

**Design und Herstellung  
eines planar integrierten  
Mikromassenspektrometers mit  
Micro-Channel-Plate-Detektor**

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

Doktor-Ingenieur  
genehmigte Dissertation

von  
*Eric Wapelhorst*  
aus  
*Rheda-Wiedenbrück*

*2010*

1. Gutachter: Prof. Dr.-Ing habil Jörg Müller  
2. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Gerhard Matz  
Tag der mündlichen Prüfung: 9.3.2010

# Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von 2004 bis 2008 während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Mikrosystemtechnik der TUHH. Während dieser Zeit haben mich zahlreiche Menschen auf unterschiedlichste Art und Weise unterstützt, bei denen ich mich an dieser Stelle herzlich bedanke.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Jörg Müller, der mich als Institutsleiter und Betreuer der Arbeit stets mit sehr guten Ideen und motivierenden Gesprächen begleitet hat. Neben der fundierten Unterstützung ließ er mir aber auch immer ausreichend Freiheit, eigene Ideen und Konzepte zu verfolgen. Herr Prof. Dr.-Ing. Gerhard Matz übernahm das Koreferat meiner Arbeit. Hierfür und für sein besonderes Interesse an meiner Arbeit bedanke ich mich ebenfalls.

Herr Dr.-Ing. Olaf Krusemark und Herr Dipl.-Phys. Gerald Petzold haben mich bereits als Student bei der Arbeit im Institut unterstützt und es so ermöglicht, dass ich viele Erfahrungen sammeln konnte, die mir bei der weiteren Arbeit stets geholfen haben.

Das Projekt beruhte auf der sehr guten Zusammenarbeit mit Herrn Dr.-Ing. Jan-Peter Hauschild, bei dem ich mich für die freundschaftliche, engagierte und fachlich fundierte Begleitung während des gesamten Studiums und insbesondere während dieses Projektes bedanke.

Ebenso gilt mein Dank allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts, die immer für eine hervorragende Arbeitsatmosphäre sorgten, hilfreiche fachliche Diskussionen mit mir führten und helfende Hände hatten. Ich danke auch allen Studenten, die mit Diplom- und Masterarbeiten wichtige Teile des Projektes unterstützten, sowie allen studentischen Hilfskräften, die mit mir zusammenarbeiteten.

Ferner bedanke ich mich bei Frau Dipl.-Bibl. Veronika Trottenberg für eine vorzügliche Rechtschreibkorrektur.

Mein Dank gilt in besonderer Weise auch meinen Eltern, die mein Studium in vielerlei Hinsicht unterstützten und immer auch inhaltlichen Anteil daran nahmen.

Am allermeisten bedanke ich mich jedoch bei meiner Frau Katrin für die motivierende Unterstützung, durch die ich die Arbeit rasch fertigstellen konnte.

Bremen im März 2010

Eric Wapelhorst



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Anwendungen . . . . .	3
1.2	Gliederung dieser Arbeit . . . . .	4
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>7</b>
2.1	Geschichtlicher Abriss . . . . .	7
2.2	Gerätetypen und deren Entwicklung . . . . .	10
2.2.1	Massenanalysatoren . . . . .	10
2.2.2	Detektoren . . . . .	17
2.3	Miniaturisierung eines Massenspektrometers . . . . .	21
2.3.1	Strukturüberlegungen . . . . .	22
2.3.2	Skalierung von Systemkomponenten . . . . .	23
2.3.3	Mittlere freie Weglänge im System . . . . .	24
2.3.4	Aktivitäten anderer Gruppen . . . . .	25
<b>3</b>	<b>Konzept und Aufbau</b>	<b>33</b>
3.1	Auswahl der Teilkomponenten . . . . .	34
3.1.1	Ionisation . . . . .	34
3.1.2	Elektronenerzeugung . . . . .	34
3.1.3	Ionenoptik . . . . .	39
3.1.4	Auswahl geeigneter Separatoren . . . . .	40
3.1.5	Energiefilter . . . . .	51
3.1.6	Detektor . . . . .	54
3.2	Mechanischer Aufbau . . . . .	56
3.2.1	Planarer Aufbau . . . . .	58
3.2.2	Komponentenzusammenführung . . . . .	59
<b>4</b>	<b>SEV-Detektoren</b>	<b>69</b>
4.1	Theorie der Sekundärelektronenemission . . . . .	69

