mit überlagertem Maßstab dargestellt. Charakteristisch ist die 1,5 mm lange Stabantenne aus Silizium über die die Mikrowelle zugeführt wird. Die Flächen der Antenne und der Gegenelektrode sind stark unterschiedlich. Die Bereiche neben der Antenne sind mit einem Epoxidharz[12] verschlossen, um das Ausströmen von Gas zu vermeiden. Abbildung 4.39a) zeigt den Betrieb bei einem Druck in der Plasmakammer von 242 Pa, bei dem das Plasma in den Kanal zur Gaszufuhr hineinragt. Wird der Druck auf 113 Pa verringert, so schrumpft das Plasma in die eigentliche Kammer zurück, wie in Abbildung 4.39b) gezeigt.



a) $p_{\mathrm{PK}} = 242\,\mathrm{Pa}$ b) $p_{\mathrm{PK}} = 113\,\mathrm{Pa}$ c) Raster 100 µm

Abb. 4.39.: Initiale Plasmakammer im Betrieb bei konstanter Mikrowellenleistung aber verschiedenen Gasdrücken

Die Funktion dieser Kammer ist ausreichend, um Massenspektren mit dem PIMMS zu erzeugen. Sie wird in den Systemvariationen V009x eingesetzt, vergleiche Tabelle 3.2 auf Seite 30. Allerdings ist ein relativ hoher Betriebsdruck von mindestens 100 Pa bei einer Generatorleistung von mindestens 5 W erforderlich, um das Plasma stabil zu betreiben. Die Leistungsangabe bezieht sich dabei auf die abgegebene Generatorleistung des anwendungsorientierten Messaufbaus, welcher konstruktionsbedingt hohe Übertragungsverluste in der Zuleitung aufweist.



a)$p_{\mathrm{PK}} = 41\,\mathrm{Pa}$ b)Raster 100 µm

Abb. 4.40.: Optimierte Plasmakammer im Arbeitspunkt für den Betrieb im PIMMS

[12]Zwei-Komponenten Epoxidharzkleber: UHU Schnellfest

4.2.4.3. Das optimierte Design

Durch Veränderung der Antennengeometrie wird ein optimiertes Design entwickelt: Zum einen wird die Länge der Antenne minimiert, um Verluste bei der Übertragung der Mikrowelle durch das Silizium zu verringern, und zum anderen wird die Fläche der Antenne so vergrößert, dass sie der Fläche der Gegenelektrode entspricht, siehe Abbildung 4.40b). Dies entspricht den Systemvariationen V010x, vergleiche Tabelle 3.2 auf Seite 30. Das Foto in Abbildung 4.40a) zeigt das optimierte Design im Betrieb bei einem Druck von nur 41 Pa. Deutlich zu erkennen ist das im Vergleich zum initialen Design intensiver leuchtende Plasma. Dies deutet auf bessere Leistungseinkopplung hin.

Der minimale Druck, mit dem sich das Plasma bei einer Leistung von nur 3 W betreiben lässt, liegt bei 28 Pa.

4.2.4.4. Bewertung des Mikroplasmas

Das optimierte Design der Plasmakammer zeigt eine starke Verbesserung hinsichtlich der minimalen Leistung bei minimalem Druck zum Betrieb des Plasmas. Eine Aussage über die tatsächlich im Plasma absorbierte Leistung ist nicht möglich, jedoch zeigen praktische Erfahrungen, dass sich ein Plasma mit einer Leistung von weniger als 1 W stabil betreiben lässt (im experimentellen Messaufbau). Somit wird die tatsächlich aufgenommene Leistung auf circa 100 mW abgeschätzt.

Die Elektronenausbeute ist für beide Designs ausreichend, um Massenspektren mit dem PIMMS aufzunehmen, wie die Messungen in Kapitel 5 belegen. Das optimierte Design bietet durch seine geringeren Mindestanforderungen an Leistung und Druck jedoch ein größeres Potenzial zur Erhöhung des Elektronenstromes. Da die praktische Erfahrung zeigt, dass die tatsächlich eingekoppelte Leistung stark von der Beschaffenheit der Zuleitung abhängt, werden die Parameter Druck und Leistung nach Umbau der Messanordnung erneut optimiert. Wird nur die Trägerplatine gegen ein vergleichbares System ausgetauscht, ist die erneute Einstellung der Leistungseinkopplung nicht erforderlich. Insgesamt erweist sich das Mikroplasma als robuste Elektronenquelle für das PIMMS.

4.3. Entwicklung der Ansteuerelektronik

Neben der Entwicklung des PIMMS-Chips selbst, ist die Elektronik zu dessen Ansteuerung die wichtigste Komponente. Zum einen sind die Anforderungen an die nötigen Module bezüglich Signalgüte und Geschwindigkeit hoch und zum anderen müssen die sehr unterschiedlichen Signalarten ohne gegenseitige Beeinflussung an dem PIMMS-Chip bereitgestellt werden.

Die Ansteuerelektronik für das PIMMS wird zu großen Teilen im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelt, da kommerziell erhältliche Geräte die Anforderungen meist nicht vollständig erfüllen und der Gesamtaufbau aus Einzelgeräten so voluminös werden würde, dass die Zuleitungen eine Länge erreichen, die die Leistungsfähigkeit des PIMMS stark beieinträchtigen. Ein weiterer Nachteil ist, dass Geräte verschiedener Hersteller zueinander synchronisiert werden müssen, was oft nur über einen nicht echtzeitfähigen PC als Steuergerät möglich und damit für die schnelle Ansteuerung und Regelaufgaben nicht geeignet ist.

Ziel dieses Kapitels ist die Entwicklung einer eigenständigen Ansteuerelektronik des Messaufbaus, die mehr Flexibilität bietet als später für den Routinebetrieb eines PIMMS nötig ist, deren Abmessungen wesentlich kleiner sind als der Aufbau aus Einzelgeräten wäre und die echtzeitfähig ist, so dass Mess- und Regelaufgaben unabhängig von einem PC ausgeführt werden. In den folgenden Abschnitten wird die Topologie des Messaufbaus dargestellt, eine kurze Übersicht über die kommerziell eingesetzten Komponenten gegeben, der echtzeitfähige Mikrocontroller vorgestellt, die entwickelten Module ausführlich beschrieben und abschließend eine Diskussion der Miniaturisierungsmöglichkeiten durchgeführt.

4.3.1. Die Topologie der Ansteuerung

Die Ansteuerelektronik für den Messaufbau zur Charakterisierung des PIMMS wird in flexibler Modulbauweise aufgebaut. Das hat den Vorteil, dass einzelne Module verändert oder erweitert werden können, ohne dass eine komplette Neuentwicklung der Elektronik und der dazugehörigen Software nötig ist. Diese Flexibilität wird sich dadurch erkauft, dass die Elektronik für den Messaufbau noch eine Größe von einem 19-Zoll Modulgehäuse mit drei Höheneinheiten besitzt.

Die Ansteuertopologie des Messaufbaus in Abbildung 4.41 zeigt die Module für in das PIMMS eingehende Signale auf der linken Seite und für ausgehende auf der rechten Seite. Auf der unteren Seite ist die Gasversorgung eingezeichnet, die ebenfalls über diese Elektronik gesteuert wird. Eine wesentliche Stärke der verwendeten Topologie ist der Echtzeitbus, der die einzelnen Module mit dem Mikrocontroller (μC) verbindet. Hierüber sind die Regelschleifen und die schnelle Datenkommunikation ausgeführt. Echtzeit bedeutet in diesem Zusammenhang, dass das System mit einem zentralen Takt konstanter Abtastzeit arbeitet, und dass alle Ein- und Ausgaben, sowie die interne Verarbeitung während eines Taktzyklusses ausgeführt werden. Die Benutzerschnittstelle und die Datenspeicherung erfolgt über den PC durch eine asynchrone Verbindung, die zwischen dem in Echtzeit arbeitenden Mikrocontroller und dem Multitasking-Betriebssystem (Windows XP®) kommuniziert.

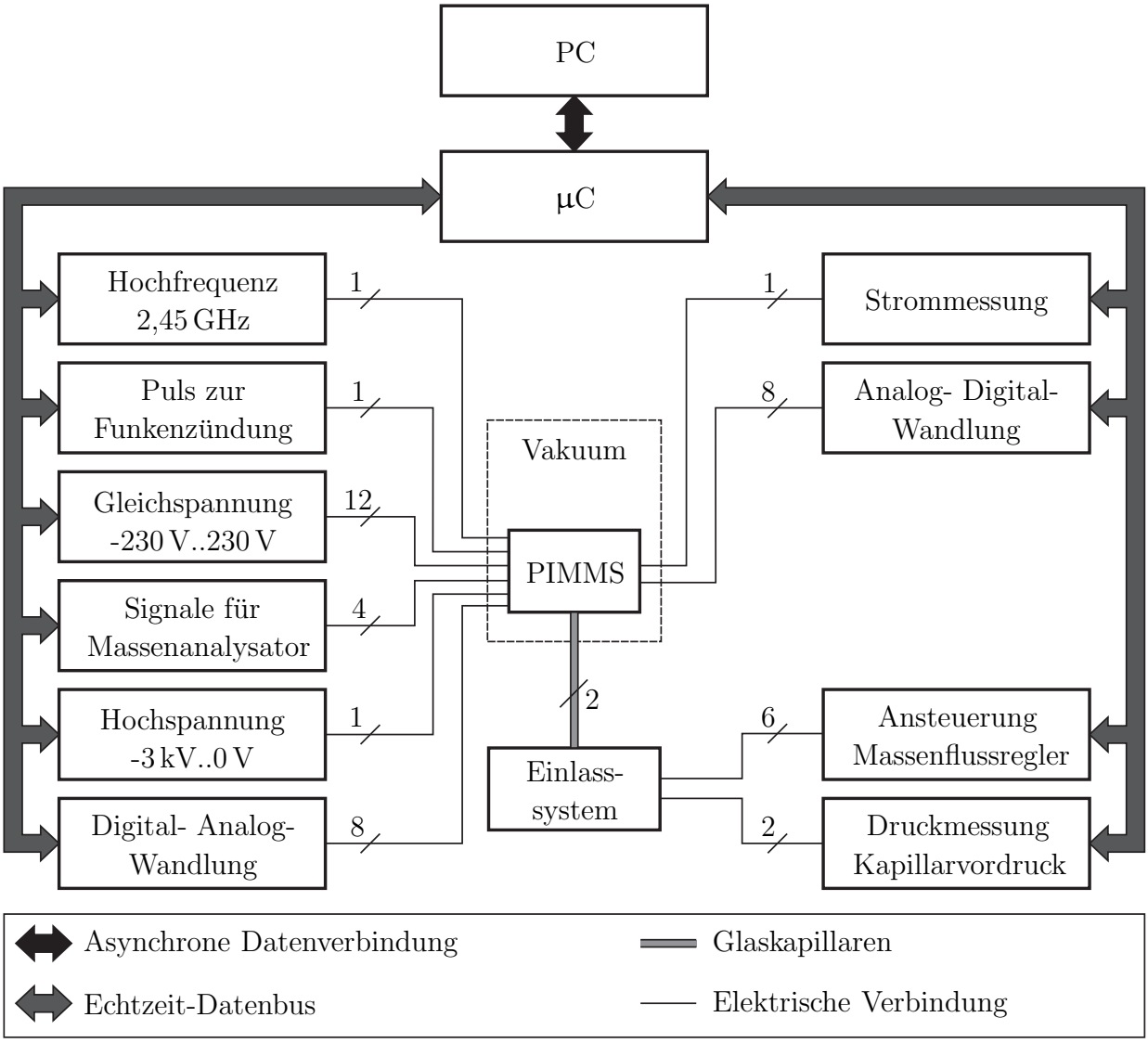


Abb. 4.41.: Ansteuertopologie des Messaufbaus zur Charakterisierung des PIMMS

Die zum Betrieb des PIMMS benötigten Module sind im Einzelnen:

PC Ein PC dient als Benutzerschnittstelle und Einheit zur Datenspeicherung und Auswertung.

µC Der Mikrocontroller ist die zentrale Steuereinheit in Echtzeit. Er kommuniziert über den Echtzeitbus mit den Modulen und über eine serielle Schnittstelle mit dem PC.

Hochfrequenz Als Energiezufuhr des Mikroplasmas dient ein Mikrowellengenerator (2,45 GHz) in Verbindung mit Abstimmelementen und der Biasauskopplung.

Puls zur Funkenzündung Das Zünden des Plasmas erfolgt durch einen Hochspannungsimpuls, der zwischen zwei Zündelektroden in der Plasmakammer angelegt wird.

Gleichspannung Für die Erzeugung der Potenziale der Ionenoptik und des Energiefilters sind mehrere Gleichspannungen nötig, die zu Versuchszwecken den weiten Einstellbereich von -230 V bis 230 V besitzen.

Signale für Massenanalysator Die zeitvarianten Signale für den Betrieb des Massenanalysators haben Rechteckform. Aus den Simulationen für den SIS-Massenanalysator ergeben sich die Anforderungen dafür, siehe Abschnitt 4.1.6.

Hochspannung Für die Verstärkung des Ionenstroms durch eine Mikrokanalplatte oder einen Sekundärelektronenverfielfacher wird eine negative Hochspannung benötigt, die bis zu mehreren Kilovolt einstellbar ist.

Digital-Analog-Wandlung Für den Betrieb von Messbrücken und ggf. die Nachrüstung von Heizelementen zur Probenaufbereitung werden Analogausgänge vorgesehen.

Strommessung Die durch die Ionen übertragene Ladung wird als Ionenstrom gemessen. Die zu erwartende Stromstärke liegt im Bereich von Sub-Pikoampere bis zu wenigen Nanoampere und muss mit möglichst geringer Abtastzeit gemessen werden.

Analog-Digital-Wandlung Für die Erfassung von Zustandsgrößen wie die Temperatur des PIMMS und die Biasspannung des Plasmas sind Analogeingänge vorgesehen.

Einlasssystem Das Gas zum Betrieb der Plasmakammer und das Probengas werden über Kapillaren zugeführt. Die Gasmischung erfolgt dabei über konventionelle Massenflussregler, die über die Elektronik gesteuert werden. Eine überlagerte Druckregelung regelt den Vordruck jeder Kapillare, der über Drucksensoren erfasst wird.

4.3.2. Bussystem und Mikrocontoller

Der Bus ist als 64-poliges Stecksystem nach DIN 41612 ausgeführt, um einen schnellen und flexiblen Tausch von Modulen zu ermöglichen. Der Bus ist mit den folgenden Signalgruppen beschaltet:

- Spannungsversorgungen (Analog: ±5 V, ±15 V, +24 V, Digital: +5 V)
- Digitale Schnittstellen (SPI, I^2C)
- Digitale Ein- / Ausgänge
- Analoge Ein- / Ausgänge

Der Mikrocontroller ist als Taktgeber und Recheneinheit das zentrale Modul des Echtzeitsystems. Der hier verwendete 8 bit RIS[13] Controller ATmega128 [101] verfügt über die notwendige Peripherie, um das PIMMS zu steuern. Die wichtigsten Eigenschaften sind

[13]Reduced Instruction Set

die synchrone serielle Datenschnittstelle Serial Peripheral Interface (SPI) [101], die synchrone serielle Datenschnittstelle für Inter IC Kommunikation (I^2C) [102], die asynchrone Datenschnittstelle für RS232 Kommunikation zum PC, zahlreiche frei konfigurierbare Ein-/Ausgabe (E/A)-Anschlüsse, den internen Analog-Digital-Wandler, u.s.w. Der Mikrocontroller kann durch den eigenen Kern im Betrieb programmiert werden, denn er bietet die sogenannte Bootloader-Funktion, die es ermöglicht, eine neue Firmware über die Datenschnittstelle zu programmieren. Dies ist für den Aufbau eines Messaufbaus von großem Vorteil, da kein separates Programmiergerät benötigt wird. Die Firmware wird in C geschrieben und mit dem AVRgcc compiler aus dem WinAVR Softwarepaket [103] kompiliert.

4.3.3. Modulentwicklung

4.3.3.1. Druckregelung

Im experimentellen Messaufbau wird sowohl das Plasmagas als auch das Probengas über eine Gasmischeinheit mit überlagerter Druckregelung zur Verfügung gestellt. Die PI-Regelung des Drucks wird im Mikrokontroller realisiert, wie bereits in Abschnitt 3.5.1 dargestellt.

4.3.3.2. Funkengenerator zur Plasmazündung

Der zum Zünden des Plasmas notwendige Spannungspuls wird über die in Abbildung 4.42 gezeigte Schaltung realisiert. Ein Signalpuls wird, verstärkt durch einen Transistor, auf einen Übertrager geschaltet. Dieser erzeugt am Ausgang die notwendige Spannung, um das Plasma zu zünden. Die Widerstände dienen zur Strombegrenzung, um eingangsseitig die Schaltung und ausgangsseitig die Dünnschichtleiterbahnen des PIMMS zu schützen.

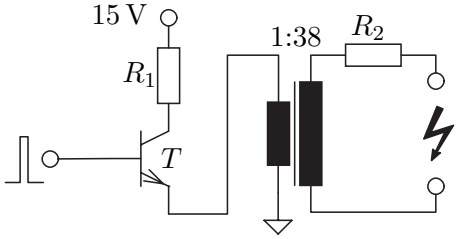


Abb. 4.42.: Schaltskizze des Funkengenerators

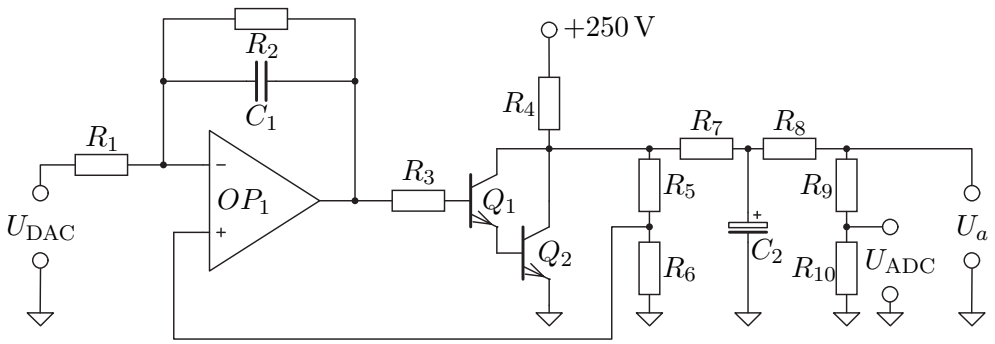
4.3.3.3. Gleichspannungsquellen

Die Gleichspannungsquellen werden zur Erzeugung der zeitinvarianten elektrischen Felder im PIMMS benötigt. Sie erzeugen die Potenziale der Ionenoptik $\Phi_{\mathrm{IK}}, \Phi_{\mathrm{Ex}}, \Phi_{\mathrm{Fo}}, \Phi_{\mathrm{MA}}$, die Potenziale des Sektorfeldes Φ_{S_i}, Φ_{S_a} und weitere Spannungen, die zu Experimentierzwecken verwendet werden. Die Anforderungen für die Spannungsquellen sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst.

Abbildung 4.43 zeigt den analogen Teil des diskret aufgebauten Spannungsreglers. Um die Soll-Ausgangsspannung U_a mit dem Mikrocontroller einzustellen, wird eine dazu proportionale Spannung U_{DAC} durch einen Digital-Analog-Konverter zur Verfügung gestellt.

Anforderung	Wert
Ausgangsspannung	$-230\,\mathrm{V}$ bis $+230\,\mathrm{V}$
Restwelligkeit	$0,01\,\mathrm{V}$
Strombelastbarkeit	$0,8\,\mathrm{mA}$
Auflösung	$0,1\,\mathrm{V}$
Ansprechzeit	$1\,\mathrm{s}$
Anzahl	12 Quellen, erweiterbar
Kurzschlussfestigkeit	dauerhaft
Rücklesung	aller Ausgangsspannungen

Tabelle 4.5.: Anforderungen an die Gleichspannungsquellen



C_1	$100\,\mathrm{nF}$
C_2	$470\,\mathrm{nF}$
OP_1	LM324
$Q_{1,2}$	BFN26
$R_{1,3,8}$	$10\,\mathrm{k\Omega}$
R_2	$100\,\mathrm{k\Omega}$
R_4	$270\,\mathrm{k\Omega}$
$R_{5,9}$	$9,1\,\mathrm{M\Omega}$
R_7	$4,7\,\mathrm{k\Omega}$
$R_{6,10}$	$180\,\mathrm{k\Omega}$

Abb. 4.43.: Positive Teilschaltung einer Gleichspannungsquelle

Diese wird durch eine frequenzkompensierte Regelschaltung, bestehend aus dem Operationsverstärker OP_1 und der Darlington-Transistorstufe $Q_{1,2}$, verstärkt. Der Tiefpass R_7 und C_2 glättet die Spannung bevor sie durch den Schutzwiderstand R_8 auf den Ausgang gegeben wird. Um während des Betriebs des PIMMS automatisch einen Fehlerfall, z.B. durch einen Kurzschluss durch einen Spannungsüberschlag, erkennen zu können, wird die Ausgangsspannung über den Spannungsteiler R_9, R_{10} und einen hier nicht gezeigten Spannungsfolger durch einen Analog-Digital-Konverter zurückgelesen. Da die hier gezeigte Schaltung lediglich den positiven Spannungsbereich abdeckt, wird zusätzlich eine komplementäre Schaltung mit umgekehrten Vorzeichen und den PNP-Transistoren $Q_{1,2} = BFN27$ verwendet. Der Spannungsbereich von -6 V bis +6 V liegt nicht im linearen Bereich der komplementären Schaltungsteile, weshalb eine lineare Operationsverstärkerstufe diesen abdeckt.

Die gewünschte Sollspannung wird dem Mikrocontroller als 16 bit Wert übergeben und dieser aktiviert die entsprechende Teilschaltung. Die oben genannten Spezifikationen werden durch eine lineare Kalibrierung der Teilschaltung erreicht, die der Mikrocontroller anwendet, bevor der Sollwert in den DAC übertragen wird.

4.3.3.4. 3kV-Modul

Für die Bereitstellung der negativen Hochspannung zwischen -3 kV bis 0 V wird ein am Markt verfügbares Modul[14] eingesetzt, für das lediglich die Schnittstelle entwickelt wird: Über analoge Ausgänge werden die Werte für Sollspannung und Strombegrenzung an das Modul übergeben. Die Rücklesung der Istspannung und des Iststromes erfolgt über analoge Eingänge.

4.3.3.5. Signalgenerator für den Massenanalysator

Die Form der zeitvarianten Signale für den SIS-Massenanalysator ist für die Separationseigenschaften entscheidend, wie die in Abschnitt 4.1 vorgestellten Simulationen zeigen. Die zu generierenden Rechtecksignale sollten eine Flankenanstiegszeit besser als 1 ns besitzen. Aus den an das Gesamtsystem gestellten Anforderungen (siehe Abschnitt 2.2) lassen sich die Anforderungen an den Signalgenerator ableiten: Der Zusammenhang zwischen der zu isolierenden Masse m_{opt} und der Signalfrequenz f ergibt sich aus den Gleichungen (4.52),(4.53) und (4.57) zu

$$f = \sqrt{\frac{2\,E_{\mathrm{Ion}}^{kin}}{l_p\,m_{opt}}}. \tag{4.78}$$

In Abschnitt 4.1.5.1 wird gezeigt, dass die minimale kinetische Energie $E_{\mathrm{Ion}}^{kin} = 25\,\mathrm{V}$ nicht unterschreiten darf. Um bei dieser kinetischen Energie die Masse 4 u zu isolieren, d.h. ab der relativen Atommasse 3 u zu messen, ergibt sich die Anforderung an den Frequenzbereich $f \leq 50\,\mathrm{MHz}$. Gleichzeitig wird eine Amplitude von bis zu $10\,\mathrm{V_{ss}}$ bei einstellbarem Tastverhältnis und wobbelfähiger Frequenz benötigt. Auf dem Markt sind nur wenige Signalgeneratoren verfügbar, die diese Anforderungen, insbesondere die große Amplitude mit der benötigten Frequenz, erfüllen.

Tabelle 4.6.: Gegenüberstellung: Signalgenerator AFG3102 und des zu entwerfenden Signalgenerators

Kriterium	**Eigenschaften des AFG3102 [104]**	**Anforderungen an den neuen Generator**
Frequenzbereich:	DC - 50 MHz	5 - 50 MHz
Frequenzauflösung:	1 Hz	mindestens 100 Hz
Amplitude:	0 - $10\,\mathrm{V_{ss}}$	5 - $10\,\mathrm{V_{ss}}$
Anstiegs-/Abfallteit:	4 ns (bei 1 pF Last)	1 ns (bei 1 pF Last)
Kanalanzahl:	2 Kanäle	4 Kanäle
Phasenverschiebung:	einstellbar	einstellbar
Tastverhältnis:	einstellbar	einstellbar
Frequenzwobbelung:	möglich	möglich
Stromaufnahme:	Netzbetrieb	$< 2\,\mathrm{W}$

[14] Spellman, High Voltage Source MPS3N10/24

 ISBN 978-3-86853-332-3

Eine Ausnahme stellt der Arbiträr-Funktionsgenerator AFG3102 von Tektronix® dar, dessen wesentliche Eigenschaften in Tabelle 4.6 zusammengefasst sind. Die Spezifikation von Amplitude, Frequenz, Tastverhältnis und Phasenverschiebung ist grundsätzlich geeignet für den Betrieb des PIMMS. Allerdings bietet der AFG3102 lediglich zwei Signalausgänge, so dass er den SIS-Analysator nur an jeder zweiten Elektrode ansteuern kann, wie in Abbildung 4.23(a) gezeigt. Des Weiteren wirkt sich die Anstiegszeit von 4 ns negativ auf die Auflösung des Massenanalysators aus, siehe Abschnitt 4.1.6. Die Fernsteuerung des Generators lässt sich kaum synchron in die echtzeitfähige Mikrocontrollersteuerung integrieren, so dass durch den zwischengeschalten PC die Echtzeitfähigkeit des Systems verloren geht. Insbesondere bei diesem Modul ist die Synchronisation entscheidend, da die Frequenzwobbelung zur Aufzeichnung eines Massenspektrums absolut synchron mit der Detektion erfolgen muss.

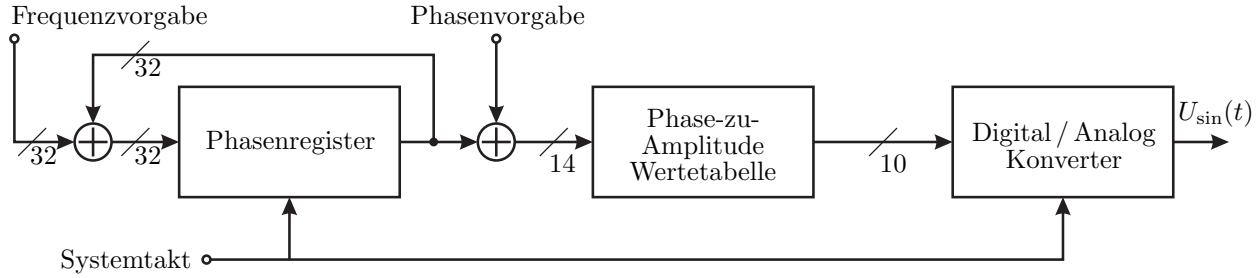


Abb. 4.44.: Blockschaltbild des verwendeten DDS-Synthesizers

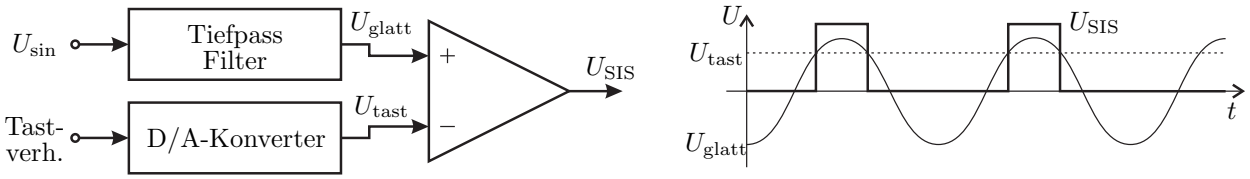


Abb. 4.45.: Filterung und Rektifikation des Sinussignals

Wegen der genannten Einschränkungen durch die Verwendung des herkömmlichen Signalgenerators wird ein Generator entwickelt, der auf die in Tabelle 4.6 dargestellten Anforderungen des PIMMS zugeschnitten ist [105]. Für den gegebenen Anwendungsfall erscheint die Erzeugung des Signals durch das DDS-Prinzip[15] am meisten geeignet. Es ist ein vollständig digitales Verfahren zur Synthese von periodischen Signalen unter Verwendung eines präzisen Quarzoszillators. Seit gut zehn Jahren werden diese Synthesizer als integrierte Schaltkreise angeboten, was eine hohe Taktrate und ein kleines Gehäuse ermöglicht [106]. Für die Ansteuerung des PIMMS wird der AD9851-Chip von Analog Devices® ausgewählt, da er die oben genannten Anforderungen am besten erfüllt. Das Schema dieses DDS-Synthesizers ist in Abbildung 4.44 gezeigt. Der Kern dieses Chips ist die Phase-zu-Amplitude Wertetabelle, die die Phasenlage einer Sinusschwingung mit 2^{14} diskreten Punkten in 10 bit Digitalwerte umwandelt. Die aktuelle Phasenlage ergibt sich aus den oberen 14 bit des Phasenregisters

[15] Direct Digital Synthesis

addiert mit der konstanten Phasenvorgabe. Der Inhalt des Phasenregisters mit einer Breite von 32 bit wird bei jedem Systemtakt um den Frequenzvorgabewert inkrementiert. Da dieser Wert die Anzahl der zu überspringenden Phasenwerte in der Wertetabelle entscheidet, bestimmt er die Frequenz des Ausgangssignals, das durch einen schnellen Digital- zu Analogkonverter ausgegeben wird. Die Ausgangsspannung $U_{\sin}(t)$ ist im Zeit- und Wertebereich quantisiert und beinhaltet neben der gewünschten Grundschwingung auch parasitäre Frequenzanteile.

Um aus $U_{\sin}(t)$ eine Rechteckspannung mit einstellbarem Tastverhältnis zu erzeugen, wird ein Komparator in Verbindung mit einem Digital- zu Analogkonverter verwendet, wie in Abbildung 4.45 gezeigt. Eine Tiefpassfilterung von $U_{\sin}(t)$ ist erforderlich, um die parasitären Frequenzanteile sicher herauszufiltern und damit das entstehende Phasenrauschen zu minimieren. Das Tastverhältnis wird über die Spannung U_{tast} eingestellt. Die Ausgangsspannung $U_{\text{SIS}}(t)$ des Komparators ist eine Rechteckspannung mit einer Amplitude von 5 V, die direkt zur Ansteuerung der Elektroden verwendet werden kann.

Zur Anhebung der Ausgangsamplitude auf $10\,\text{V}_{\text{ss}}$ wird optional ein breitbandiger Differenzverstärker eingesetzt, da neben der Grundfrequenz der Rechtecksignale auch deren Oberwellen mit Frequenzen bis in den unteren GHz-Bereich übertragen werden müssen. Der Differenzverstärker mit seinen dimensionierten Bauelementen ist in Abbildung 4.46 gezeigt. Da dieser Verstärker einen Eingangsstrom benötigt, der größer ist als der maximale Ausgangsstrom des AD9851, werden dessen Ausgangsströme mit jeweils einem Spannungsfolger nach Abbildung 4.47 verstärkt.

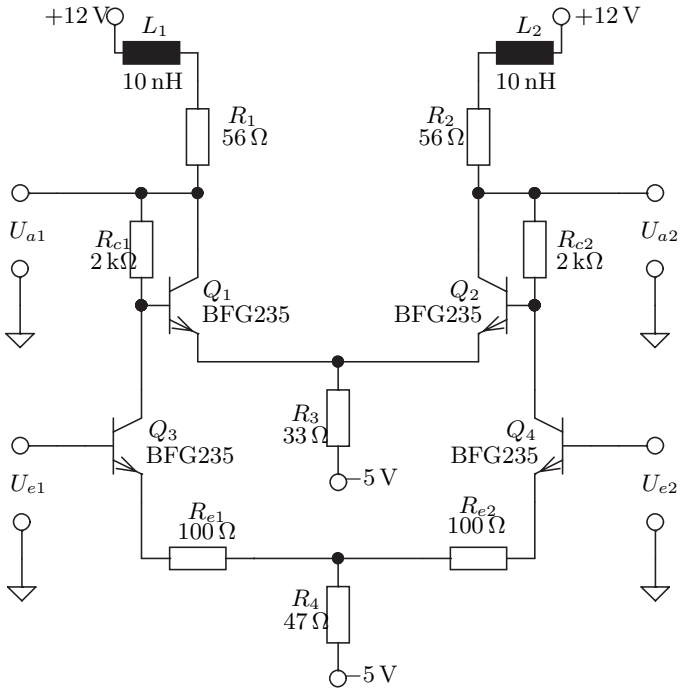


Abb. 4.46.: Differenzverstärker

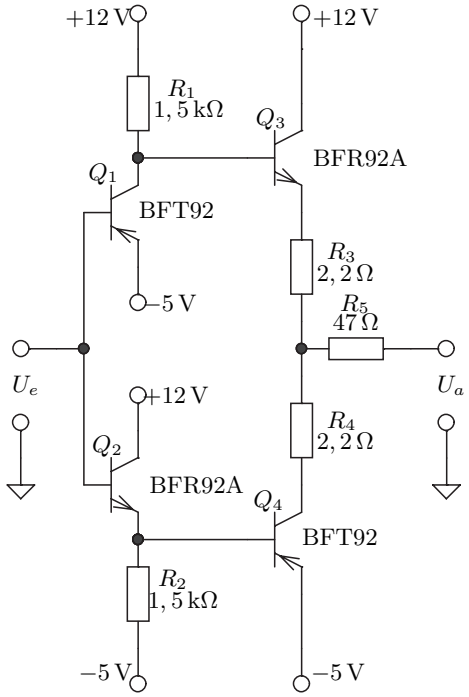


Abb. 4.47.: Spannungsfolger

Die Ankopplung des Signalgenerators an das PIMMS ist entscheidend, daher wird dieser Signalgenerator im experimentellen Messaufbau verwendet, bei welchem die Leiter-

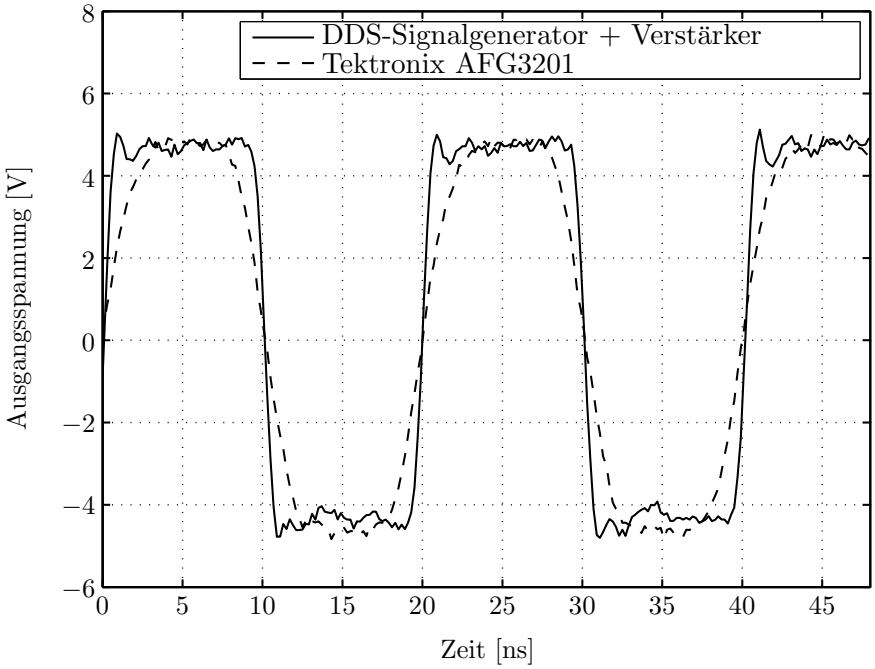


Abb. 4.48.: Vergleich der Signalformen zwischen DDS-Signalgenerator inklusive Verstärker und AFG3102-Funktionsgenerator

bahnlänge zum PIMMS minimiert ist, siehe Abbildung 3.12. Der Gleichspannungsanteil $\overline{S}$ der Signale wird über eine passive Potenzialtrennung hinzuaddiert.

Abbildung 4.48 vergleicht die Ausgangsspannung von dem entwickelten DDS-Generator inklusive Verstärker mit dem AFG3102-Funktionsgenerator. Die Verkürzung der Flankenanstiegszeiten gegenüber dem AFG3102-Funktionsgenerator ist deutlich zu erkennen. Durch das Entfernen der Verstärkerstufe wird die Amplitude der Signale auf 5 V reduziert, ohne dabei die Signalform zu verfälschen. Für den Einsatz im experimentellen Messaufbau wird der DDS-Signalgenerator verwendet, wobei der Einsatz der Verstärkerstufe optional ist.

4.3.3.6. Elektrometerverstärker

Die Sensitivität des Massenspektrometers wird von der Umwandlung des an der Detektorelektrode auftreffenden Ladungsträgerstromes in ein elektrisches Signal und dessen Verstärkung bestimmt. Wünschenswert wäre die Detektion einzelner Ladungsträger, doch dies ist mit vertretbarem Aufwand kaum möglich, denn Messgrenzen werden durch das Rauschen vorgegeben. Das Signal- zu Rauschverhältnis (SNR[16]) stellt die Signalleistung S zur Rauschleistung N ins Verhältnis

$$\mathrm{SNR}_{\mathrm{db}} = \frac{S}{N}. \tag{4.79}$$

Um ein hohes SNR bei gegebenem Signal zu erhalten, ist das Rauschen möglichst gering zu halten. Bevor geeignete Maßnahmen zur Minderung und Filterung des Rauschens gegeben wird, wird ein kurzer Überblick über die in diesem Fall relevanten Rauschmechanismen

[16]Signal-to-noise ratio

gegeben [107]:

Schrotrauschen Ein elektrischer Strom entsteht durch die Überlagerung von bewegten Ladungsträgern, die genau die Elementarladung oder ein Vielfaches davon tragen. Treffen zum Beispiel in einem Massenspektrometer einfach geladene Ionen auf einen Faraday-Detektor, so ist das bildlich vergleichbar mit Schrotkörnern, die auf eine Platte geschossen werden. Der gemessene Strom besitzt dann einen Rauschanteil, der als Effektivwert

$$i_{\text{eff}} = \sqrt{2\,e\,I_0\,\Delta f}, \tag{4.80}$$

mit der Elementarladung e und dem Gesamtstrom I_0, ausgedrückt wird und abhängig von dem Frequenzintervall Δf ist. Schrotrauschen entsteht ebenfalls in einem stromdurchflossenen Leiter oder Halbleiter mit dem Effektivwert nach Gleichung (4.80).

Thermisches Rauschen Durch die thermisch angeregte Bewegung von freien Ladungsträgern in einem Leiter oder Halbleiter entsteht an den Leiterenden eine statistisch schwankende Spannung. Diese Spannung wird als thermisches Rauschen oder als Johnson Rauschen bezeichnet. Der mittlere quadratische Effektivwert für ein gegebenes Frequenzintervall Δf ist

$$\overline{u^2} = 4kTR\Delta f, \tag{4.81}$$

mit der Boltzmann-Konstante k, der absoluten Temperatur T und dem Widerstand R zwischen den Leiterenden. Da $\overline{u^2}$ von der absoluten Frequenz unabhängig ist, spricht man von „weißem Rauschen“.

1/f-Rauschen Eine Überlagerung weiterer bisher in der Literatur noch nicht vollständig beschriebener Rauschmechanismen ergibt ein Rauschen, das im Frequenzspektrum zu höheren Frequenzen in seiner Intensität proportional zum Kehrwert der Frequenz nachlässt. Es wird oft auch als „flicker noise“ bezeichnet.

Das Rauschen des Faraday-Detektors mit nachgeschaltetem Elektrometerverstärker ist eine Überlagerung der oben beschriebenen Rauschphänomene und ergibt eine spektrale Leistungsdichte $W_{\text{rausch}}(f)$, wie in Abbildung 4.49 gezeigt, wobei der Dirac-Impuls den Gleichanteil des Signals darstellt.

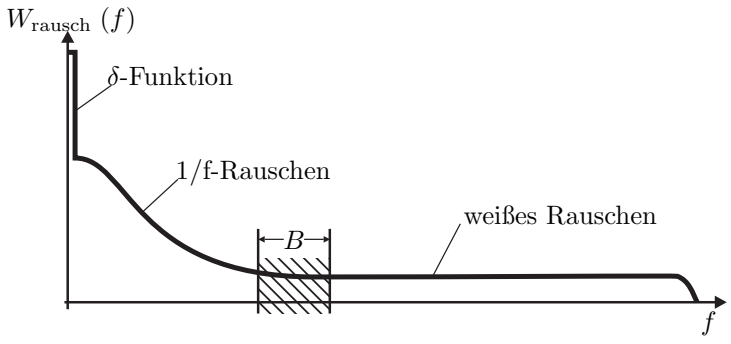
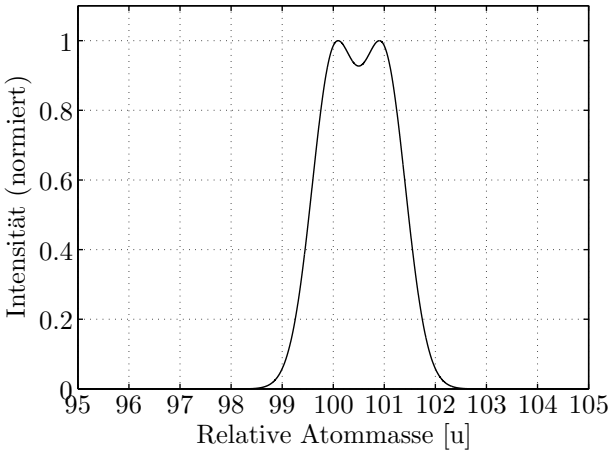
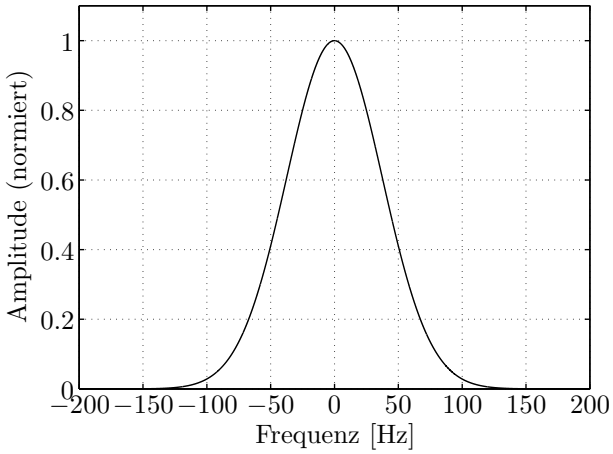


Abb. 4.49.: Typisches Rauschspektrum einer Detektor-Verstärker-Einheit



(a) Gauß-Peakmodell: $^{m}/_{z}\,100$ und $^{m}/_{z}\,101$



(b) Frequenzspektrum eines zeitlich aufgenommenen Massenspektrums an der Anforderungsgrenze

Abb. 4.50.: Abschätzung der minimalen Bandbreite des Elektrometerverstärkers

Um das Rauschen des Messsignals zu vermindern, wird eine Bandbreitenbegrenzung B eingesetzt, die gerade so groß gewählt werden muss, wie das Messsignal es erfordert. Um die minimal nötige Bandbreitenbegrenzung zu bestimmen, wird ein Massenpeak näherungsweise durch eine Gauß-Funktion $f_{\Delta\mathrm{m}}$ in Abhängigkeit von der relativen Atommasse m

$$f_{\Delta m}(m) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\,\pi}}\,\exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{m-\mu}{\sigma}\right)^2\right) \tag{4.82}$$

beschrieben, wobei σ die Standardabweichung und μ die Peakposition ist. Das 50%-Kriterium ist erfüllt, wenn der Funktionswert nach der halben Messzeit pro Masse $t_{\Delta m}$ auf die Hälfte seines Maximalwertes abgefallen ist:

$$f_{\Delta m}\left(0.5\,t_{\Delta m}\right)\,\sigma\sqrt{2\,\pi} \stackrel{!}{=} \frac{1}{2}. \tag{4.83}$$

Diese Bedingung wird durch

$$\sigma = t_{\Delta m}\sqrt{-\frac{1}{8\ln\left(0.5\right)}} \tag{4.84}$$

erfüllt.