4.1.1	Aktivierung von Sekundärelektronen und Transport zur Oberfläche . . . . .	70
4.1.2	Überwinden der Energiebarriere . . . . .	70
4.2	MCP-Detektor . . . . .	74
4.2.1	Gesamtverstärkung einer MCP . . . . .	74
4.2.2	Sättigung . . . . .	79
4.2.3	Thermisches Verhalten einer MCP . . . . .	85
4.2.4	Ionen-Rückkopplung . . . . .	86
<b>5</b>	<b>Herstellung des planaren Systems</b>	<b>87</b>
5.1	Herstellung der Silizium-Strukturen . . . . .	88
5.1.1	Deep-Reactive-Ion-Etching (DRIE) . . . . .	88
5.1.2	Ätzen großer Flächen . . . . .	89
5.1.3	Ausschließliche Verwendung von Gräben . . . . .	91
5.2	Elektrische Kontaktierung der Strukturen . . . . .	94
5.2.1	Anodisches Bonden . . . . .	95
5.2.2	Eutektischer Kontakt . . . . .	98
5.2.3	Materialwahl für die Leiterbahnen . . . . .	103
5.2.4	Elektrische Eigenschaften . . . . .	108
5.3	Seitenwandbeschichtung . . . . .	109
5.4	Anodisches Bonden des oberen Glases . . . . .	111
5.5	Vereinzeln der Systeme . . . . .	113
<b>6</b>	<b>Charakterisierung</b>	<b>117</b>
6.1	Messaufbau . . . . .	117
6.1.1	Aufbau und Verbindungstechnik . . . . .	118
6.1.2	Vakuumrezipient . . . . .	119
6.1.3	Gaszuführung . . . . .	121
6.1.4	Elektrische Signale . . . . .	125
6.1.5	Software . . . . .	127
6.2	Messungen . . . . .	131
6.2.1	Systemkalibrierung . . . . .	132
6.2.2	Massenkalibrierung . . . . .	134
6.2.3	Reproduzierbarkeit der Messung am Beispiel Luft	134
6.2.4	Massenauflösung am Beispiel Methan . . . . .	136
6.2.5	Messbereich am Beispiel FC43 . . . . .	139

<b>7 Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>143</b>
7.1 Zusammenfassung . . . . .	143
7.2 Ausblick . . . . .	145
<b>A Prozessparameter</b>	<b>147</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>154</b>
<b>Veröffentlichungen des Autors</b>	<b>165</b>
<b>Master- und Diplomarbeiten</b>	<b>170</b>



# Kapitel 1

## Einleitung

Die Massenspektrometrie hat sich seit der Erfindung des ersten Massenspektrometers durch J.J. Thomson 1910 zu einem der hochempfindlichsten Analyseverfahren entwickelt. Neue Entwicklungen machen die Massenspektrometer stetig leistungsfähiger und durch neue Konzepte der Probenaufbereitung und Ionisierung erweitert sich das Aufgabengebiet der Massenspektrometrie ständig. Die hochauflösenden und empfindlichen Geräte mit Stellflächen von  $> 1\text{m}^2$  werden fast ausschließlich in Laboren eingesetzt, wo qualifiziertes Personal die Geräte bedient und die Ergebnisse interpretiert. Kleinere tragbare Geräte sind heute in Koffergröße erhältlich, weisen aber nicht die Empfindlichkeit und das Auflösungsvermögen wie die Laborgeräte auf. In der Massenspektrometrie ist es daher üblich, die Probe zum Gerät, d.h. in ein Labor, zu bringen und dort zu analysieren. Die Referenzen [1, 2] zeigen ein Verfahren der massenspektroskopischen In-Line-Analyse zur Messung von Ölemission eines Ottomotors. Die hohe Abtastrate dieses Verfahrens erlaubt es, die Konzentration wesentlicher Reaktionspartner der Verbrennung in Abhängigkeit des Kurbelwinkels des Motors zu bestimmen. Eine schnelle, direkte und preisgünstige Analyse außerhalb der Labore ist durch die bisherigen Verfahren noch nicht gegeben.