Abbildung 4.50(a) zeigt beispielhaft zwei überlagerte Peaks bei der Masse 100 u und 101 u, die eine Halbwertsbreite von $\Delta m = 1$ u besitzen.

Durch die Anforderung an die Messzeit pro Masse $t_{\Delta m}$ kann das Massenspektrum durch

$$m = \frac{t}{t_{\Delta m}} \tag{4.85}$$

in eine Zeitfunktion umgewandelt werden. Die anschließende Fourier-Transformation von Gleichung (4.82)

$$f_{\Delta m}\left(\frac{t}{t_{\Delta m}}\right) \circ\!\!-\!\!- F_{\Delta m}(\omega) = \exp\left(-\frac{1}{2}\sigma^2\omega^2\right) \tag{4.86}$$

ermöglicht die Darstellung im Frequenzbereich mit der Kreisfrequenz $\omega = 2\,\pi\,f$. Für die formulierte Anforderung Messzeit pro Masse $t_{\Delta m} = 10\,\frac{\mathrm{ms}}{\Delta m}$ ist das Frequenzspektrum in Abbildung 4.50(b) gezeigt. Die durch die Bandbegrenzung B hervorgerufenen Verzerrungen werden durch Integration von Gleichung (4.86) ermittelt.

$$2\int_0^{\frac{B}{2}} \exp\left(-2\sigma^2\pi^2 f^2\right) df = \frac{1}{\sqrt{2\,\pi}\,\sigma}\,\mathrm{erf}\left(\frac{\sigma\,\pi}{\sqrt{2}}\,B\right) \tag{4.87}$$

Da sich (4.87) nicht elementar integrieren lässt, wird mit der Fehlerfunktion $\mathrm{erf}(x)$ in der tabellarischen Form gearbeitet [88]. Soll die Verzerrung der Peaks weniger als 1 % betragen, muss

$$\mathrm{erf}\left(\frac{\sigma\,\pi}{\sqrt{2}}\,B\right) \stackrel{!}{=} 0,99 \tag{4.88}$$

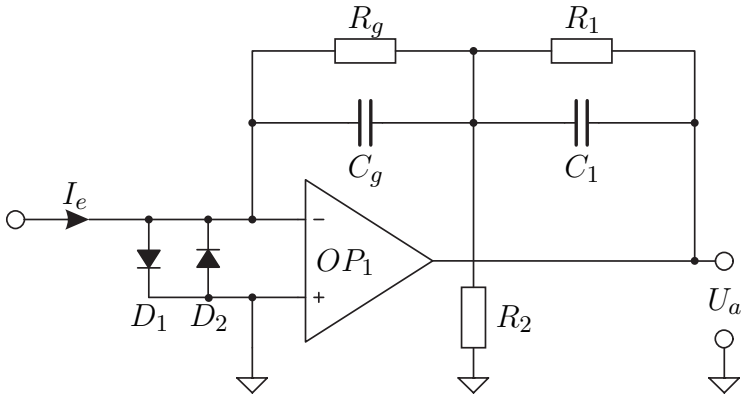
gelten. Für die gegebenen Anforderungen ergibt sich die minimale Bandbreite $B > 193\,\mathrm{Hz}$.

Das Rauschspektrum der Detektor-Verstärkereinheit zeigt besonders für niedrige Frequenzen ein erhöhtes Rauschen, wie bereits in Abbildung 4.49 gezeigt. Es liegt daher nahe, das Stromsignal in einen Frequenzbereich mit niedrigem Rauschen zu transformieren, wie es zum Beispiel bei Messungen mit Lock-in-Verstärkern gehandhabt wird [108]. Zur Frequenztransformation wird das zu messende Signal moduliert, zum Beispiel bei lichtoptischen Systemen durch ein drehendes Schlitzrad. Im PIMMS ist der Ionenstrom I_{Ion} bereits durch die Massentrennung im Analysator moduliert, jedoch zeigt die Abschätzung der Anzahl $n_{\frac{1}{f}}$ der Ionen pro Periode

$$n_{\frac{1}{f}} = \frac{d\,I_{\mathrm{Ion}}}{e\,f} = \frac{0,25\cdot 1\,\mathrm{pA}}{1,6\,10^{-19}\,\mathrm{C}\cdot 25\,\mathrm{MHz}} = 0,063, \tag{4.89}$$

dass kein periodisches Signal am Ausgang existiert. Im Durchschnitt ist bei einem Strom von 1 pA nur jeder 16. Periodendurchlauf im Massenanalysator mit einem Ion besetzt. Aus diesem Grund kann das bereits modulierte Signal nicht direkt zur Strommessung nach dem Lock-in-Prinzip verwendet werden.

Da die zusätzliche Modulation des Ionensignals mit einem Transmissionsverlust verbunden ist, erscheint die direkte Verstärkung des Ionenstromes, trotz des stärkeren Rauschens in den unteren Frequenzbereichen, am sinnvollsten. Entwickelt wird dazu ein Elektrometerverstärker nach Abbildung 4.51. Er besteht aus einem Operationsverstärker, der mit R_g als Parallelgegenkopplung beschaltet ist [109]. Als Operationsverstärker wird der AD549L von Analog Devices® gewählt [110], da er über einen sehr geringen Eingangsruhestrom verfügt und im Vergleich zu anderen Typen ein geringes Rauschen in den unteren Frequenzbereichen aufweist.



Bauteil	Wert
R_g	5 GΩ
R_1	9,09 kΩ
R_2	1 kΩ
C_g	20 pF
C_1	100 nF
D_1, D_2	FD333
OP_1	AD549L

Abb. 4.51.: Schaltplan des Elektrometerverstärkers

Die maximal übertragene Frequenz wird durch die parasitäre Kapazität der Zuleitung in Verbindung mit der Eingangsimpedanz des Elektrometerverstärkers begrenzt. Im Messaufbau wird ein doppelt geschirmtes Kabel[17] mit einer Länge von 1,5 m verwendet, das eine Kapazität von 152 pF aufweist. Zusammen mit der Eingangskapazität des Verstärkers von circa 21 pF und der Eingangsimpedanz von rund 5 GΩ ergibt sich die Grenzfrequenz ≈ 1 Hz. Dies ist bei weitem nicht ausreichend, um die Spezifikation hinsichtlich Geschwindigkeit zu erfüllen, jedoch wird zu diesem Zeitpunkt der Schwerpunkt auf das Messrauschen und die Modularität des Aufbaus gelegt. Für eine spätere Entwicklung sollte der Elektrometerverstärker zur Geschwindigkeitsoptimierung im Vakuum nahe des PIMMS platziert werden.

Die Verstärkung V der gezeigten Schaltung beträgt

$$V = \frac{U_a}{I_e} = -R_g \left(1 + \frac{R_1}{R_2}\right) = 0,0505 \frac{\mathrm{V}}{\mathrm{pA}}. \tag{4.90}$$

Durch die verwendete Betriebsspannung von ±15 V wird der Ionenstrom im Bereich [-200 pA, ... ,+200 pA] linear verstärkt.

4.3.4. Miniaturisierungspotenzial der Ansteuerelektronik

Die in den vorigen Abschnitten vorgestellte Ansteuerelektronik wurde für die Charakterisierung des PIMMS im Hinblick auf die maximale Flexibilität entwickelt. Für die spätere Produktentwicklung ist die Miniaturisierung der Elektronik unerlässlich, da sie wesentlich zum Volumen des Gesamtsystems beiträgt. Die folgenden Ideen sollen das Miniaturisierungspotenzial der Ansteuerelektronik aufzeigen:

Beschränkung der Funktionalität Die vorgestellte Elektronik bietet einen größeren Funktionsumfang, als für den Routinebetrieb eines PIMMS nötig ist. Beispielsweise können mehrere Kanäle der Gleichspannungsversorgung eingespart und deren Einstellbereich drastisch verringert werden. Die Hochspannungsversorgung für eine MCP könnte auf

[17] Belden 9222 Triaxialkabel, 1,5 m

1,2 kV reduziert werden und die maximale Leistung der Hochfrequenz ist mit 2 W ausreichend.

Einsatz von integrierten Schaltkreisen Einhergehend mit dem vorigen Punkt lassen sich bisher diskret aufgebaute Komponenten durch integrierte Schaltkreise ersetzen. Zum Beispiel sei hier die Gleichspannungsversorgung genannt, die zu großen Teilen durch den integrierten Schaltkreis HV256 [111] ersetzt werden kann. Zur Strommessung ist seit kurzem der integrierte Analog-Digital-Konverter DDC316 [112] auf dem Markt, dessen Eingänge Ströme in der Größenordnung von Pikoampere umsetzen.

Komponenten aus anderen Anwendungsfeldern Die Elektronikkomponenten, die für die Ansteuerung des PIMMS benötigt werden, sind in anderen Anwendungsgebieten bereits auf dem Markt verfügbar. Ein heutiges Mobiltelefon mit einem Volumen unter 100 cm^3 besitzt genug Rechenleistung um neben der Echtzeitsteuerung des PIMMS auch dessen Datenauswertung und die Benutzerschnittstelle zu übernehmen. Darüber hinaus bietet es einen Hochfrequenzgenerator mit einer Sendeleistung von bis zu 2 W, der zur Energieversorgung des Plasmas ausreichend ist. Eine Hochspannungsversorgung mit mehreren Kilovolt Ausgangsspannung wird in Nachsichtgeräten verwendet und wurde für diesen Einsatzzweck auf ein Volumen von wenigen Kubikzentimetern reduziert.

Diese genannten Beispiele zeigen, dass die Miniaturisierung der Elektronik nicht eine Frage der physikalischen Machbarkeit, sondern die des wirtschaftlich sinnvollen Entwicklungsaufwands ist.

 ISBN 978-3-86853-332-3

5. Charakterisierung des Gesamtsystems

Die in den vorigen Kapiteln beschriebenen Komponenten werden abschließend als Gesamtsystem, bestehend aus dem PIMMS-Chip, der Ansteuerelektronik und dem Vakuumsystem, charakterisiert. In einigen Messungen sind verrauschte Messdaten auszuwerten, so dass für diese eine Methode zur Ermittlung der Peakintensitäten entwickelt wird. Diese wird im folgenden Abschnitt beschrieben, bevor sie in den darauf folgenden Abschnitten auf die Messdaten angewendet wird.

5.1. Ablauf einer Messung

Messungen werden sowohl in dem anwendungsorientierten als auch in dem experimentellen Messaufbau, siehe Abschnitt 3.5, durchgeführt. Wie bereits dargestellt unterscheiden sich diese Aufbauten im Wesentlichen durch die Ansteuerelektronik des SIS-Massenanalysators und der Einlasssysteme. Der hier beschriebene Ablauf einer Messung wird jedoch für beide Aufbauten gleichermaßen durchgeführt:

Vorbereitung Nach dem Einsetzen eines neuen PIMMS wird das System abgepumpt und die Elektronik eingeschaltet. Da die Anforderungen an das Vakuum zum Betrieb des Systems relativ niedrig sind, kann mit Messungen direkt nach dem Hochfahren der Pumpen begonnen werden, in der Regel sind das wenige Minuten. Das Plasma wird gezündet und der Probengasdruck eingeregelt. Bevor Massenspektren aufgezeichnet werden, erfolgt die halbautomatische Feinjustage der Fokus- und Energiefilterspannungen. Diese werden so eingestellt, dass der Totalionenstrom bei deaktiviertem Massenanalysator maximiert wird. Nach diesen Schritten ist das System einsatzbereit; das Plasma kann dauerhaft betrieben werden.

Aufzeichnung der Rohdaten Zur Messung des Massenspektrums wird die Frequenz des SIS-Signalgenerators durchgestimmt. Synchron dazu wird für jede eingestellte Frequenz der Ionenstrom gemessen und digitalisiert. Der Frequenzbereich wird durch den zu messenden Massenbereich und die kinetische Energie der Ionen bestimmt. Über das Tastverhältnis der Ansteuersignale lässt sich eine Abwägung zwischen Selektivität und Sensitivität finden, siehe Abschnitt 4.1.6.3. Wenn das System mit einer MCP-Detektoreinheit ausgestattet ist, wird über deren Betriebsspannung die Verstärkung so eingestellt, dass die zu untersuchenden Massenpeaks im linearen Messbereich des Elektrometerverstärkers liegen.

Erstellung des Massenspektrums Um aus den Rohdaten ein Massenspektrum zu erstellen, ist die Umrechnung der Frequenz- in die Massenskala notwendig. Der Zusammenhang lautet nach Gleichung (4.57):

$$m_{opt}(f) = \frac{2\,E_{\mathrm{Ion}}^{kin}}{l_p^2\,f^2}, \tag{5.1}$$

mit der ortsaufgelösten Periodenlänge l_p (siehe Gleichung (4.52)). Abbildung 5.1 zeigt den Zusammenhang (5.1) für den verwendeten Massenanalysator mit $l_p = 800\,\mu\mathrm{m}$ in Abhängigkeit von der kinetischen Energie der Ionen. Aus dieser Darstellung wird deutlich, dass die Einstellung der kinetischen Energie eine Messbereichsumschaltung bildet, die es ermöglicht, für den gewünschten Massenbereich die optimale Ausnutzung des gegebenen Frequenzbereichs zu wählen.

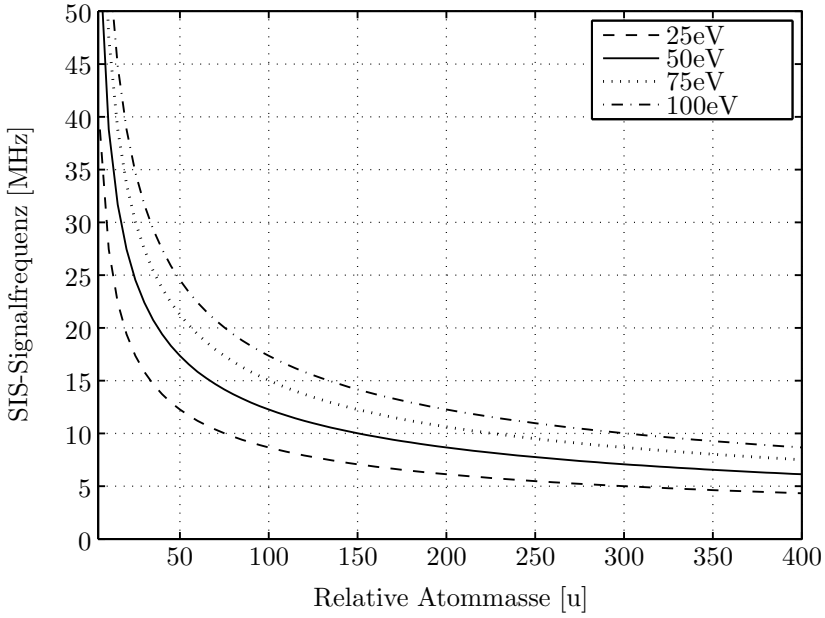


Abb. 5.1.: Zusammenhang zwischen SIS-Signalfrequenz und relativer Atommasse des verwendeten PIMMS

Bei der gezeigten Umrechnung wird gleichzeitig eine Massenkalibrierung durchgeführt, um eventuelle Drifteffekte in der kinetischen Energie der Ionen auszugleichen. Hierbei gibt es zwei Verfahren: Die *externe* und die *interne* Massenkalibrierung. Bei der externen Massenkalibrierung wird die Massendrift des PIMMS unmittelbar vor Beginn der Messreihe mit einer Testsubstanz ermittelt und anschließend in den Messergebnissen korrigiert. Bei der internen Massenkalibrierung wird ein bekannter Massenpeak im Spektrum der Probe als Referenz verwendet und dadurch die Massendrift minimiert. Bei den in den folgenden Abschnitten gezeigten Messungen wird meist der Argon-Peak (40 u) und zusätzlich der Peak des doppelt ionisierten Argons (20 u) für die interne Massenkalibrierung verwendet.

5.2. Auswertung von verrauschten Messdaten

Das Rauschen der Detektor-Verstärkereinheit stellt die untere Messgrenze hinsichtlich der Peakintensität dar. Um auch intensitätsschwache Peaks auflösen zu können, wird die Anzahl der Messungen pro Atommasse erhöht. Das Messrauschen wird im einfachsten Fall durch Mittelwertbildung reduziert. Die Problemstellung ist dabei, dass sich benachbarte Massenpeaks überlagern und dadurch nicht eindeutig von einander trennbar sind. Dies ist insbesondere der Fall, wenn die benachbarten Intensitäten stark unterschiedlich sind. Durch Verfahren, die auf der Kenntnis des Systemverhaltens basieren, lässt sich die Trennung verbessern.

Ein solches Verfahren ist zum Beispiel die inverse Faltung, die in der optischen Spektrometrie angewendet wird: Aus systemtheoretischer Sicht kann das Massenspektrometer als Übertragungsfunktion G_{MS} modelliert werden, die wie eine Faltungsoperation auf ein ideales Massenpektrum wirkt. Da das ideale Massenspektrum die gesuchte Größe ist, liegt es nahe, eine inverse Faltung mit G_{MS} auf das Ausgangssignal anzuwenden. Um durch dieses Verfahren aber eine Verdoppelung der Massenauflösung, und damit eine bessere Diskretisierung des Massenspektrums, zu erhalten, muss das Signal- zu Rauschverhältnis allerdings mindestens 100 : 1 betragen [113]. Dies ist für das PIMMS nicht in jedem Messbereich zu erfüllen.

Um trotz des relativ kleinen Signal- zu Rauschverhältnisses genaue Massenspektren zu ermitteln, werden für das vorliegende System Massenpeaks durch Gauß-Funktionen approximiert. Ein Massenpeak bei Masse m_n des PIMMS wird durch die Gauß-Funktion (4.82) aus Abschnitt 4.3.3.6 modelliert, die auf ihr Maximum normiert ist:

$$f_{\mathrm{peak}}(m) = \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{m-m_0}{\sigma}\right)^2\right). \tag{5.2}$$

Dabei ist σ, wie in Gleichung (4.84), durch

$$\sigma = \frac{m_n}{A\sqrt{-8\,\ln(0.5)}} \tag{5.3}$$

mit der Auflösung $A = m_n/\Delta m$ des PIMMS nach dem 50 %-Kriterium verknüpft. Unter der Annahme, dass nur diskrete Massen im Spektrum vorhanden sind, werden die Messwerte durch die Linearkombination aller Massenpeaks approximiert:

$$f^n_{\mathrm{peak}}(m) = \exp\left(\frac{4\,\ln(0.5)\,(m-m_n)^2\,A^2}{m_n^2}\right), \tag{5.4}$$

$$I^{\mathrm{approx}}_{\mathrm{Ion}}(m) = \sum_n a_n\, f^n_{\mathrm{peak}}(m). \tag{5.5}$$

Jeder Massenpeak wird dazu durch einen Proportionalitätsfaktor a_n skaliert. In Vektor-

schreibweise lautet Gleichung (5.5):

$$I_{\mathrm{Ion}}^{\mathrm{approx}} = \boldsymbol{F}\,\vec{a} = \begin{pmatrix} f_{\mathrm{peak}}^{1} & \cdots & f_{\mathrm{peak}}^{n} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 & \cdots & a_n \end{pmatrix}^{\mathrm{T}}. \tag{5.6}$$

Zur Bestimmung der Koeffizienten a_n wird ein überbestimmtes Gleichungssystem mit den Messwerten $\vec{I}_{\mathrm{Ion}}^{\mathrm{mess}}$ aufgestellt und unter Minimierung der Fehlerquadratsumme gelöst:

$$\vec{I}_{\mathrm{Ion}}^{\mathrm{mess}} = \boldsymbol{F}\,\vec{a}. \tag{5.7}$$

Die anschließende Normierung auf den maximalen Koeffizienten führt zum Massenspektrum.

Abbildung 5.2 zeigt die Rohdaten des Massenspektrums aus der Mischung von Argon, Neon und Kohlenstoffdioxid. Die Peaks der verrauschten Daten werden durch Gauß-Funktionen approximiert und das Ergebnis im unteren Teil der Abbildung als Balkendiagramm dargestellt. Es wird aber deutlich, dass die tatsächliche Peakform im Fußbereich nicht genau mit der Gauß-Funktion übereinstimmt. Insgesamt wird das Massenspektrum aber gut durch die Approximation repräsentiert, so dass dieses Verfahren in den folgenden Abschnitten immer dann angewandt wird, wenn sich die Peaks nicht eindeutig vom Messrauschen trennen lassen.

 ISBN 978-3-86853-332-3

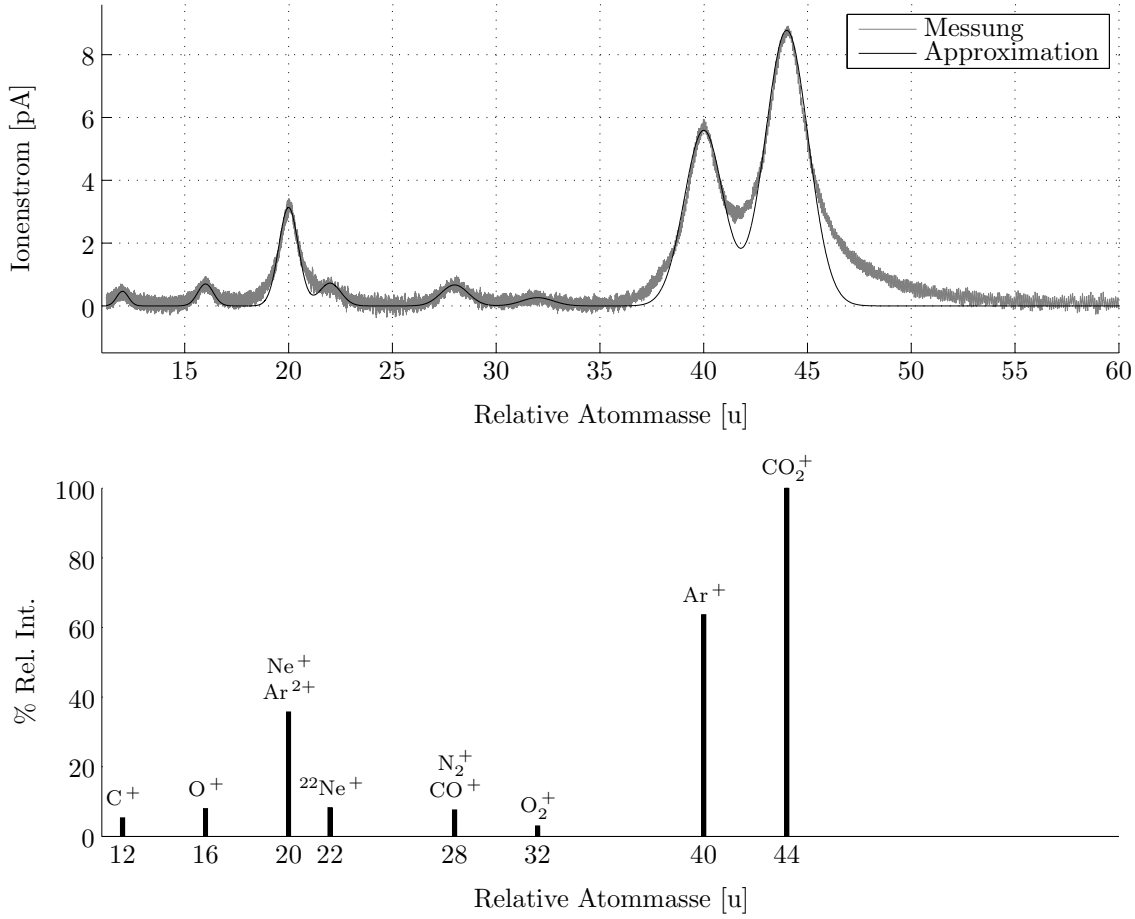


Abb. 5.2.: Messdatenauswertung angewandt auf das Massenspektrum von Argon, Neon, CO_2

5.3. Systemcharakterisierung durch Messung von Massenspektren

Das Systemverhalten des PIMMS wurde in einigen Aspekten bereits in den Detailkapiteln vorgestellt:

- Die erreichte Auflösung wird in Abschnitt 4.1.6.3 gemessen und mit der theoretischen Auflösung verglichen.
- Der Einfluss der Polarität der SIS-Ansteuersignale auf die Peakform ist in Abschnitt 4.1.6.2 durch Simulationen und Experimente ermittelt.
- Die berechneten Fokussierungseigenschaften des Totalionenstroms werden in Abbildung 4.4 experimentell bestätigt.
- Abschnitt 4.1.5.3 bestätigt die Simulation des Verlaufs der Fokusspannung durch ein Experiment.

Die Messung von Massenspektren zeigt weitere Eigenschaften des PIMMS. Neben der Vorstellung der experimentell realisierten Funktion des Systems werden einige Besonderheiten des PIMMS in den folgenden Abschnitten dargestellt.

5.3.1. Massenbereich und dynamischer Bereich, Dimerbildung

Um den Massenbereich und den dynamischen Bereich des PIMMS zu charakterisieren, wird ein Massenspektrum von FC43[1] aufgezeichnet. Diese Kalibrierflüssigkeit wird für die Massenkalibrierung herkömmlicher Massenspektrometer für positive Ionen verwendet. Sie erzeugt im Spektrum Massenpeaks, die über einen weiten Massenbereich verteilt sind und kaum über ‚Seitenpeaks' verfügen. Die Intensitäten sind jedoch stark von dem verwendeten Gerät abhängig, weshalb diese beim Vergleich von unterschiedlichen Literaturquellen erheblich von einander abweichen, siehe Vergleich im Anhang A.3.

Die Messung von FC43 durch das PIMMS erfolgt als sogenannte ‚Headspace'-Analyse, bei der das Gas über der flüssigen Probe analysiert wird. Da die Messung mit dem experimentellen Aufbau durchgeführt wird, erfolgt die Messung bei einem Headspace-Druck von circa 100 mbar abs., denn bei diesem Druck kann das Probengas direkt der Einlasskapillare zugeführt werden. Durchgeführt wird die Messung unter Verwendung einer MCP[2] im System V010 E2.

Das Messergebnis ist in Abbildung 5.3 gezeigt. Die Intensitäten, im Vergleich zum Basispeak Argon (=100%), sind relativ klein, zum Beispiel nur 2,5 % für $^m/_z$ 69. Durch Anwendung des Peakfit-Algorithmus aus Abschnitt 5.2 werden die Intensitäten weiterer Massenpeaks des FC43 bestimmt und mit den Referenzdaten verglichen, siehe Tabelle 5.1.

[1] Perfluorotributylamine, Chemische Formel: $(CF_3(CF_2)_3)_3N$, Molekularmasse: 671 u, Siedepunkt: $170 - 180\,^\circ C$

[2] Photonis Nr. G10-2x0.6/ST/13 $U_{MCP} = 1000\,V$

 ISBN 978-3-86853-332-3

Der überwiegende Teil der relevanten Massenpeaks aus der Referenzliste [114] wird mit dem PIMMS bestimmt. Die auftretende Abweichung der Intensitäten kann mit den verschiedenen Bedingungen der Ionisation erklärt werden: Die Elektronenionisation findet bei vergleichsweise hohem Druck von ca. 28 Pa statt und die für diese Messung verwendete Elektronenenergie weicht mit 100 eV ebenfalls von der üblichen Energie (70 eV) ab. Zwei Peaks bei hohen Massen (m/z 414 und m/z 502) lassen sich mit der gezeigten Messung nicht eindeutig nachweisen, was sowohl auf die Ionisationsparameter als auch auf das zu kleine Signal-zu-Rauschverhältnis zurückzuführen ist.

Tabelle 5.1.: Vergleich von Messung und Referenzliste der FC43 Kalibrierlösung

	PIMMS	**PIMMS**	**Aus Referenz [114]**
m/z	Relative Intensität zum Basispeak [%]	Relative Intensität zu m/z 69 [%]	Relative Intensität $> 5\,\%$ [%]
69	2,49	100	100
100	0,29	11	19
114	0,07	3	11
119	0,13	5	16
131	0,30	12	72
169	1,07	43	7
219	0,57	23	78
264	0,13	5	27
414	-	-	9
502	-	-	8

Mit dieser Messung ist der in einem Scan erreichte dynamische Bereich dokumentiert: Der Argon Peak wird als Basispeak auf 100 % skaliert. Der kleinste noch messbare Peak ist m/z 114 mit einer relativen Intensität von 0,07 %, woraus sich der dynamische Bereich 1400 ergibt. Eine weitere Steigerung ließe sich durch die Aufnahme von mehreren Spektren bei verschiedenen Verstärkungen der MCP erreichen.

Zusätzlich zu den Peaks die dem FC43 zugeordnet werden, wird bei m/z 80 ein Peak mit einer Intensität von 0,8 % gegenüber dem Argonpeak detektiert. Bedingt durch den hohen Druck während der Ionisation ergibt sich eine erhöhte Wahrscheinlichkeit für die Bildung des Argon-Dimers (Ar_2^+: m/z 80), wie es aus der ICP-Massenspektrometrie[3] bekannt ist. Abbildung 5.4 zeigt eine frühere Messung ohne FC43, bei der die MCP über den Spezifikationen betrieben wurde ($U_{\mathrm{MCP}} = 1300\,\mathrm{V}$). Auch in dieser Messung ist der Peak bei m/z 80 deutlich zu erkennen. Eine Verunreinigung der Probe lässt sich mit großer Wahrscheinlichkeit ausschließen, da der Peak auch bei anderen PIMMS-Systemen im anwendungsorientierten Messaufbau erscheint.

Mit diesen beiden vorgestellten Messungen ist der bisher erreichte Massenbereich des PIMMS gezeigt: Die Messung in Abbildung 5.4 zeigt einen Peak bei m/z 10, der von doppelt

[3]ICP-MS: Inductively coupled plasma mass spectrometry

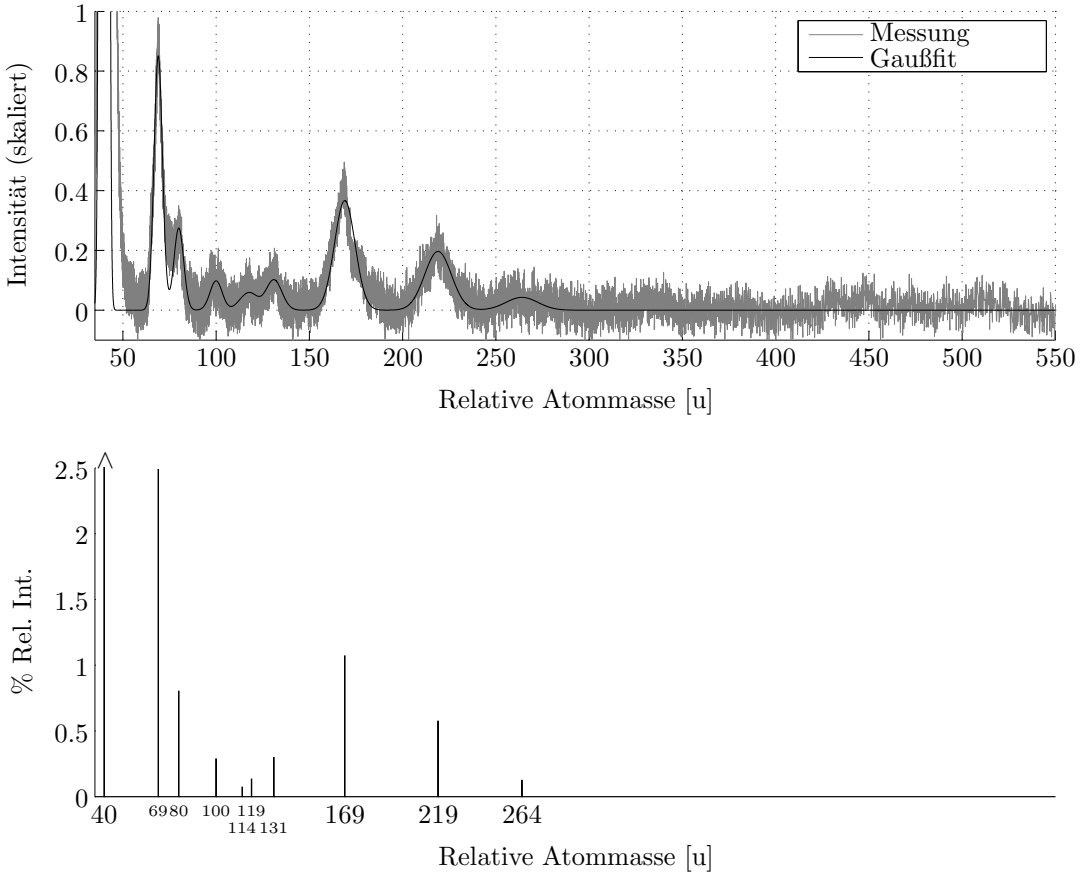


Abb. 5.3.: Massenspektrum von FC43 (40-fach vergrößert)

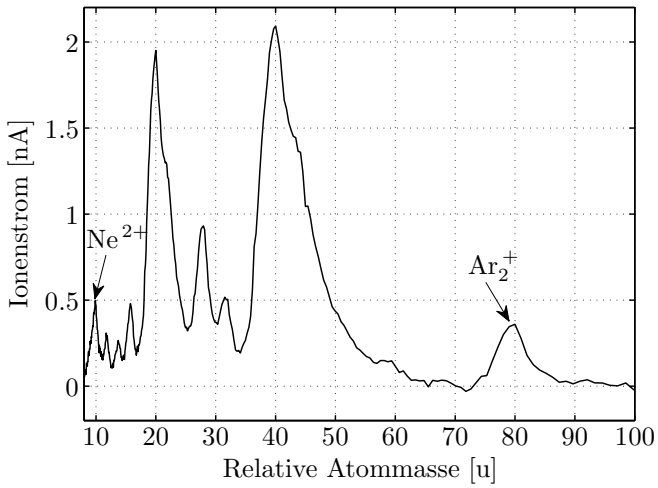


Abb. 5.4.: Betrieb der MCP außerhalb der Spezifikation: Sichtbarkeit von Ne^{2+} und Ar_2^+

geladenen Neon Ionen (Ne^{2+}) hervorgerufen wird. Die bisher größte nachgewiesene Masse ist $^m/_z$ 264.

 ISBN 978-3-86853-332-3

5.3.2. Ansprechzeit

Die Ansprechzeit eines Massenspektrometers ist für viele Anwendungen von Interesse. Um diese für das PIMMS zu bestimmen, wird der Massenanalysator mit einer konstanten Frequenz betrieben, so dass nur Ionen einer Masse detektiert werden; in herkömmlichen Massenspektrometern wird diese Betriebsart als ‚selected ion monitoring mode' (SIM) bezeichnet. Das Experiment wird mit dem PIMMS V009A im anwendungsorientierten Messaufbau durchgeführt, welcher mit einem Atmosphärendruck-Einlasssystem ausgestattet ist, das vergleichbar mit dem Einlassystem für die Plasmakammer ist (siehe Abschnitt 4.2.3). Als Hintergrundgas wird Raumluft verwendet, die vor Beginn des Experimentes eingelassen wird. Zum Zeitpunkt $t = 0\,\mathrm{s}$ wird die Einlasskapillare in einen Beutel eingeführt, der das Abgas eines Diesel-PKWs enthält. Nach 60 s wird die Kapillare wieder der Raumluft ausgesetzt. In Abbildung 5.5 ist der Ionenstrom für $^{m}/_{z}\,44$ gegenüber der Zeit dargestellt. Der Abbildung kann entnommen werden, dass das System eine Totzeit von circa 12 s aufweist und es seinen eingeschwungenen Zustand nach circa 30 s erreicht. Diese Einschwingzeit wird im Wesentlichen durch das verwendete Kapillar-Einlasssystem bestimmt. Zusätzlich erhöht der Ver- bzw. Entmischungsprozess des Probengases die Ansprechzeit. Zur Minimierung der Ansprechzeit kann die Gaszufuhr mit einem zusätzlichen Bypass versehen werden, um den schnellen Gasaustausch zu gewährleisten. Mit dieser Maßnahme lässt sich die Ansprechzeit auf unter eine Sekunde reduzieren.

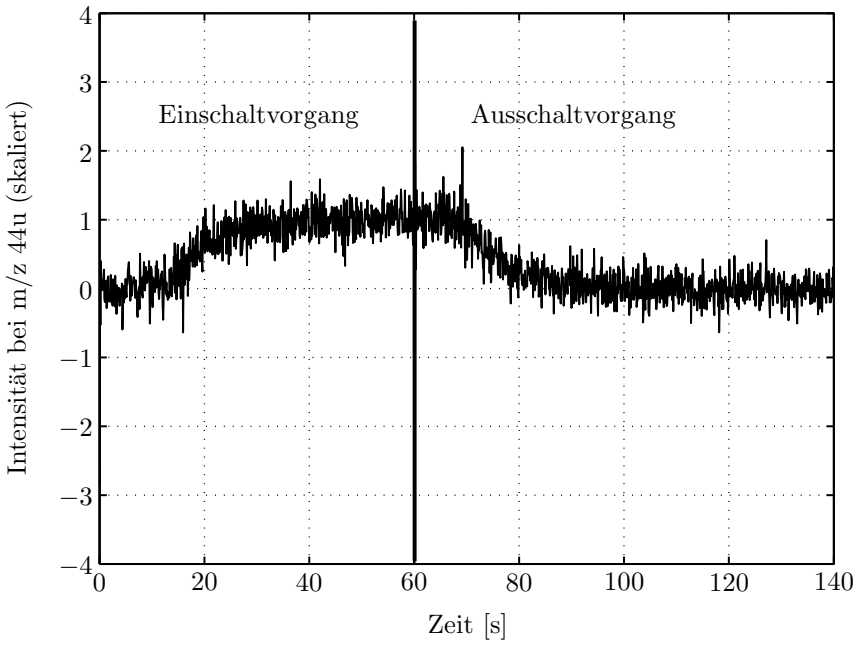


Abb. 5.5.: Messung der Ansprechzeit am Beispiel einer SIM Messung von CO_2 in Dieselabgas

5.3.3. Anwendungsorientierte Messungen an einer Destillationskolonne

Zur Untersuchung der Praxistauglichkeit des PIMMS wird ein System V010C im anwendungsorientierten Messaufbau mit einer Destillationskolonne verbunden [115]. Die Rektifikationskolonne stellt eine Versuchsapparatur im Labormaßstab dar und besteht aus einem Verdampfersystem, einer Glockenbodenkolonne und einem Kondensator[4]. Das Ziel der Versuchsapparatur ist die Auftrennung eines Gemisches aus Ethanol und Wasser. Das Einlasssystem des PIMMS wird über eine Probeentnahmestelle mit der Rektifikationskolonne verbunden. Das Ziel ist die Überwachung des Destillationsprozesses während der Aufheizphase. Abbildung 5.6 zeigt zwei mit diesem Aufbau aufgenommene Spektren. Eines wurde vor der Inbetriebnahme des Verdampfers aufgenommen, das zweite zeigt die Kolonne im stationären Arbeitspunkt. Deutlich ist die Verdrängung der Luft durch das Ethanol mit den charakteristischen Peaks $^{m}/_{z}\,27$,$^{m}/_{z}\,29$,$^{m}/_{z}\,31$,$^{m}/_{z}\,43$,$^{m}/_{z}\,45$ und $^{m}/_{z}\,46$ zu erkennen. Im Vergleich zu den vorher gezeigten Massenspektren ist die Auflösung bei diesem Messaufbau geringer, da der Massenanalysator nur mit zwei Signalen angesteuert wird, siehe Abschnitt 4.1.6. Dieser erste Einsatz des PIMMS an einem praktisch relevanten System aus der Verfahrenstechnik zeigt dessen prinzipielle Eignung. Die Ankopplung des PIMMS an eine Destillationsanlage erfordert allerdings besondere Maßnahmen, wie zum Beispiel ein beheiztes Einlasssystem und Schutzmechanismen gegen das Eindringen von Flüssigkeit, beziehungsweise die Kondensation von Dämpfen.

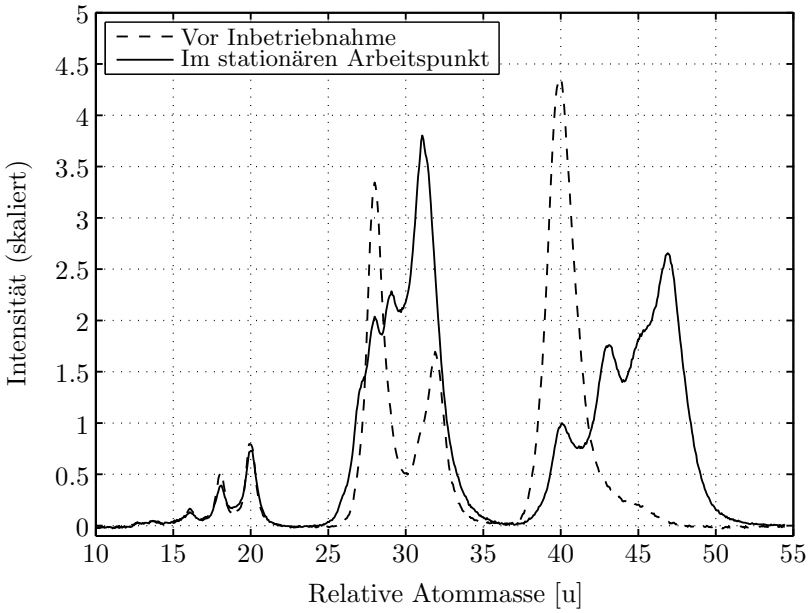


Abb. 5.6.: Anwendungsorientierte Messung an einer Destillationskolonne zur Auftrennung von Ethanol und Wasser

[4]Die Rektifikationskolonne wurde für den Versuchszeitraum freundlicherweise vom Institut für Prozess- und Anlagentechnik der Technischen Universität Hamburg-Harburg zur Verfügung gestellt.

5.3.4. Chemische Ionisation

Im Vergleich zu herkömmlichen Massenspektrometern mit EI-Quelle ist der Druck während der Ionisation um mindestens zwei Größenordnungen höher. Wegen dieses hohen Drucks eine chemische Ionisation der Probe zu erwarten. Um die chemische Ionisation im PIMMS nachzuweisen, werden Massenspektren bei verschiedenen Drücken p_{IK} in der Ionisationskammer von Methan aufgezeichnet. Methan ist ein Probengas, das oft zur chemischen Ionisation verwendet wird.

Aufgenommen werden die Spektren im experimentellen Messaufbau durch ein PIMMS V010E2 mit einer MCP-Detektoreinheit[5].Die Rohdaten der Messung mit 100 % Methan bei einem Druck von $p_{\mathrm{IK}} = 38,9\,\mathrm{Pa}$ sind in Abbildung 5.7(a) gezeigt. Überlagert dargestellt ist die Näherung mittels Gauß-Funktionen nach der in Abschnitt 5.2 beschriebenen Methode. Die Verstärkung der MCP wird dabei für die Messung so eingestellt, dass keine Übersteuerung des Elektrometerverstärkers auftritt. Um die Vergleichbarkeit von Messungen zu erhalten, die bei verschiedenen Spannungen U_{MCP} der MCP durchgeführt werden, erfolgt eine Skalierung des Messsignals anhand der Spannungs-Verstärkungs-Charakteristik der MCP, siehe Abbildung 3.9(a). Für alle gezeigten Messungen mit Methan werden die Messsignale auf den Wert skaliert, der einer MCP Spannung $U_{\mathrm{MCP}} = 750\,\mathrm{V}$ entspricht. Abbildung 5.7(b) zeigt das ermittelte Massenspektrum mit den identifizierten Massenpeaks. Als Nebeneffekt wird durch die Anwendung der Messdatenauswertung auch die Auflösung bestimmt, die für das gezeigte Spektrum $A = 30$ beträgt.