Ein weiteres wichtiges Analyseverfahren ist die Gassensorik, welche ebenfalls in den letzten Jahren immer weiterentwickelt wurde. Gassensoren sind in der Lage, sehr spezifische Analyseaufgaben zu erfüllen und nur einen Bruchteil der Kosten eines Massenspektrometers in Anschaffung und Betrieb zu verursachen. Sie setzen dabei aber eine genaue

Kenntnis der zu überwachenden Stoffgruppen voraus. Querempfindlichkeiten der Sensoren gegenüber anderen Stoffen schränken den Einsatz vielfach ein.

Ein Massenspektrometer mit den Leistungsdaten moderner Analyseverfahren, aber mit der Robustheit, der Einfachheit und dem geringen Preis von Gassensoren, noch dazu in einer kompakten Bauweise, so dass sich das Gerät nahezu überall einsetzen lässt und es vor Ort In-line Prozesse überwachen kann, ist somit ein Wunsch vieler Anwender. Ziel dieser Arbeit ist es, eine Technologie vorzustellen und zu evaluieren, die es ermöglicht, diesem Wunsch einen Schritt näher zu kommen. In der Vergangenheit hat sich gezeigt, dass die Mikrosystemtechnik eine geeignete Technologie darstellt, um kleine und kompakte Systeme mit geringen Stückpreisen herzustellen. Durch die Miniaturisierung ergeben sich Vorteile, die es möglich machen, das Massenspektrometer in Bereichen einzusetzen, in die konventionelle Systeme auf Grund ihrer Eigenschaften und des hohen Preises keinen Zugang gefunden hätten. Hierfür gibt es zahlreiche Beispiele: mikrosystemtechnisch hergestellte Beschleunigungssensoren finden ihren Einsatz heute nicht nur im Automobil, sondern auch in Spielkonsolen und Mobiltelefonen als bewegungsgesteuerte Eingabegeräte, vor allem, um bei der Bedienung von Spielen dem Konsumenten eine naturgetreue Simulation hervor zu rufen. Ein weiteres Beispiel sind Tintenstrahldrucker; bei denen Tinte unter Druck, der durch Wärme oder den piezoelektrischen Effekt erzeugt wird, durch eine Düse gepresst wird. Die Mikrosystemtechnik erlaubt es, mehrere hundert dieser Düsen je Druckkopf anzuordnen, so dass sich dem Betrachter die Illusion eines perfekten Bildes ergibt.

Es wird ein Konzept für die Entwicklung eines Massenspektrometers aufgezeigt werden, das vollständig in Mikrosystemtechnik hergestellt wird. Der Vorteil dieses integrierten Konzeptes liegt darin, dass mit wenigen Herstellungsschritten eine große Anzahl von Massenspektrometer-Chips hergestellt werden kann. Aufgrund der Herstellungstechniken mittels Fotolithographie und Ätzverfahren von der Oberfläche her erfolgt der Aufbau planar, d.h. alle kritischen Strukturen liegen in einer Ebene und werden mit nur einem Ätzprozess in Silizium erzeugt. Neben der Beschreibung des Konzeptes werden der Aufbau und die Messergebnisse des vollständig planar integrierten Mikromassenspektrometers (PIMMS) präsentiert, um die Bedeutung der Entwicklung aufzuzeigen.

## 1.1 Anwendungen

Das PIMMS findet in den Bereichen Anwendung, wo der Einsatz von konventionellen Massenspektrometern aus Platz- oder Kostengründen bisher nicht möglich war, obwohl die jeweilige Anwendung den Einsatz eines universellen Messsystems verlangt. Aufgrund der geringen Größe und der damit verbundenen Skalierungsgesetze zeigt sich, dass die Leistungsdaten des PIMMS die der Laborgeräte nicht erreichen können. Es soll daher nicht die vorhandenen Laborgeräte ersetzen, sondern zusätzliche Anwendungen schaffen.

Ein Anwendungsgebiet ist die chemische Industrie: durch den Einsatz eines Mikromassenspektrometers lassen sich robuste und preisgünstige Sensoren bauen, die in der Lage sind, Produkte und Edukte chemischer Reaktionen kontinuierlich zu überwachen. Durch die gezielte Prozessüberwachung kann die Qualität der Produkte erhöht und durch Effizienzsteigerungen Kosten, Ressourcen und Energie eingespart werden. Das Mikromassenspektrometer kann direkt an die Messstelle herangebracht werden, so dass lange Transportwege und Transportkapillaren entfallen, wodurch eine zusätzliche Fragmentierung instabiler Proben durch lange Transportzeiten verhindert wird. Der letzt genannte Punkt bedeutet auch, dass der Einsatz des Mikromassenspektrometers in mikroverfahrenstechnischen Anlagen sowie in Anlagen der Mikrobiologie sinnvoll ist.