Um die chemische Ionisation zu beurteilen, werden weitere Massenspektren für die Drücke in der Ionisationskammer $p_{\mathrm{IK}} = [7,7\,\mathrm{Pa}, 20,3\,\mathrm{Pa}, 38,9\,\mathrm{Pa}, 62,6\,\mathrm{Pa}, 93,1\,\mathrm{Pa}]$ gemessen. Die Rohdaten und die entsprechenden Massenspektren sind im Anhang dargestellt (Abbildungen A.4 bis A.8).

In Abbildung 5.8(a) wird die absolute Intensität zwischen dem Mutterion des Methan ($^m/_z\,16$) und dem Ion des Plasmagases Argon ($^m/_z\,40$) verglichen: Das Plasmagas driftet bei niedrigem Druck in der Ionisationskammer in diese hinein und trägt somit zum Messsignal bei. Je höher der Druck des Probengases ist, desto stärker wird das Plasmagas aus der Ionisationskammer verdrängt. Die Intensität des Mutterions steigt mit dem Druck zunächst linear an, bevor bei hohem Druck eine Sättigung dadurch erreicht wird, dass die chemische Ionisation einsetzt.

Abbildung 5.8(b) zeigt die Intensitäten der Fragmentionen C^+ : $^m/_z\,12$, CH^+ : $^m/_z\,13$, CH_2^+ : $^m/_z\,14$, CH_3^+ : $^m/_z\,15$ relativ zur Intensität des Mutterions (CH_4^+). Die relative Abnahme der Intensität der Fragmentionen bei steigendem Druck p_{IK} ist deutlich sichtbar. Sie kann damit begründet werden, dass mit höherem Druck eine steigende Anzahl von Ionen durch die chemische Ionisation zu neuen Molekülen verbunden werden. Diese Reaktion findet innerhalb der Ionisationskammer statt, da die Ionen andernfalls nicht die korrekte kinetische Energie hätten und das Energiefilter damit nicht passieren könnten.

Die chemische Ionisation wird besonders in Abbildung 5.8(c) deutlich: Relativ zur Intensität des Mutterions steigt die Intensität des Moleküls CH_5^+ stark mit dem Druck an. Weitere Moleküle, die sich nur durch die chemische Ionisation bilden können, sind $C_2H_3^+$:

[5]Photonis G10-2x0.6/ST/13

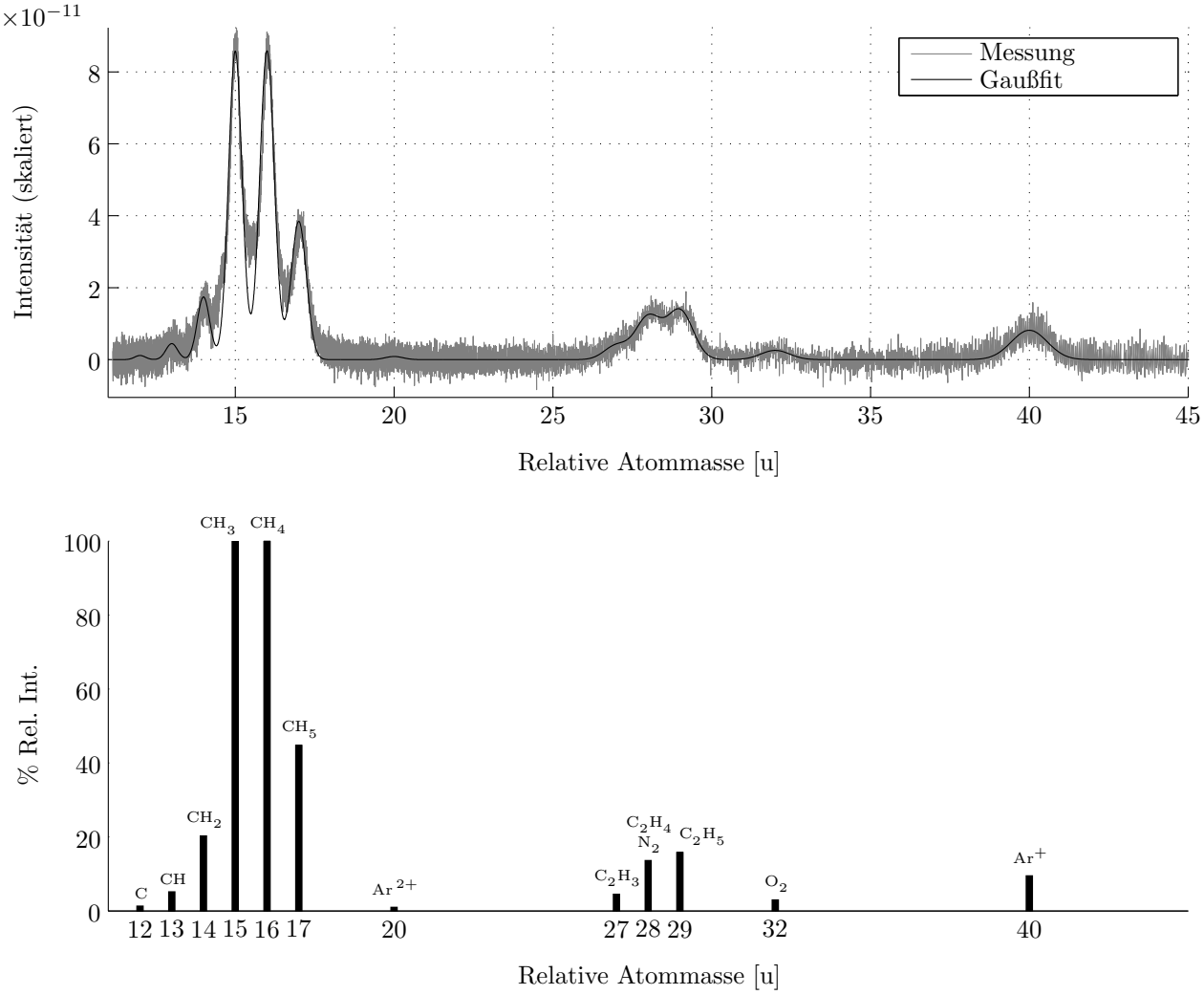


Abb. 5.7.: Messung von Methan bei einem Ionisationskammerdruck von 38,9 Pa: (a) Messdaten und deren Näherung, (b) Massenspektrum

$m/z\,27$, $C_2H_4^+$: $m/z\,28$, $C_2H_5^+$: $m/z\,29$. Ihre Konzentration steigt ebenfalls mit höherem Druck p_{IK} an. Diese Beobachtungen entsprechen der chemischen Ionisation, wie sie in Referenz [33] gezeigt wird.

Zusammenfassend wird festgestellt, dass bei allen gemessenen Spektren eine chemische Ionisation auftritt. Die Stärke dieses Effektes kann durch den Druck in der Ionisationskammer kontrolliert werden. Die chemische Ionisation ist in einigen Fällen, wie zum Beispiel der Messung von Erdgas wünschenswert, jedoch kann sie in anderen Anwendungsfällen zu störenden Überlagerungen im Massenspektrum führen. Das Auftreten von chemischer Ionisation ist daher für jede Klasse von Anwendungen entsprechend zu berücksichtigen.

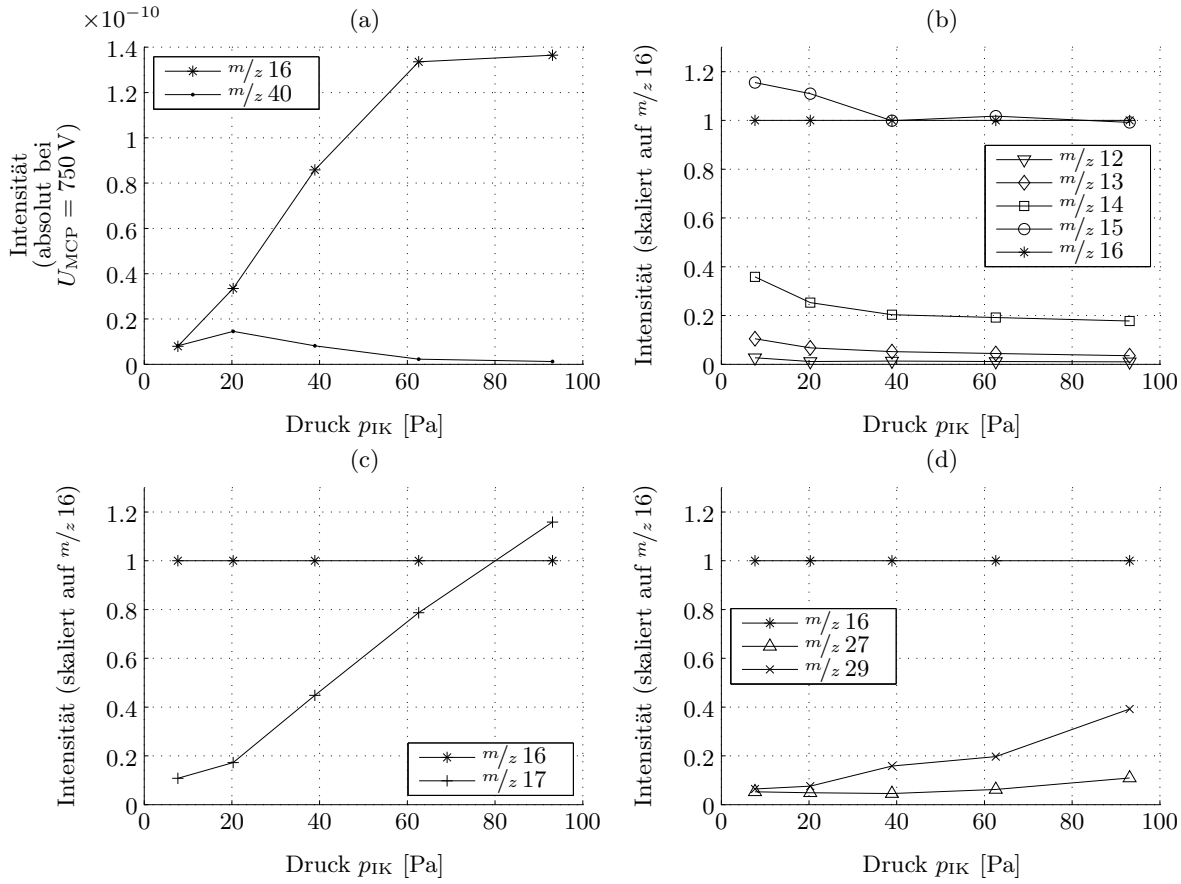


Abb. 5.8.: Betrachtung der Methan Peaks in Abhängigkeit vom Druck in der Ionisationskammer p_{IK}

5.3.5. Messgeschwindigkeit

Das Gesamtsystem wurde bisher nicht hinsichtlich Messgeschwindigkeit optimiert. Beim derzeitigen Stand der Entwicklung erfolgt die Aufnahme eines Massenspektrums in 50 s ohne Verzerrungen bei den Massenpeaks zu verursachen. Zwei mit dieser Geschwindigkeit aufgezeichnete Massenspektren sind beispielhaft in Abbildung 5.9 gezeigt und auf den Argon Peak skaliert (PIMMS V010E2). Gemessen wurden einerseits Raumluft und andererseits die Ausatemluft. Die Unterschiede der beiden Spektren sind deutlich zu erkennen: Das in der Ausatemluft enthaltene CO_2 wird nachgewiesen und der Sauerstoffgehalt ist gesunken. Auch die Konzentration von Wasser in der Ausatemluft ist sichtbar.

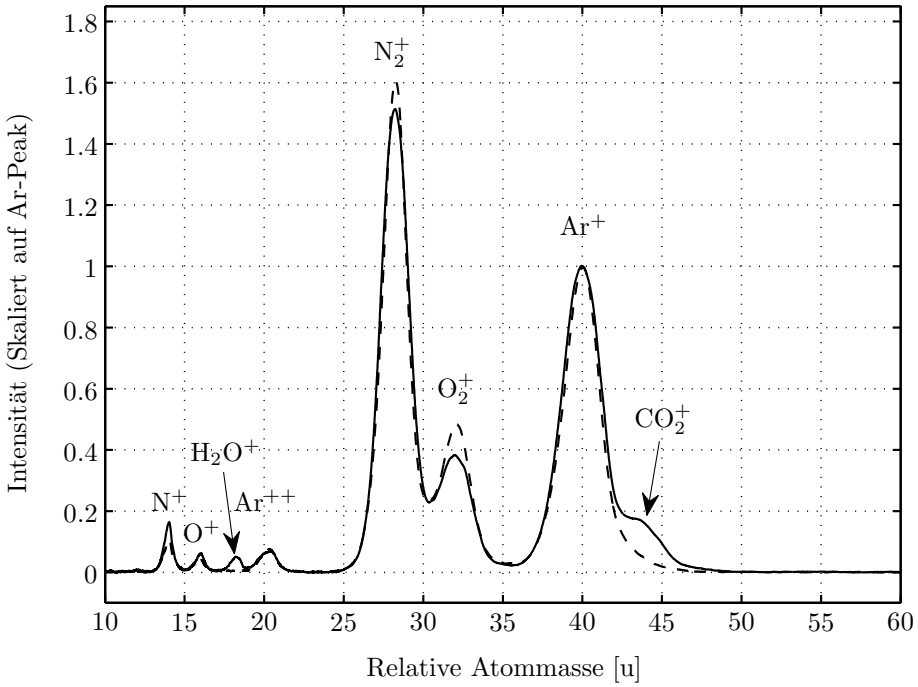


Abb. 5.9.: Massenspektren von Raumluft und Ausatemluft, gemessen mit dem experimentellen Messaufbau

5.4. Bewertung der Charakterisierung

Die Funktion des PIMMS geht bereits weit über den grundlegenden Nachweis des Funktionsprinzips hinaus. Mit dem bestehenden Konzept lassen sich Massenspektren reproduzierbar aufnehmen und diese zur Qualifizierung und Quantifizierung einsetzen. Um den derzeitigen Stand des Systems zu dokumentieren, werden die in Abschnitt 2.2 definierten Anforderungen (Werte in Klammern) aufgegriffen und mit den praktisch realisierten Eigenschaften verglichen. Es sei darauf hingewiesen, dass die gezeigten Eigenschaften aus den zur Charakterisierung durchgeführten Messungen extrahiert werden und deshalb nur eine untere

Schranke der erreichbaren Parameter darstellen. In der folgenden Übersicht werden daher Ansätze zum Erreichen der Anforderungen gegeben:

Massenbereich 10 - 264 u (4 - 400 u) Anhand der in Abschnitt 5.3.1 gezeigten Messung des Massenspektrums von FC43 wird der bisher nachgewiesene Massenbereich abgelesen. Nur durch gezielte Experimente mit weiteren Substanzen lässt sich der tatsächliche Massenbereich bestimmen.

Massenauflösung ≥ 30 (≥ 400) Die aus Abbildung 5.7 bestimmte Auflösung wurde mit einem PIMMS erzielt, bei dem die Analysatorelektroden eine Breite von 100 µm besitzen, siehe Abbildung 4.28(a). Durch die in Abschnitt 4.1.6 durchgeführten Simulationen wird erwartet, dass durch die Implementierung von verbreiterten Elektroden, nach Abbildung 4.30(a), die Auflösung erheblich gesteigert wird.

Messgeschwindigkeit 1000 $\frac{\text{ms}}{\Delta m}$ (10 $\frac{\text{ms}}{\Delta m}$) Die Messgeschwindigkeit, siehe Abschnitt 5.3.5, wird beim derzeitigen Aufbau durch die Zuleitungskapazität des Elektrometerverstärkers begrenzt, da dieser außerhalb des Vakuumrezipienten über ein Triaxialkabel angeschlossen wird. Durch eine Implementierung eines Elektrometerverstärkers direkt im Vakuum ließe sich die Messgeschwindigkeit wesentlich steigern.

Ansprechzeit 30 s (1 s) Die in Abbildung 5.5 gezeigte Ansprechzeit resultiert aus dem geringen Probenfluss in Kombination mit dem Totvolumen des verwendeten Einlasssystems. Wird eine kürzere Ansprechzeit gefordert, so ist das Einlasssystem dahingehend zu optimieren, dass ein ständiger Nebenfluss für eine schnelle Probenzufuhr in die Ionisationskammer sorgt.

Dynamischer Bereich 1400 ($\geq 10^4$) In Abschnitt 5.3.1 wird der dynamische Bereich für einen Massenscan ermittelt. Eine Erweiterung dieses Bereichs ist durch die mehrfache Messung des Massenspektrums bei verschiedenen Verstärkungen des MCP-Detektors möglich.

Betriebsvakuum ($\leq 1\,\text{Pa}$) Das Betriebsvakuum wird in den beiden verwendeten Messaufbauten jeweils von einer Turbomolekularpumpe erzeugt, so dass das PIMMS in einem Umgebungsdruck kleiner als $< 1 \cdot 10^{-2}$ Pa betrieben wird. Daher erfolgt keine Bewertung des maximalen Betriebsdruckes.

Leistungsaufnahme ($\leq 1\,\text{W}$) Die verwendete Elektronik hat zum Ziel eine möglichst flexible experimentelle Plattform für die Charakterisierung des PIMMS zu bieten, daher ist sie nicht zur Bewertung der Leistungsaufnahme geeignet.

Abmessungen $0,09\,\text{cm}^3$ ($\leq 1\,\text{cm}^3$) Durch die Konstruktion in Mikrosystemtechnik ist diese Anforderung schon bei den jetzigen PIMMS-Chips erfüllt.

6. Zusammenfassung und Ausblick

6.1. Zusammenfassung

Die Entwicklung und der experimentelle Funktionsnachweis des planar integrierten Mikromassenspektrometers, hergestellt in Mikrosystemtechnik, wird in der vorliegenden Arbeit gezeigt.

Ausgehend von potenziellen Anwendungen eines Mikromassenspektrometers werden Anforderungen definiert, die ein solches Produkt erfüllen sollte. Die gezeigten Anforderungen dienen als Grundlage für die darauf folgende Auswahl der Komponenten des Massenspektrometers. Zunächst werden bisherige Ansätze zur Miniaturisierung von Massenpektrometerkomponenten vorgestellt und diese hinsichtlich der Einsetzbarkeit im PIMMS bewertet. Die anschließende Auswahl der Komponenten orientiert sich dabei stark an der verwendeten Herstellungstechnologie in Mikrosystemtechnik. Das Ziel, das PIMMS ‚aus einem Guss' zu fertigen, wird konsequent verfolgt; als grundlegend erweist sich dabei die Herstellung in planarer Bauweise. Durch sie entfällt die aufwändige Justage von Einzelkomponenten zueinander und die parallele Herstellung von vielen Systemen auf Waferbasis ermöglicht die kostengünstige Massenfertigung. Durch die Fertigung der Strukturen in Silizium in Verbindung mit Glas als Trägermaterial, werden heute industriell verfügbare Herstellungsprozesse der Mikrosystemtechnik genutzt. Ein wesentlicher Vorteil ist die dadurch realisierte Miniaturisierung des PIMMS auf weniger als $0,1\,\mathrm{cm}^3$, wodurch sich die Anforderungen an das Betriebsvakuum um mindestens zwei Größenordnungen reduzieren, verglichen mit herkömmlichen Massenspektrometern. Basierend auf der Auswahl von Einzelkomponenten für das PIMMS wird das Konzept des Gesamtsystems vorgestellt.

In der vorliegenden Arbeit werden drei Schwerpunkte gesetzt, die für den Aufbau des PIMMS unverzichtbare Komponenten beschreiben:

Das neuartige Prinzip des Synchronous-Ion-Shield-Massenanalysators wird entwickelt, da sich die herkömmlichen Verfahren zur Massentrennung nicht in der planaren Bauweise herstellen lassen. Bedingt durch die Abmessungen und die Herstellung des PIMMS ist eine experimentelle Entwicklung und Charakterisierung dieses SIS-Massenanalysators kaum möglich. Ein Schwerpunkt dieser Arbeit ist daher die numerische Simulation, die zum SIS-Funktionsprinzip führt. Zusätzlich wird die Analogie zwischen der Licht- und der Teilchenoptik ausgenutzt, um Ionentrajektorien durch Matrixmethoden zu berechnen. Insbesondere die Ionenoptik und das Energiefilter wird auf diese Weise entworfen.

Ein ebenfalls planar integriertes Mikroplasma wird direkt auf dem PIMMS-Chip betrieben. Dies ist notwendig, da sich durch die Verringerung der Vakuumanforderungen keine üblichen Filamente zur Erzeugung von Elektronen einsetzen lassen. Das Plasma liefert den

zur Ionisation notwendigen Elektronenstrom und ist, im Gegensatz zu Filamenten, robust gegen Sauerstoff im umgebenen Restgas. Die Funktion des Plasmas sowie dessen Ansteuerung und Druckregelung werden vorgestellt.

Die Ansteuerelektronik wird als weiterer Schwerpunkt entwickelt, da sie wesentlichen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit des PIMMS hat. Neben den elektrischen Spezifikationen für jede Komponente des Massenspektrometers ist die zeitliche Synchronisation der Ansteuerung entscheidend. Am Markt erhältliche Komponenten genügen entweder den elektrischen Spezifikationen nicht, oder lassen sich nur asynchron über einen PC betreiben; daraus ergibt sich die Notwendigkeit von elektronischen Steuerungen, die speziell auf das PIMMS zugeschnitten sind.

Den Abschluss der vorliegenden Arbeit bildet die Charakterisierung des PIMMS als Gesamtsystem: Durch die Aufnahme von Massenspektren von organischen und anorganischen Proben wird der derzeitige technische Stand dokumentiert. Der Vergleich mit den formulierten Anforderungen an ein Mikromassenspektrometer zeigt, dass diese zum Teil bereits erfüllt werden. Darüber hinaus werden besondere Eigenschaften des PIMMS aufgezeigt, wie zum Beispiel die Möglichkeit der chemischen Ionisation und die Dimerbildung.

Der experimentelle Nachweis der Funktion des planar integrierten Mikromassenspektrometers ist durch die vorliegende Arbeit in Kombination mit Referenz [1] erstmals gelungen.

6.2. Ausblick

Die bisher implementierten Geometrien des PIMMS-Chips lassen sich weiter optimieren, um sowohl die Auflösung als auch die Sensitivität zu steigern. Beispielsweise deutet das Simulationsergebnis in Abbildung 4.30 auf eine mögliche Auflösungssteigerung durch die Optimierung der Elektrodenform des SIS-Massenanalysators hin. Auch die Länge des Massenanalysators und die Anzahl der Elektrodenpaare sowie die Trennschärfe des Energiefilters bieten Verbesserungspotenzial.

Die verwendete Elektronik zur Ansteuerung des PIMMS ist vor allem auf experimentelle Flexibilität ausgelegt, so dass sie sich für eine Produktentwicklung stark vereinfachen lässt, wie bereits in Abschnitt 4.3.4 dargestellt. Des Weiteren ist eine Optimierung hinsichtlich Messgeschwindigkeit und Leistungsaufnahme möglich. Beispielsweise sei hier die Integration des Elektrometerverstärkers auf die Trägerplatine und die Verwendung eines integrierten Mikrowellengenerators genannt.

Obwohl die Erzeugung des Vakuums nicht Bestandteil dieser Arbeit ist, sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass für die Miniaturisierung des Gesamtsystems die Entwicklung einer miniaturisierten Vakuumpumpe bedeutend ist. Kommerziell erhältliche Pumpen übersteigen das Gewicht und das Volumen des PIMMS-Chips um mehrere Größenordnungen. Ein Gesamtsystem bestehend aus dem PIMMS und miniaturisierter Pumpe ermöglicht den Aufbau eines Massenspektrometers in der Größe eines Mobiltelefons.

Nachdem in der vorliegenden Arbeit die Funktion des PIMMS nachgewiesen wurde, ist die praktische Evaluierung des Systems an realen Messaufgaben nötig. Neben den technischen Einzelheiten, wie zum Beispiel Probenaufbereitung und Langzeitverhalten, sind insbeson-

dere marktrelevante Fragestellungen zu untersuchen. Zum Beispiel sind die Herstellungskosten eines Gesamtsystems, inklusive der Installationskosten, mit Anforderungen aus den verschieden Märkten zu vergleichen. Des Weiteren ist durch die technische Ausstattung eine klare Abgrenzung zu herkömmlichen Sensoren auf der einen Seite und kommerziellen Massenspektrometern auf der anderen Seite zu schaffen. Dadurch lässt sich mit dem planar integrierten Mikromassenspektrometer ein großes Marktpotenzial generieren.

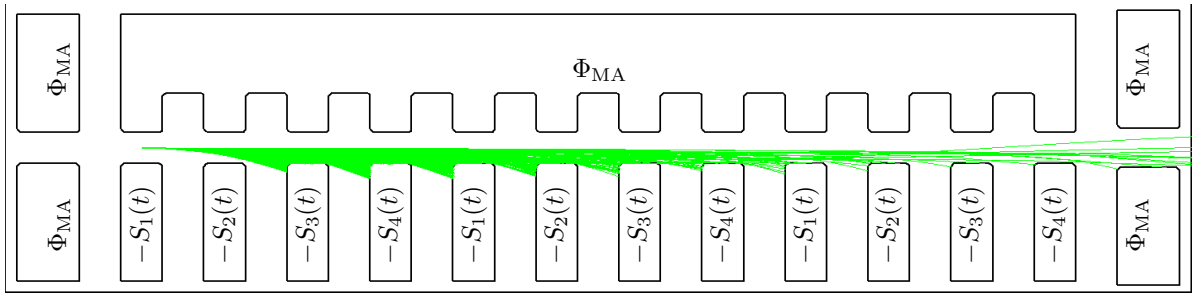
ISBN 978-3-86853-332-3

A. Anhang

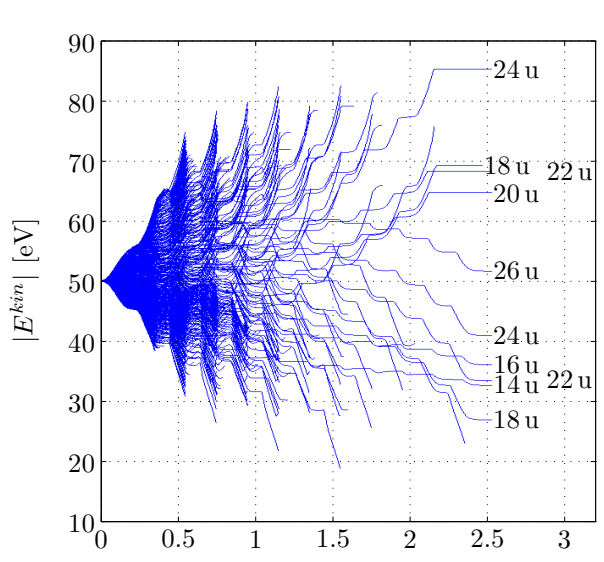
A.1. Simulation SIS-Massenanalysator

A.1.1. Signalpolarität

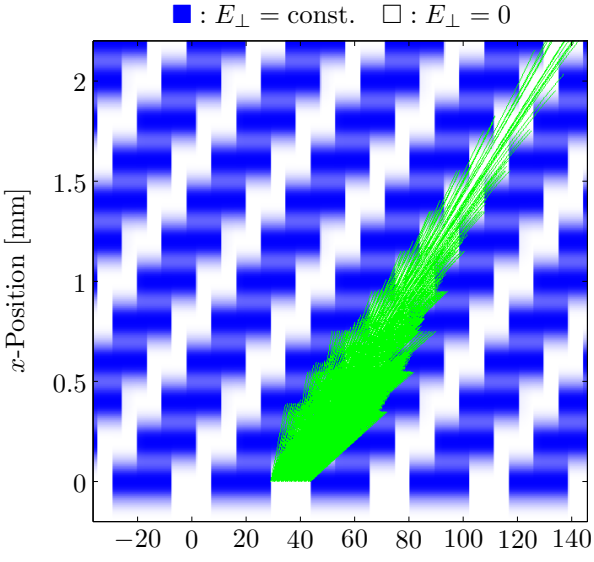
Ansteuerung mit vier nicht invertierten Signalen Wie bereits für zwei Signale gezeigt wurde, ist eine Massentrennung auch mit nachgeschaltetem Energiefilter nicht möglich, wenn nicht invertierte Signale, wie in Abbildung 4.19 gezeigt, verwendet werden.



(a) Ionentrajektorien in Geometrie



(b) Betrag der Ionenenergie

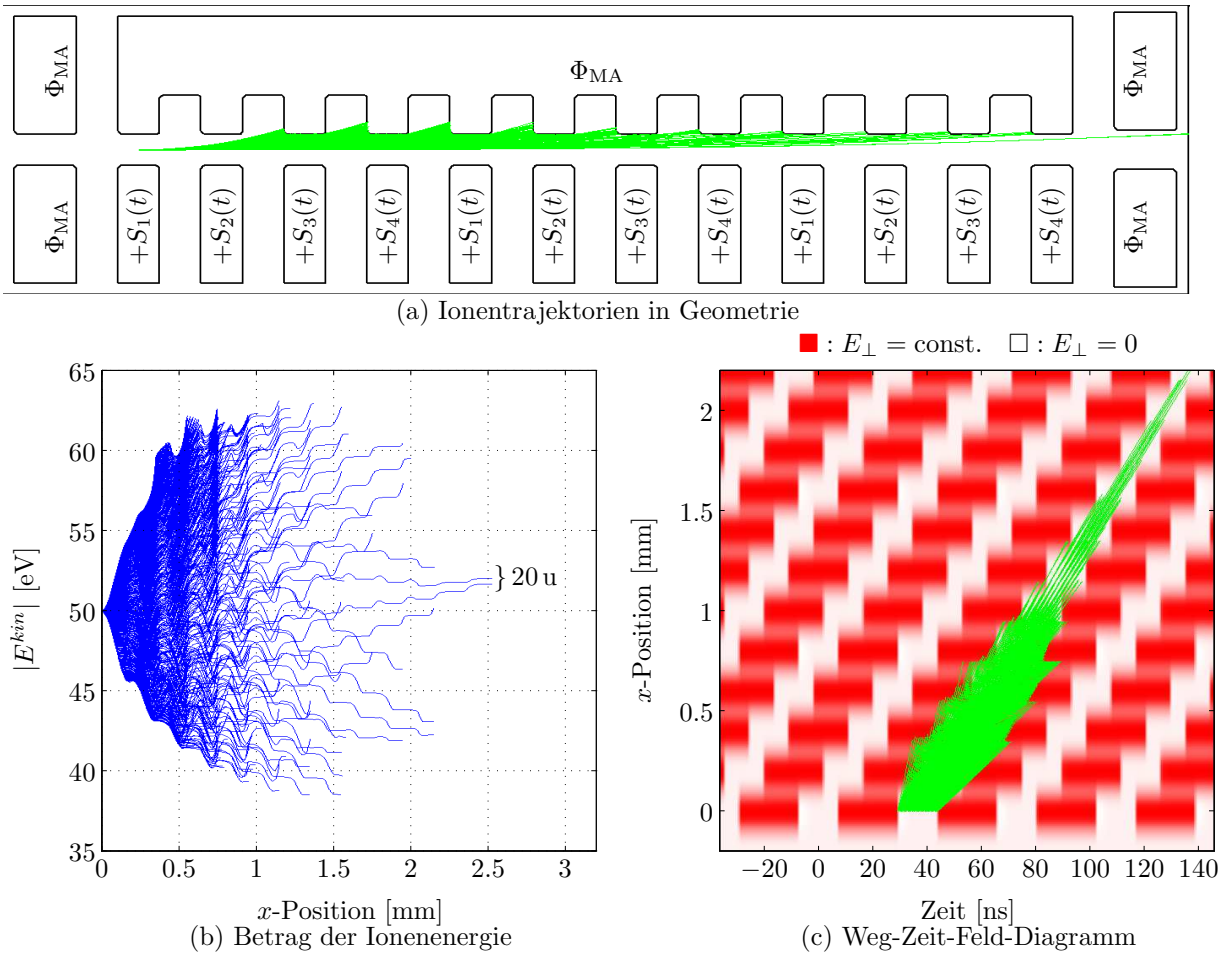


(c) Weg-Zeit-Feld-Diagramm

Abb. A.1.: Simulationsergebnis: SIS-Massenanalysator mit nicht invertierten Signalen angesteuert

A.1.2. Flankensteilheiten

Ansteuerung mit vier Signalen, Variation der Signalform (1 ns Flankensteilheit) Dieses Simulationsergebnis zeigt kaum eine Veränderung zu den in Abbildung 4.28 verwendeten idealen Rechtecksignalen.



(a) Ionentrajektorien in Geometrie

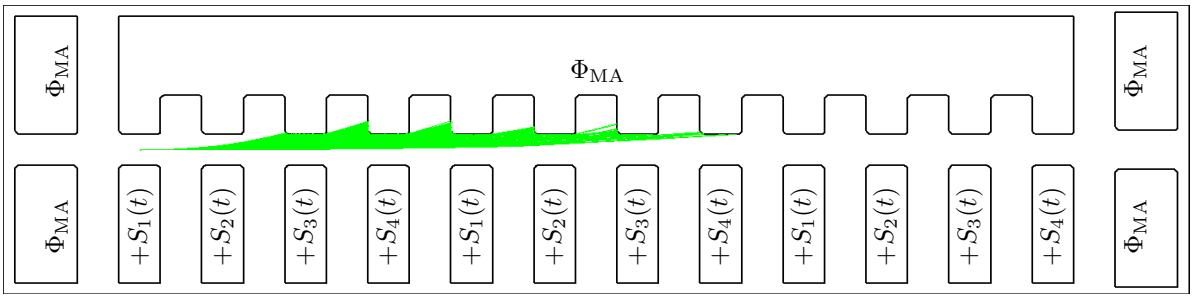
(b) Betrag der Ionenenergie

(c) Weg-Zeit-Feld-Diagramm

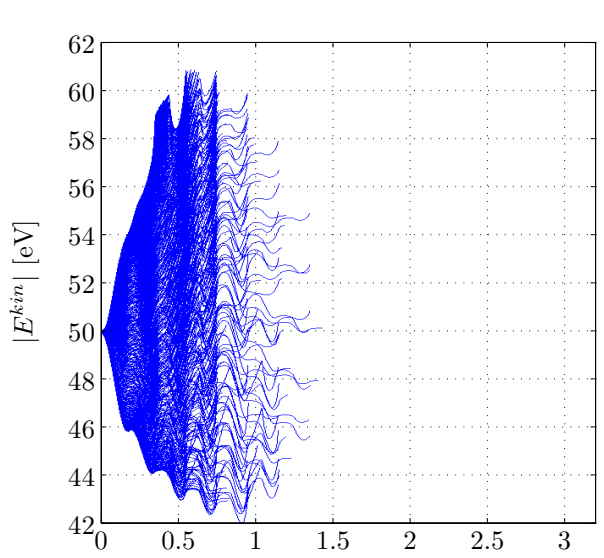
Abb. A.2.: Simulationsergebnis: SIS-Massenanalysator mit Signalen angesteuert, die eine Flankensteilheit von 1 ns aufweisen

 ISBN 978-3-86853-332-3

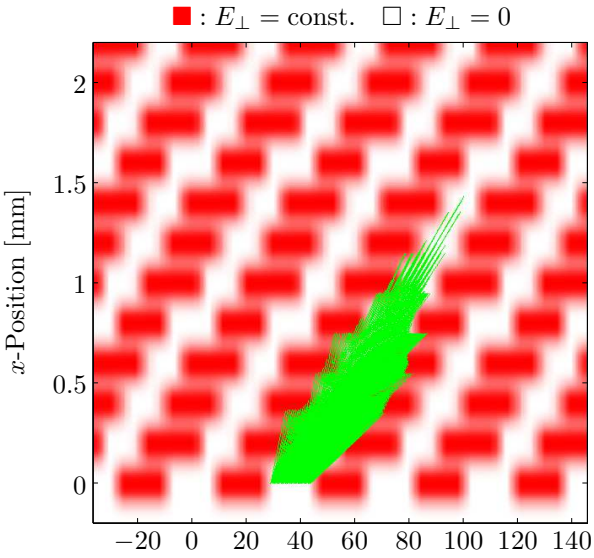
Ansteuerung mit vier Signalen, Variation der Signalform (8 ns Flankensteilheit) Der Verlust der Trenneigenschaften wird in den Simulationen bei Flankensteilheiten $t_f > 1\,\text{ns}$ deutlich. Das hier gezeigte Simulationsergebnis für $t_f = 8\,\text{ns}$ sei zur Bestätigung dieser Aussage aufgeführt.



(a) Ionentrajektorien in Geometrie



(b) Betrag der Ionenenergie



(c) Weg-Zeit-Feld-Diagramm

Abb. A.3.: Simulationsergebnis: SIS-Massenanalysator mit Signalen angesteuert, die eine Flankensteilheit von 8 ns aufweisen

A.2. Massenspektren von Methan

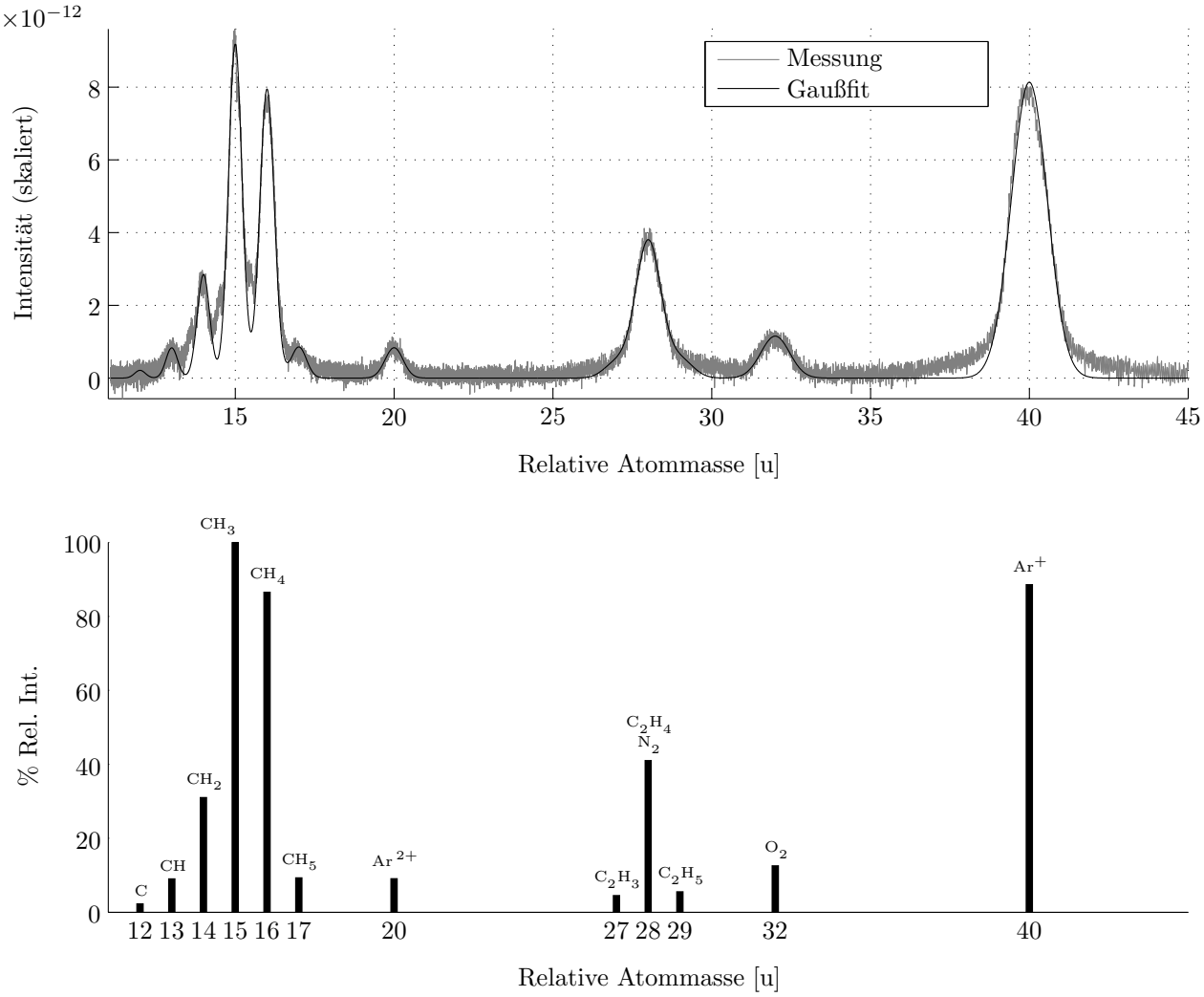


Abb. A.4.: Massenspektrum von Methan bei dem Druck $p_{\mathrm{IK}} = 7,7\,\mathrm{Pa}$ (Die Intensität ist zur Vergleichbarkeit auf eine MCP-Spannung von $U_{\mathrm{MCP}} = 750\,\mathrm{V}$ skaliert.)

 ISBN 978-3-86853-332-3

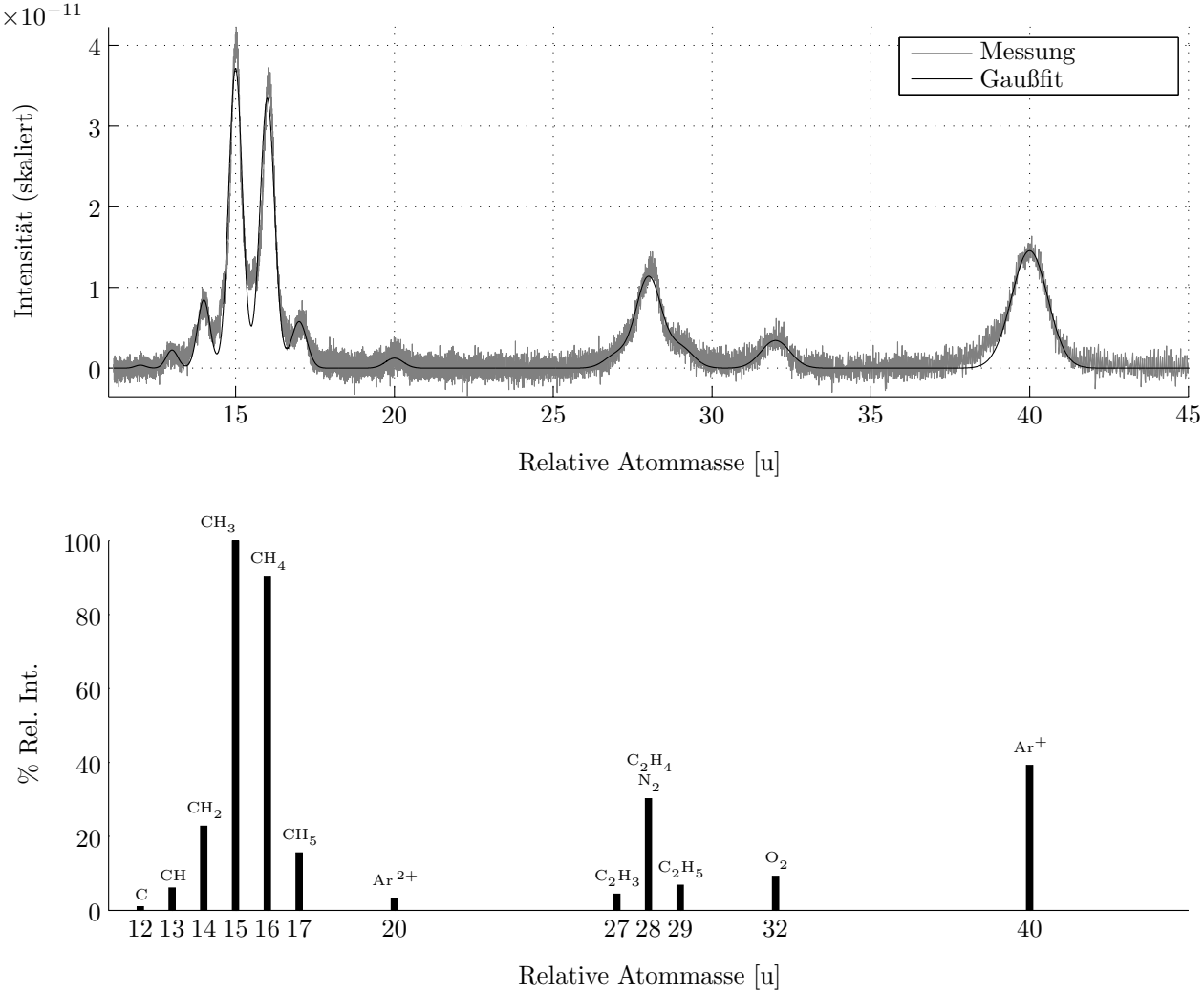


Abb. A.5.: Massenspektrum von Methan bei dem Druck $p_{\mathrm{IK}} = 20,3\,\mathrm{Pa}$ (Die Intensität ist zur Vergleichbarkeit auf eine MCP-Spannung von $U_{\mathrm{MCP}} = 750\,\mathrm{V}$ skaliert.)