Ein weiteres interessantes Anwendungsfeld öffnet sich durch die Kopplung des miniaturisierten Massenspektrometers mit einem Gaschromatograph (GC-MS) kompatibler Bauart. Allgemein lassen sich durch die GC-MS mehr Informationen über eine Probe gewinnen, da es sich um eine mehrdimensionale Analyse handelt. Die Substanz wird nach der Verweilzeit in der stationären Phase und nach ihrer Masse getrennt, so dass Interferenzen verschiedener Substanzen untereinander in der ein oder anderen Analyseverfahren durch die Anwendung der GC-MS aufgelöst werden können. Ein Mikrogaschromatograph, der eine hybride Kopplung zu dem hier vorgestellten System ermöglicht, wird in der Literatur [3, 4] vorgestellt.

Ein Massenspektrometer in der Größe eines Mobiltelefons ist mit dem hier vorgestellten Chip, der nur wenige Quadratmillimeter groß

ist, realisierbar, erfordert aber weitere Anstrengungen bei der Miniaturisierung der benötigten Peripherie. Für den Probeneinlass werden entsprechend an die Technologie des PIMMS angepasste druckgeregelte Einlasssysteme benötigt, sowie eine Vakuumpumpe, die in der Lage ist, den notwendigen Betriebsdruck im PIMMS herzustellen. Für die Ansteuerung des PIMMS muss eine sehr kompakte Elektronik entwickelt werden, wofür eine individuelle Chipentwicklung erforderlich ist.

Das Projekt „Planar integriertes Mikromassenspektrometer“ soll die Realisierbarkeit eines Massenspektrometers in Mikrosystemtechnik aufzeigen. Die Leistungsdaten orientieren sich an den Bedürfnissen der chemischen Industrie zum Einsatz als Prozessmassenspektrometer, da hier zukünftig das größte Potenzial zu erwarten ist.

## 1.2 Gliederung dieser Arbeit

Die Beschreibung und Veröffentlichung der durchgeführten Entwicklung und der erzielten Ergebnisse gliedert sich in zwei Arbeiten, die parallel am Institut für Mikrosystemtechnik der Technischen Universität Hamburg-Harburg entstanden sind. Die Arbeit von Herrn Dipl.-Ing. Jan-Peter Hauschild [5] behandelt folgende Schwerpunkte:

- Simulation und Analyse der Ionenflugbahnen:  
Dieser Teil beschreibt die Analyse des für das PIMMS speziell entwickelten „Synchronous Ion Shield“ (SIS) -Massenseparators. Anhand von Simulationen wird die Funktion des Analysators gezeigt, eine Auslegung der Strukturgröße durchgeführt und eine Simulation der gesamten Ionenflugbahn von der Ionisierung bis zum Detektor präsentiert. Es zeigt sich in diesen Simulationen die Wirkung des veränderlichen elektrischen Feldes im Analysator auf die Ionenflugbahn. Aus den gewonnenen Ergebnissen wird ein detailliertes Gesamtkonzept erarbeitet, und die Simulationen dienen als Basis für die Dimensionierung der Strukturen und Linsen im PIMMS.
- Entwicklung der Elektronik:  
Das PIMMS stellt eine Herausforderung an die Elektronik dar,

welche benötigt wird, um das System zu betreiben. Verschiedene veränderliche Gleichspannungs- sowie Wechselspannungsquellen im Frequenzbereich von 5 MHz bis 2,5 GHz werden benötigt. Die gesamte Elektronik wurde im Rahmen des Projektes auf die Bedürfnisse des PIMMS abgestimmt und insbesondere auf die Echtzeitfähigkeit des Systems Wert gelegt.

- Untersuchungen zur Plasmakammer:  
Die Generation der Elektronen, die im PIMMS zur Ionisierung des Probengases genutzt werden, erfolgt aus einem Mikroplasma heraus. Diese Art der Elektronenerzeugung hat den Vorteil, dass sie auch bei einem vergleichsweise hohem Druck möglich ist.