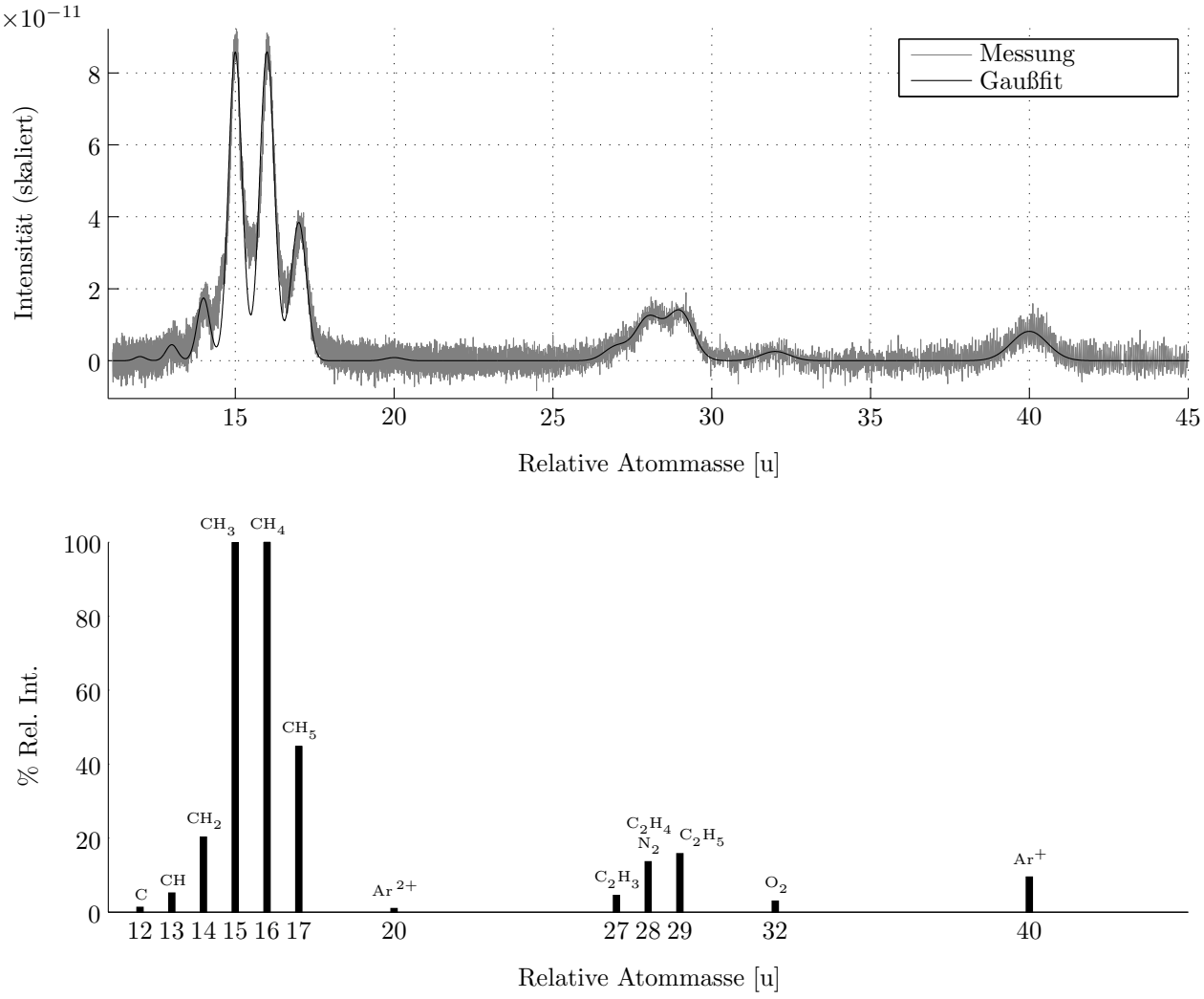


Abb. A.6.: Massenspektrum von Methan bei dem Druck $p_{\mathrm{IK}} = 38,9\,\mathrm{Pa}$ (Die Intensität ist zur Vergleichbarkeit auf eine MCP-Spannung von $U_{\mathrm{MCP}} = 750\,\mathrm{V}$ skaliert. Zur Vereinfachung der Vergleichbarkeit wird Abbildung 5.7 an dieser Stelle wiederholt.)

 ISBN 978-3-86853-332-3

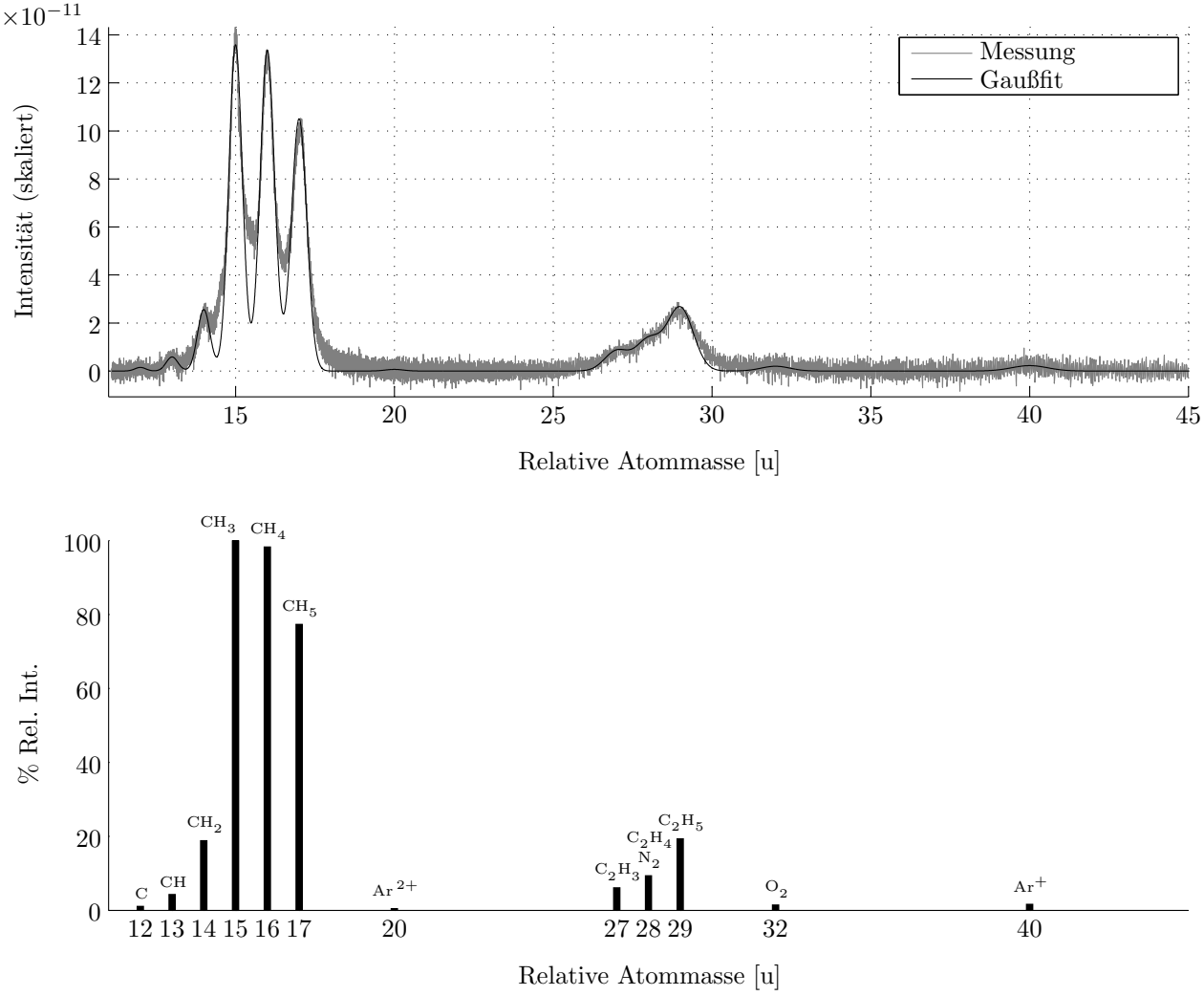


Abb. A.7.: Massenspektrum von Methan bei dem Druck $p_{\mathrm{IK}} = 62,6\,\mathrm{Pa}$ (Die Intensität ist zur Vergleichbarkeit auf eine MCP-Spannung von $U_{\mathrm{MCP}} = 750\,\mathrm{V}$ skaliert.)

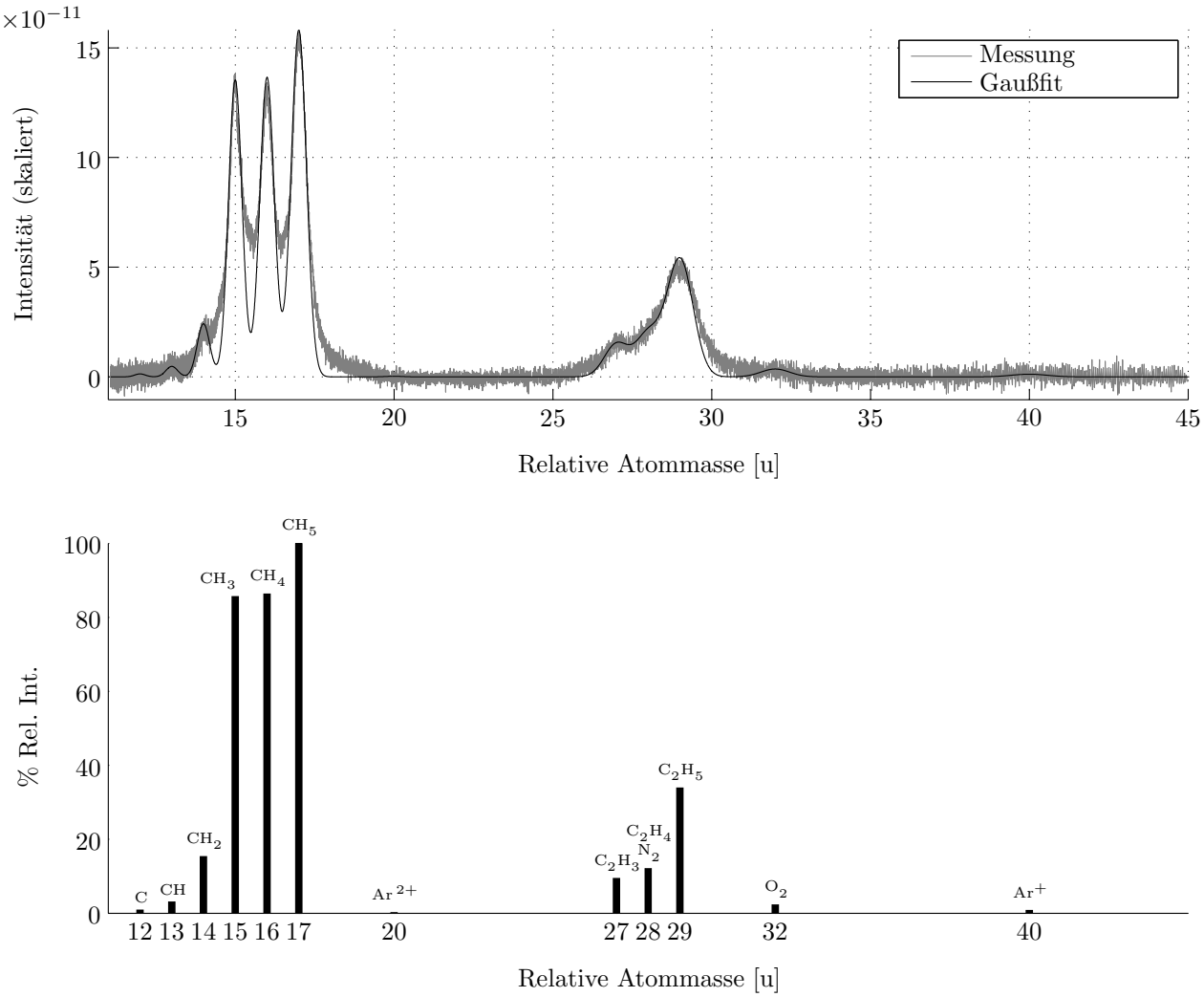


Abb. A.8.: Massenspektrum von Methan bei dem Druck $p_{\mathrm{IK}} = 93,1\,\mathrm{Pa}$ (Die Intensität ist zur Vergleichbarkeit auf eine MCP-Spannung von $U_{\mathrm{MCP}} = 750\,\mathrm{V}$ skaliert.)

 ISBN 978-3-86853-332-3

A.3. Vergleich verschiedener Referenz-Massenspektren von FC43

Tabelle A.1.: Referenzlisten des Massenspektrums von FC43

m/z	**Formel**	**Hübschmann [114]**	**SISweb [116]**	**Watson [8]**	**Hauschild**[1]
68,9952	CF_3	100	100	100	49,1
92,9952	C_3F_3	2	1,3		
99,9936	C_2F_4	19	17,7	8	10,1
113,9967	C_2F_4N	11	7,9		3,2
118,992	C_2F_5	16	13		6,3
130,992	C_3F_5	72	47,9	32	49,2
149,9904	C_3F_6	4	2,8		3,3
168,9888	C_3F_7	7	4		3,7
175,9935	C_4F_6N	3	1,5	7	1,6
180,9888	C_4F_7	3	1,8		1,3
213,9903	C_4F_8N	2	1,2		1,5
218,9856	C_4F_9	78	50,7	56	100,0
225,9903	C_5F_8N	2	1		
263,9871	$C_5F_{10}N$	27	13,4	11,1	31,1
313,9839	$C_6F_{12}N$	3	1,8		
351,9807	$C_6F_{14}N$	4	0,7		
363,9807	$C_7F_{14}N$	1			
375,9807	$C_8F_{14}N$	1	0,4		
401,9775	$C_7F_{16}N$	2			
413,9775	$C_8F_{16}N$	9	3,4	4,7	15,3
425,9775	$C_9F_{16}N$	1	0,6		
463,9743	$C_9F_{18}N$	3	1,5	2,3	1,4
501,9711	$C_9F_{20}N$	8	2,6	7,8	23,4
613,9647	$C_{12}F_{24}N$	2		1,4	

[1] Aufgenommen mit DSQ II Massenspektrometer (Thermo Fisher Scientific)

A.4. Im Rahmen dieses Projektes durchgeführte Master- und Diplomarbeiten

- Venkataragavalu Sivagnanam, *A Micromachined Photoemissive Electron Source for a Micro Mass Spectrometer*, Master Thesis, May 2005
- Florian Hoffmann, *Untersuchung und Optimierung eines miniaturisierten Sekundärelektronenvervielfachers*, Diplomarbeit, November 2005
- Stefan Vonderschmidt, *Aufbau eines integrierten Druckmesssystems zur Messung des Ionisationskammerdruckes in einem Mikromassenspektrometer*, Diplomarbeit, Februar 2008
- Régulo Miguel Ramírez Wong, *Optimization of a Microplasma for the Application in a Micro Mass Spectrometer*, Master Thesis, June 2008
- Grigoriy Quiring, *Entwicklung eines Wanderfeldgenerators für ein Mikro-Massenspektrometer*, Diplomarbeit, August 2008
- Jörg Selig, *Freitragende Metallstrukturen in der Mikroanalytik*, Diplomarbeit, November 2008
- Sven Brinkhues, *Messaufbau für die Untersuchung des planar integrierten Mikromassenspektrometers an einem realen System*, Diplomarbeit, Januar 2009

 ISBN 978-3-86853-332-3

Literaturverzeichnis

[1] Wapelhorst, Eric: *Design und Herstellung eines planar integrierten Mikromassenspektrometers mit Micro-Channel-Plate Detektor*, (vorgelegte Dissertation).

[2] Menz, Wolfgang und Jürgen Mohr: *Mikrosystemtechnik für Ingenieure*. VCH, Weinheim, 2. Auflage, 1997, ISBN 3527294058.

[3] Niebuhr, Johannes und Gerhard Lindner: *Physikalische Meßtechnik mit Sensoren*. Oldenbourg Verlag, München, 3. Auflage, 1994, ISBN 3486219480.

[4] Gründler, Peter: *Chemische Sensoren*. Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2004, ISBN 3540209840.

[5] Geschke, Oliver, Henning Klank, and Pieter Telleman: *Microsystem engineering of lab-on-a-chip devices*. Wiley-VCH, Weinheim, 2. edition, 2008, ISBN 9783527319428.

[6] Huikko, Katri, Risto Kostiaines, and Tapio Kotiaho: *Introduction to micro-analytical systems: bioanalytical and pharmaceutical applications*. European Journal of pharmaceutical Sciences, 20:149–171, 2003.

[7] Budzikiewicz, Herbert und Mathias Schäfer: *Massenspektrometrie*. Wiley-VCH, Weinheim, 5. Auflage, 2005, ISBN 3-527-30822-9.

[8] Watson, J. Throck and O. David Sparkman: *Introduction to mass spectrometry*. Wiley, Chichester et al., 4. edition, 2008, ISBN 978-0-470-51634-8.

[9] Hübschmann, Hans Joachim: *Handbook of GC/MS*. Wiley-VCH, Weinheim, 2. edition, 2009, ISBN 9783527314270.

[10] Li, Dongqing: *Encyclopedia of Microfluidics and Nanofluidics*. Springer-Verlag, Boston, MA, 2008, ISBN 978-0-387-48998-8.

[11] Janasek, Dirk, Joachim Franzke, and Andreas Manz: *Scaling and the design of miniaturized chemical-analysis systems*. Nature, 442(7101):374–380, 2006, ISSN 0028-0836.

[12] Sattler, Klaus: *Thermische Trennverfahren*. Wiley-VCH, Weinheim, 3. Auflage, 2005, ISBN 9783527603329.

[13] Niggemann, G., Ch Hiller, and G. Fieg: *Experimental and theoretical studies of a dividing-wall column used for the recovery of high purity products*. Industrial & Engineering Chemistry Research, (submitted).

[14] SLS Micro Technology GmbH: *GCM Micro Box I.* http://www.slsmt.com, 2009.

[15] C2V: *C2V-200 micro GC.* http://www.c2v.nl, 2009.

[16] Lehmann, Uwe: *Miniaturisierter Gaschromatograph basierend auf einer plasmapolymerisierten stationären Phase.* Dissertation, TU Hamburg-Harburg, 2008.

[17] Krusemark, Olaf: *Injektionssystem und Massenflussregler in Mikrosystemtechnik für die Gaschromatographie.* Berichte aus der Mikrosystemtechnik. Shaker, Aachen, 1. Auflage, 2008, ISBN 9783832277352.

[18] Bürger, H. D.: *Lecksuche an Chemieanlagen mit Helium-Massenspektrometer-Lecksuchern.* Vakuum-Technik, 29(8):232–245, 1980.

[19] Paasche, K.: *Lecksuche an Chemieanlagen.* Vakuum-Technik, 29(8):227–231, 1980.

[20] Simon, Mauro De: *Detector for Helium Leaks.* US 5,325,708, July 5, 1994.

[21] Short, R T, D P Fries, S K Toler, C E Lembke, and R H Byrne: *Development of an underwater mass-spectrometry system for in situ chemical analysis.* Measurement Science and Technology, 10(12):1195–1201, 1999.

[22] Matz, Gerhard, Gottfried Kibelka, and Wolfgang Schröder: *Submersible Membrane Introduction - Gaschromatograph - Mass Spectrometer.* Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, 2000.

[23] Krause, Sven: *Massenspektrometrisches Verfahren zur Charakterisierung der Ölverdampfung im Brennraum von Ottomotoren.* Dissertation, Technische Universität Hamburg-Harburg, 2009.

[24] Knoll, G., F. Schlerege, G. Matz, S. Krause, W. Thiemann, P. Hollen und A. Robota: *Ölemission eines Ottomotors, Verfahrensentwicklung zur Messung und Simulation.* Motortechnische Zeitschrift, 70(2):166–173, 2009.

[25] Balogh, Michael P.: *Debating Resolution and Mass Accuracy.* LC-GC Europe, 17(3):152–159, 2004.

[26] Feustel, Andreas: *Herstellung und Untersuchung einer Ionenquelle für ein Massenspektrometer in Mikromechanik.* Diplomarbeit, 1994.

[27] Relling, Volker: *Untersuchungen zum Aufbau eines Mikromassenspektrometers.* Dissertation, Technische Universität Hamburg-Harburg, 1997.

[28] Siebert, Peter: *Plasmagestützte Ionenquelle in Mikrosystemtechnik für den Einsatz in einem miniaturisierten Massenspektrometer.* Berichte aus der Mikromechanik. Shaker, Aachen, 2001, ISBN 3-8265-8867-3.

[29] Siebert, Peter, Gerald Petzold, A. Hellenbart und Jörg Müller: *Surface microstructure / miniature mass spectrometer: processing and applications.* Applied Physics A, (67):155–160, 1998.

[30] Petzold, Gerald, Peter Siebert, and Jörg Müller: *A Micromachined Electron Beam Ion Source.* Sensors and Actuators B, 67:101–111, 2000.

[31] Dziuban, Jan A.: *Bonding in Microsystem Technology*, volume 24. Springer, Dordrecht, 2006, ISBN 978-1-402-04589-9.

[32] Rangelow, Ivo W.: *Critical tasks in high aspect ratio silicon dry etching for microelectromechanical systems.* J. Vac. Sci. Technol. A, 21(4):1550–1562, 2003.

[33] Gross, Jürgen H.: *Mass spectrometry.* Springer-Verlag, 1., 2004, ISBN 3540407391.

[34] Wolf, Bernhard H.: *Handbook of ion sources.* CRC Press, Boca Raton, 1995, ISBN 0849325021.

[35] Zhang, Huashun: *Ion sources.* Science Press, Beijing, 1999, ISBN 3540657479.

[36] Brown, Ian G.: *The physics and technology of ion sources.* Wiley-VCH, Weinheim, 2. edition, 2004, ISBN 3-527-40410-4.

[37] National Institute of Standards and Technology: *NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library.* http://www.nist.gov, 2008.

[38] Wiley: *Wiley Registry of Mass Spectral Data.* http://www.wiley.com, 2008.

[39] Yoon, H. J., J. H. Kim, E. S. Choi, S. S. Yang, and K. W. Jung: *Fabrication of a novel micro time-of-flight mass spectrometer.* Sensors and Actuators A: Physical, 97-98:441–447, 2002.

[40] Hwang, J. S., S. W. Park, J. B. Cho, K. S. Oh, S. S. Yang, Soonil Lee, K. H. Koh, and K. W. Jung: *The Micro Mass Spectrometer with A Carbon Nano Structure Ion Source.* IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems, pages 1220–1223, 2006.

[41] Yoon, H. J., S. H. Song, J. B. Cho, K. W. Jung, S. Lee, K. H. Koh, and S. S. Yang: *Fabrication of an Ion Source using Carbon Nanoparticle Field Emitters for a Micro Time-of-Flight Mass Spectrometer.* International Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems Conference, pages 1067–1070, 2007.

[42] Velasquez-Garcia, L. F. and A. I. Akinwande: *A PECVD CNT-based open architecture field ionizer for portable mass spectrometry.* IEEE 21st International Conference on Micro Electro Mechanical Systems, pages 742–745, 2008.

[43] Badman, Ethan R. and Graham R. Cooks: *Miniature mass analyzers.* Journal of Mass Spectrometry, 35(6):659–671, 2000.

[44] Syms, Richard A.: *Miniaturized Mass Spectrometers*, 2008.

[45] Paul, Wolfgang und Helmut Steinwedel: *Verfahren zur Trennung bzw. zum getrennten Nachweis von Ionen verschiedener spezifischer Ladung.* DE944900, 1953.

[46] March, Raymond E. and Richard J. Hughes: *Quadrupole storage mass spectrometry.* Wiley, New York, 1989, ISBN 0-471-85794-7.

[47] Gibson, John Raymond and Stephen Taylor: *Numerical investigation of the effect of electrode size on the behaviour of quadrupole mass filters.* Rapid Communications in Mass Spectrometry, 15(20):1960–1964, 2001, ISSN 1097-0231.

[48] Brkic, Boris, Neil France, Adam T. Clare, Paul R. Chalker, and Stephen Taylor: *Development of Quadrupole Mass Spectrometers Using Rapid Prototyping Technology.* Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 20(7):1359–1365, 2009.

[49] Taylor, Steve, R. F. Tindall, and Richard A. Syms: *Silicon based quadrupole mass spectrometry using microelectromechanical systems.* Journal of Vacuum Science Technology B, 19(2):557, 2001.

[50] Syms, Richard A., Martin Geear, Steven Wright, and Andrew S. Holmes: *Monolithic MEMS Quadrupole Mass Spectrometers by Deep Silicon Etching.* Journal of Microelectromechanical Systems, 14(5):1156, 2005.

[51] Velasquez-Garcia, L. F., K. Cheung, and A. I. Akinwande: *Improvements on an out-of-plane MEMS quadrupole for portable mass spectrometry.* IEEE 20th International Vacuum Nanoelectronics Conference, Chicago, Illinois, USA, pages 2–3, 2007.

[52] Velasquez-Garcia, L. F. and A. I. Akinwande: *An Out-of-Plane MEMS Quadrupole for a Portable Mass Spectrometer.* International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems, Lyon, France, pages 2315–2320, 2007.

[53] Orient, O. J., A. Chutjian, and V. Garkanian: *Miniature, high-resolution, quadrupole mass-spectrometer array.* Review of Scientific Instruments, 68(3):1393–1397, 1997.

[54] Ferran, Robert J.: *Residual gas sensor utilizing a miniature quadrupole array.* US5857890, 1999.

[55] Ferran, R. J. and S. Boumsellek: *Trade-offs in Miniature Quadrupole Designs.* American Society for Mass Spectrometry, 12:633–640, 2001.

[56] Madsen, M. J., W. K. Hensinger, D. Stick, J. A. Rabchuk, and C. Monroe: *Planar ion trap geometry for microfabrication.* Applied Physics B, 78(5):639–651, 2004.

[57] Stick, D., W. K. Hensinger, S. Olmschenk, M. J. Madsen, K Schwab, and C. Monroe: *Ion trap in a semiconductor chip.* Nature Physics, 2:36–39, 2006.

[58] March, Raymond E.: *Practical aspects of ion trap mass spectrometry.* CRC Press, Boca Raton, 1995, ISBN 0849344522.

[59] Paul, Wolfgang und Helmut Steinwedel: *Ein neues Massenspektrometer ohne Magnetfeld.* Zeitschrift für Naturforschung, (8a):448–450, 1953.

[60] Lammert, Stephen A., Alan A. Rockwood, Miao Wang, Milton L. Lee, Edgar D. Lee, Samuel E. Tolley, James R. Oliphant, Jeffrey L. Jones und Randall W. Waite: *Miniature Toroidal Radio Frequency Ion Trap Mass Analyzer.* Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 17(7):916–922, 2006.

[61] Kornienko, Oleg, Peter T. A. Reilly, William B. Whitten und J. Michael Ramsey: *Micro ion trap mass spectrometry.* Rapid Communications in Mass Spectrometry, 13(1):50–53, 1999, ISSN 1097-0231.

[62] Pau, S., C. S. Pai, Y. L. Low, J. Moxom, P. T.A. Reilly, W. B. Whitten, and J. M. Ramsey: *Microfabricated Quadrupole Ion Trap for Mass Spectrometer Applications.* Physical Review Letters, 96:120801, 2006.

[63] Peddanenikalva, H., K. Potluri, S. Bhansali, R. T. Short, and D. Fries: *A microfabrication strategy for cylindrical ion trap mass spectrometer arrays.* Proceedings of IEEE Sensors Conference, June 12-14, Orlando, Florida, USA, 1:651–655, 2002.

[64] Blain, Mattew G., Leah S. Riter, Dolores Cruz, Daniel E. Austin, Guangxiang Wu, Wolfgang Plass, and R. Graham Cooks: *Towards the hand-held mass spectrometer: design considerations, simulation, and fabrication of micrometer-scaled cylindrical ion traps.* International Journal of Mass Spectrometry, 236:91–104, 2004.

[65] Chaudhary, A., Friso H. W. van Amerom, R. T. Short und S. Bhansali: *Fabrication and testing of a miniature cylindrical ion trap mass spectrometer constructed from low temperature co-fired ceramics.* International Journal of Mass Spectrometry, 251(1):32–39, 2006.

[66] Sillon, Nicolas and Robert Baptist: *Micromachined mass spectrometer.* Sensors and Actuators B, (83):129–137, 2002.

[67] Freidhoff, C. B., R. M. Young, S. Sriram, T. T. Braggins, T. W. O'Keefe, J. D. Adam, Richard A. Syms, T. J. Tate, M. M. Ahmad, Steve Taylor und J. Tunstall: *Chemical sensing using nonoptical microelectromechanical systems.* Journal of Vacuum Science Technology A, 17(4), 1999.

[68] Fox, J., R. Saini, K. Tsui, and G. Verbeck: *MEMS Assembled Ion Optics: An Advance to Miniaturization and Assembly of Electron and Ion Optics.* Review of Scientific Instruments, 2009 (in press).

[69] Darling, Robert B., Adi A. Scheidemann, K. N. Bhat und T. C Chen: *Micromachined Faraday cup array using deep reactive ion etching.* Sensors and Actuators A: Physical, 95(2-3):84–93, 2002.

[70] Wapelhorst, Eric, Jan Peter Hauschild, and Jörg Müller: *Micro-Fixture.* WO 2009109288.

[71] Wutz, Max, Hermann Adam und Wilhelm Walcher: *Handbuch Vakuumtechnik.* Vieweg, Braunschweig, 6. Auflage, 1997, ISBN 3-528-44884-9.

[72] Doms, Marco: *Treibmittel-Vakuumpumpe in Mikrosystemtechnik.* Ingenieurwissenschaften. Dr. Hut, München, 2008, ISBN 978-3-89963-757-1.

[73] Lunze, Jan: *Systemtheoretische Grundlagen, Analyse und Entwurf einschleifiger Regelungen*, Band 1 der Reihe *Regelungstechnik.* Springer, Berlin, 2. Auflage, 1999, ISBN 3540658475.

[74] Lunze, Jan: *Mehrgrößensysteme, digitale Regelung*, Band 2 der Reihe *Regelungstechnik.* Springer, Berlin, 1997, ISBN 3540618988.

[75] Liebl, Helmut: *Applied Charged Particle Optics.* Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008, ISBN 978-3-540-71924-3.

[76] Großer, Joachim: *Einführung in die Teilchenoptik.* Teubner-Studienbücher Physik. Teubner, Stuttgart, 1983, ISBN 3-51903050-0.

[77] Wolff, Ingo: *Maxwellsche Theorie.* Springer, Berlin, 4. Auflage, 1997, ISBN 3540630120.

[78] Scientific Instrument Services Inc.: *SimIon.* www.simion.com, 2008.

[79] Integrated Engineering Software: *Lorentz.* www.integratedsoft.com.

[80] Scientific Instrument Services Inc.: *CPO.* www.sisweb.com/cpo.

[81] Computer Simulation Technology: *Mafia.* www.cst.de.

[82] ANSYS Inc.: *Ansys Multiphysics.* www.ansys.com.

[83] Comsol: *Comsol Multiphysics.* www.comsol.de, 2007.

[84] Mathworks Inc.: *Matlab.* www.mathworks.com.

[85] Autodesk Inc.: *AutoCAD.* www.autocad.de.

[86] Prinz, Hans: *Hochspannungsfelder.* Oldenbourg, München, 1969.

[87] Strassacker, Gottlieb und Peter Strassacker: *Analytische und numerische Methoden der Feldberechnung.* Teubner, Stuttgart, 1993, ISBN 3519061686.

[88] Bronstein, I. N.: *Taschenbuch der Mathematik*. Deutsch Verlag, Frankfurt am Main, 4. Auflage, 1999, ISBN 3817120044.

[89] Meier, Uwe und Wolfgang Nerreter: *Analoge Schaltungen*. Hanser, München, 1997, ISBN 3446188827.

[90] Heddle, Douglas W. O.: *Electrostatic lens systems*. Hilger, Bristol, 1991, ISBN 0750301198.

[91] Wollnik, Hermann: *Optics of charged particles*. Acad. Press, San Diego, 1987, ISBN 0-12-762130-X.

[92] Herzog, Richard: *Berechnung des Streufeldes eines Kondensators, dessen Feld durch eine Blende begrenzt ist*. Electrical Engineering (Archiv für Elektrotechnik), 29(11):790–802, 1935.

[93] Xue, J. und J. A. Hopwood: *Microwave-Frequency Effects on Microplasma*. IEEE Transactions on Plasma Science, 37(6):816–822, 2009.

[94] Montaser, Akbar: *Inductively coupled plasma mass spectrometry*. Wiley-VCH, New York, 1998, ISBN 0-471-18620-1.

[95] Taghioskoui, Mazdak, Mona E. Zaghloul, and Akbar Montaser: *Generation of Micro Inductively Coupled Plasma on a Chip*. IEEE Transactions on Plasma Science, 36(4):1262–1263, 2008.

[96] Chapman, Brian N.: *Glow discharge processes*. Wiley, New York, 1980, ISBN 047107828X.

[97] Kuchling, Horst: *Taschenbuch der Physik*. Deutsch Verlag, Thun, Frankfurt/Main, 13. Auflage, 1991, ISBN 3-8171-1020-0.

[98] Lieberman, Michael A. and Allan J. Lichtenberg: *Principles of plasma discharges and materials processing*. Wiley-Interscience, Hoboken, 2. edition, 2005, ISBN 9780471720010.

[99] Hertel, Ingolf V. und Claus Peter Schulz: *Atome, Moleküle und optische Physik 1*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2008, ISBN 978354030617-7.

[100] Wong, Régulo Miguel Ramírez: *Optimization of a Microplasma for the Application in a Micro Mass Spectrometer*. Master Thesis, 2008.

[101] Atmel: *Datasheet ATmega128 - 8-bit AVR Microcontroller*, 2004.

[102] NXP Semiconductors: *I2C-bus specification and user manual*, 2007.

[103] AVR Freaks: *Development environment - WinAVR*. http://winavr.sourceforge.net.

[104] Tektronix: *AFG3102 Specification sheet*, 2008.

[105] Quiring, Gregor: *Entwicklung eines Wanderfeldgenerators für ein Mikro-Massenspektrometer*. Diplomarbeit, 2008.

[106] Schmid, Ernst: *DDS-Signalgeneratoren praktisch aufbauen und anwenden*. Elektronik. Franzis, Poing, 2006, ISBN 3772352065.

[107] Müller, Rudolf und Walter Heywang: *Rauschen*, Band 15 der Reihe *Halbleiter-Elektronik*. Springer, Berlin, 2. Auflage, 1990, ISBN 3-540-51145-8.

[108] Meade, Mike L.: *Lock-in amplifiers*. Peregrinus, London, 1983, ISBN 090604894X.

[109] Seifart, Manfred: *Analoge Schaltungen*. Technik Verlag, Berlin, 5. Auflage, 1996, ISBN 3-341-01175-7.

[110] Analog Devices: *AD549 Ultra Low Input Bias Current Operational Amplifier*, 2004.

[111] Supertex: *HV256 - 32-Channel High Voltage Amplifier Array*, 2002.

[112] Texas Instruments: *DDC316 - 16-Channel Current-Input Analog-to-Digital Converter*, 2008.

[113] Jansson, Peter A.: *Deconvolution*. Academic Press, Orlando, 1984, ISBN 0123802202.

[114] Hübschmann, Hans Joachim: *Handbuch der GC/MS*. VCH, Weinheim, 1996, ISBN 3527286047.

[115] Brinkhues, Sven: *Messaufbau für die Untersuchung des planar integrierten Mikromassenspektrometers an einem realen System*. Diplomarbeit, 2009.

[116] Scientific Instrument Services Inc.: *EI Positive Ion Spectra for FC-43 (Perfuorotributylamine)*. www.sisweb.com/referenc/tips/fc43ei.htm, 2009.

Auszeichnungen / Patente / Veröffentlichungen des Autors

Auszeichnungen

- Sensor Innovationspreis 2009, *PIMMS - Planar integriertes Mikromassenspektrometer*, verliehen vom AMA Fachverband für Sensorik e.V. auf der Sensor+Test Messe in Nürnberg

- Best Student Paper Award 2007, *Mass Spectra Measured by a Fully Integrated MEMS Mass Spectrometer*, verliehen vom Elsevier Verlag im International Journal of Mass Spectrometry

- 2007 HEMS Student Travel Award, *A Single Chip Mass Spectrometer in MEMS Technology*, verliehen vom HEMS Travel Award Committee

Patente

- WO 2008101669: Mass Spectrometer (Veröffentlicht)

- WO 2009109288: Micro-Fixture (Veröffentlicht)

Veröffentlichungen von Inhalten der vorliegenden Arbeit

Zeitschriftenartikel

- Hauschild, J.-P., E. Wapelhorst and J. Müller, *The Novel Synchronous Ion Shield Mass Analyzer*, Journal of Mass Spectrometry, issue 44, pages 1330-1337, Wiley Interscience, 2009

- Hauschild, J.-P., E. Wapelhorst und J. Müller, *Ein tragbares Massenspektrometer in MEMS-Technologie*, Technisches Messen, Sonderheft, Jahrgang 75, Band 2, Seiten 129-134, Oldenbourg-Verlag, 2008

- Hauschild, J.-P., E. Wapelhorst and J. Müller, *Mass Spectra Measured by a Fully Integrated MEMS Mass Spectrometer*, International Journal of Mass Spectrometry, issue 264, number 1, pages 53-60, Elsevier, 2007

- Wapelhorst, E., J.-P. Hauschild and J. Müller, *Complex MEMS: A Fully Integrated TOF Micro Mass Spectrometer*, Sensors and Actuators A 138 (physical), issue 138, number 1, pages 22-27, Elsevier, 2007

Konferenzbeiträge

- Reinhardt, M. , J.-P. Hauschild, E. Wapelhorst und J. Müller, *Ein Mikromassenspektrometer mit integrierter Mikrokanalplatte*, Mikrosystemtechnik-Kongress, 12.-14.10.2009, Berlin

- Wong, R. M. R., J.-P. Hauschild, E. Wapelhorst und J. Müller, *Untersuchung eines Mikroplasmas für die Anwendung in einem Mikromassenspektrometer*, Mikrosystemtechnik-Kongress, 12.-14.10.2009, Berlin

- Quiring, G., J.-P. Hauschild, E. Wapelhorst und J. Müller, *Optimierung der Ansteuerung des SIS-Massenseparators im planar integrierten Mikro-Massenspektrometer*, Mikrosystemtechnik-Kongress, 12.-14.10.2009, Berlin

- Wapelhorst, E., J.-P. Hauschild and J. Müller,*A Micromachined Mass Spectrometer with TOF Mass Filter*, 59th Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy (Pittcon), 1.-7.3.2008, New Orleans, Louisiana, USA

- Wapelhorst, E., J.-P. Hauschild and J. Müller, *A Secondary Electron Multiplier to Increase the Sensitivity of a Micro Mass Spectrometer*, 59th Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy (Pittcon), 1.-7.3.2008, New Orleans, Louisiana, USA

- Hauschild, J.-P., E. Wapelhorst and J. Müller, *Applications of a Micro Mass Spectrometer in MEMS Technology*, 59th Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy (Pittcon), 1.-7.3.2008, New Orleans, Louisiana, USA

- Hauschild, J.-P., E. Wapelhorst und J. Müller, *Ein Mikromassenspektrometer in MEMS Technologie für mobile und stationäre Anwendungen*, VDE Mikrosystemtechnik Kongress, 15.-17.10.2007, Dresden

- Wapelhorst, E., J.-P. Hauschild and J. Müller, *Inorganic and Organic Analysis by a Micro Mass Spectrometer*, The 11th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences (μ-TAS), 7.-11.10.2007, Paris, Frankreich

- Hauschild, J.-P., E. Wapelhorst and J. Müller, *A Single Chip Mass Spectrometer in MEMS Technology*, The 6th Workshop on Harsh-Environment Mass Spectrometry (HEMS), 17.-20.9.2007, Cocoa Beach, Florida, USA

- Wapelhorst, E., J.-P. Hauschild and J. Müller, *A MEMS Mass Spectrometer for Portable Applications*, 13th SENSOR Conference, AMA Association for Sensor Technology, 22.-24.5.2007, Nürnberg

- Wapelhorst, E., J.-P. Hauschild and J. Müller, *A One-Chip Solution of a Mass Spectrometer*, Transducer Conference, 10.-14.6.2007, Lyon, Frankreich

- Hauschild, J.-P., E. Wapelhorst and J. Müller, *Planar Integrated Micro Mass Spectrometer*, DGMS Tagung, 11.-14.3.2007, Bremen

- Wapelhorst, E., J.-P. Hauschild und J. Müller, *Planar integriertes Mikromassenspektrometer*, IGAMED Workshop (www.igamed.org), 25.4.2007, Schwerin

- Hauschild, J.-P., E. Wapelhorst and J. Müller, *A Mass Spectrometer on a Chip*, Smart Systems Integration, 27.-28.3.2007, Paris, Frankreich

- Wapelhorst, E., J.-P. Hauschild and J. Müller, *A Fully Integrated TOF Mass Spectrometer in MEMS Technology*, 58th Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy (Pittcon), 25.02.-2.03.2007, Chicago,Illinois, USA

- Wapelhorst, E., J.-P. Hauschild and J. Müller, *A Fully Integrated Micro Plasma Electron Source in Silicon*, AVS 52nd International Symposium 30.10.-4.11.2005, Boston, Massachusetts, USA

- Hauschild, J.-P., E. Wapelhorst and J. Müller, *A Fully Integrated Plasma Electron Source for Micro Mass Spectrometers*, The 9th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences (μ-TAS), 9.-13.10.2005, Boston, Massachusetts, USA

- Wapelhorst, E., J.-P. Hauschild und J. Müller, *Vollständig integrierte Plasma-Elektronenquelle für ein Mikromassenspektrometer*, Mikrosystemtechnik Kongress 2005, 10.-12.19.2005, Freiburg

- Wapelhorst, E., J.-P. Hauschild and J. Müller, *A Fully Integrated Micro Mass Spectrometer*, 5th Workshop on Harsh-Environment Mass Spectrometry, 20.-23.9.2005, Sarasota, Florida, USA

Weitere Veröffentlichungen

- Hauschild, J.-P., G. Heppler and J. McPhee, *Harmonic Drive Control for Flexible Manipulators*, 6th International Conference on Dynamics and Control of Systems and Structures in Space, pp.683-692, July 2004, Liguria, Italy

- Hauschild, J.-P., and G.R. Heppler, *Control of Harmonic Drive Motor Actuated Flexible Linkages*, IEEE International Conference on Robotics and Automation, 10-14 April 2007, Rome, Italy