Die vorliegende Arbeit gibt zu diesen Themen der Vollständigkeit halber eine kurze Zusammenfassung. Für detailliertere Ausführungen wird jeweils auf die oben genannte Arbeit verwiesen.

Die Schwerpunkte dieser Arbeit sind:

- „Micro-Channel-Plate“ (MCP)-Detektor für den Einsatz in einem Mikrosystem:  
Um die Leistung des PIMMS zu erhöhen und damit die Anwendungen zu erweitern, wird der Einsatz eines Sekundärelektronenvervielfachers diskutiert. In praktischen Versuchen wurde eine MCP erstmalig in einem Mikrosystem eingesetzt; es werden dazu die theoretischen Grundlagen dieses Verfahrens behandelt als auch die Besonderheiten aufgezeigt, die beim Einsatz einer MCP in einem Mikrosystem zu beachten sind. Neben der Funktion wird auch die Integration der MCP in den Herstellungsprozess beschrieben, welche durch eine besondere, federnde Halterung aus Silizium realisiert wurde.
- Herstellung in Mikrosystemtechnik und Prozessentwicklung:  
Es wird ein Herstellungs-konzept schrittweise erläutert, mit dem sich alle Komponenten eines Massenspektrometers auf einem Chip aus Silizium und Glas herstellen lassen. Die Erarbeitung des Konzeptes aus herstellungstechnischer Sicht sowie einzelne, speziell entwickelte Prozesse werden beschrieben.

Kapitel 2 gibt einen Überblick über die Massenspektrometrie anhand von Systembeschreibungen, die für die Miniaturisierung relevant sind. Es werden die Grundlagen der Skalierungsgesetze beschrieben und andere Arbeiten zum Thema vorgestellt. Das 3. Kapitel erläutert die zur Integration in das PIMMS verwendeten Komponenten und präsentiert nachfolgend die Zusammenführung der einzelnen Systemkomponenten zu einem Gesamtkonzept. Dieses Konzept wird in Kapitel 4 um die Entwicklung eines Sekundärelektronenvervielfachers in Form einer MCP ergänzt. Die Herstellung und einzelne, speziell entwickelte Herstellungsprozesse werden in Kapitel 5 dargestellt. Eine detaillierte Auflistung der dazugehörigen Prozessparameter findet sich in Anhang A. In Kapitel 6 schließlich werden die erzielten Ergebnisse gezeigt und bewertet.

# Kapitel 2

## Grundlagen

In diesem Kapitel werden die Grundlagen der Massenspektrometrie anhand einiger wichtiger Gerätekonzepte erläutert, sowie eine Motivation gegeben, ein Massenspektrometer zu verkleinern und mit den Herstellungsverfahren der Mikrosystemtechnik herzustellen. Um einen Überblick über das Thema Miniaturisierung eines Massenspektrometers zu bekommen, werden im letzten Teil dieses Kapitels Arbeiten anderer Gruppen präsentiert.

### 2.1 Geschichtlicher Abriss

Die Erfindung des Massenspektrometers geht auf Arbeiten von F.W. Aston, W. Wien und J.J. Thomson zurück. Die Wissenschaftler entwickelten um 1900 Masse-Geschwindigkeitsfilter. W. Wien konnte durch Ablenkung eines Ionenstrahls (Kanalstrahl) mit Hilfe von elektrischen und magnetischen Feldern Rückschlüsse auf die Masse der geladenen Teilchen ziehen. Dieser Arbeit war die Entdeckung der Kanalstrahlen durch E. Goldstein 1886 vorausgegangen.

Thomson gelang es 1910 mit seinem Parabelspektrograph, schematisch dargestellt in Abbildung 2.1, einen gerichteten Teilchenstrahl durch ein paralleles elektrisches und magnetisches Feld so abzulenken, dass Teilchen unterschiedlicher Masse unterschiedliche, längs einer Parabel angeordnete Punkte einer Fotoplatte treffen [6]. Er konnte mit die-

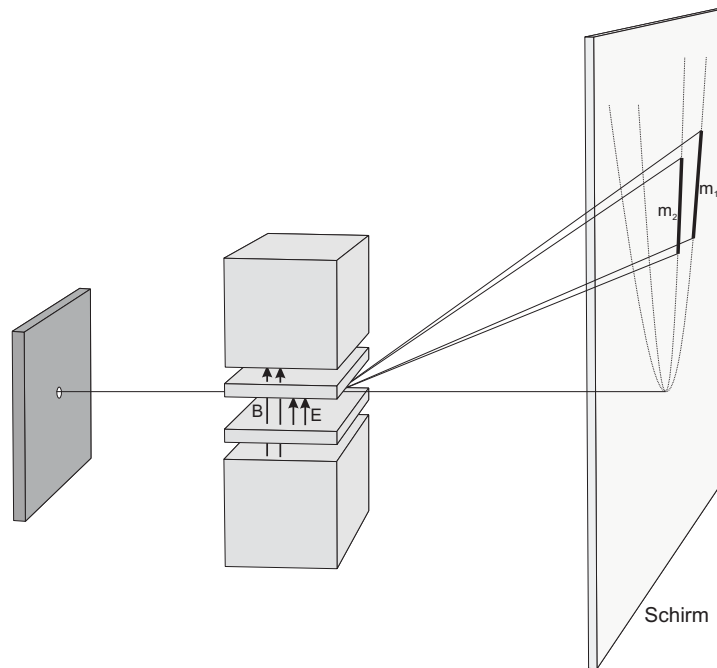


Abb. 2.1: Funktion des Parabelspektrographen nach J. J. Thomson mit parallelem magnetischen und elektrischen Feld

sem Gerät die Existenz der Neon-Isotope 20 und 22 nachweisen. In weiteren Arbeiten ersetzte Thomson die Fotoplatte durch einen Faraday-Auffänger mit Spaltblende und konnte auf diese Weise durch Variation des magnetischen Feldes einzelne Massen durch den Spalt lenken und registrieren. Die so registrierte Ladung pro Zeit aufgetragen über der magnetischen Feldstärke stellte 1912 das erste Massenspektrum dar.

Geräte von A.J. Dempster und Aston (Abbildung 2.2) fokussierten Teilchen gleicher Masse auf einen Punkt, so dass diese Geräte gegenüber dem Parabelspektrographen eine höhere Auflösung und Empfindlichkeit aufwiesen. Aston ordnete ein elektrisches und ein magnetisches Feld so an, dass Teilchen gleicher Masse aber unterschiedlicher Geschwindigkeiten den Massenfilter zwar auf unterschiedlichen Bahnen durchliefen, aber auf genau einen Punkt einer Fotoplatte trafen. Dempster erzielte ein ähnliches Ergebnis mit einem magnetischen Sektorfeld und einem nahezu monochromatischen Ionenstrahl. In den zwanziger Jahren wurden diese Geräte bezüglich Auflösung und Empfindlichkeit weiter optimiert und es wurde eine Vielzahl von Untersuchungen durchgeführt. J. Mattauch und R. Herzog schufen mit ihren theoretischen

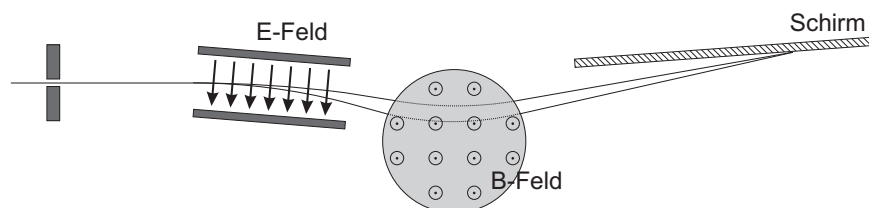


Abb. 2.2: Funktion des Massenspektrometers nach F.W.Aston mit gekreuztem elektrischen und magnetischen Filter.

Beschreibungen die Grundlage für die Entwicklung zahlreicher hochauflösender doppeltfokussierender Geräte, z.B. in den dreißiger Jahren durch Dempster, K.T. Bainbridge, E.B. Jordan sowie A.O. Nier im Jahre 1954.

In den 50er Jahren wurden die ersten Massenspektrometer mit dynamischem Massenanalysator entwickelt. Diese neuen Geräte konnten auf ein statisches Magnetfeld verzichten und arbeiteten mit veränderlichen elektrischen Feldern. Die Auflösung und Empfindlichkeit der ersten Instrumente war zunächst sehr schwach, der Vorteil lag jedoch in der hohen Scangeschwindigkeit [7]. Arbeiten über ein Flugzeitmassenspektrometer wurde erstmals 1946 von W.E. Stephens veröffentlicht. In den 50er Jahren veröffentlichten W. Paul und H.G. Dehmelt Arbeiten zu Quadrupolanalysatoren [8, 9]. Für ihre Arbeiten auf dem Gebiet der Quadrupol-Ionenfallen erhielten Paul und Dehmelt 1989 den Nobelpreis für Physik.

In den 60er und Anfang der 70er Jahre wurde die Vakuumtechnik und die Datenverarbeitungstechnik revolutioniert, wodurch die Massenspektrometrie, gerade in Hinblick auf schnelle GC/MS Analysen, große Fortschritte machte [10]. Parallel wurden in den 70er Jahren zahlreiche neue Methoden zur Probenvorbereitung und -ionisation entwickelt, wodurch die Massenspektrometrie neue Anwendungsfelder entwickeln konnte. Auch an neuen Verfahren zur Massentrennung wurde in diesem Zeitraum gearbeitet. Die Entwicklung der Fouriertransformation-Ionencyclotronresonanz übertrifft andere Analysatoren in Massenauflösung und Genauigkeit um einen Faktor von 10-100 [11]. Die Entwicklung der Orbitrap durch A. Makarov, die auf die 70er Jahre zurückgeht, jedoch erst nach der Jahrtausendwende kommerzialisiert wurde, setzt

heute neue Maßstäbe in der Massenspektrometrie [12].

## 2.2 Gerätetypen und deren Entwicklung

Jedes Massenspektrometer verfügt über eine Ionenquelle, einen Massenanalysator und einen Detektor. Für jede dieser Komponenten gibt es jedoch eine Vielzahl verschiedener Ausführungsformen, die je nach Anwendung und Probenbeschaffenheit kombiniert werden können.

Die Auswahl der im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Komponenten erfolgt im Hinblick auf deren Möglichkeiten zur Miniaturisierung und soll einen Überblick über die Vielzahl der verschiedenen Gerätetypen geben. Zahlreiche weitere Baugruppen eines Massenspektrometers, die in diesem Grundlagenkapitel nicht näher behandelt werden, wie z.B. die Vakuumerzeugung, die Elektronik und der Probeneinlass, sind für den Betrieb eines Massenspektrometers notwendig.

### 2.2.1 Massenanalysatoren

Der Massenanalysator hat die Aufgabe, die Ionen nach ihrem Masse-zu-Ladungsverhältnis  $\frac{m}{q}$  zeitlich oder räumlich zu trennen, um eine Detektion einzelner Massen zu ermöglichen. Im Folgenden werden einige wichtige Analysatoren vorgestellt.

#### 2.2.1.1 Magnetisches Sektorfeld

Geräte mit magnetischem Sektorfeld (B-MS) sind auf Grund ihrer Einfachheit im Aufbau und ihrer Robustheit die ersten Geräte, die auf dem Markt verfügbar waren.

Im magnetischen Feld werden die Ionen durch die Lorenzkraft nach ihrem Masse-zu-Ladungsverhältnis getrennt. Die Lorenzkraft  $F_l$  ist dabei abhängig von der Ionengeschwindigkeit  $v$  und dem magnetischen Feld  $B$ . Für den Fall, dass das magnetische Feld senkrecht zur Bewe-

gungsrichtung steht, berechnet sich die Lorenzkraft wie folgt:

$$F_l = q v B \quad (2.1)$$

Durchläuft ein Ion in einem magnetischen Sektor eine Kreisbahn mit dem Radius  $r$ , so muss die Zentripetalkraft  $F_c$  gleich der Lorenzkraft sein:

$$F_l = F_c = \frac{m v^2}{r} \quad (2.2)$$

Der Bahnradius eines Ions im magnetischen Feld ist:

$$r = \frac{m v}{q B} \quad (2.3)$$

Wird die Ionengeschwindigkeit über den Zusammenhang  $v = \sqrt{\frac{2qU_a}{m}}$  durch die Ionenenergie  $qU_a$  ausgedrückt, ergibt sich folgender Zusammenhang, der die Trennung der Ionen ausdrückt:

$$\frac{m}{q} = \frac{B^2 r^2}{2U_a} \quad (2.4)$$

Ein rein magnetischer Sektor trennt einen Ionenstrahl nach der Masse und Ionenenergie räumlich auf.

### 2.2.1.2 Doppelt fokussierender Massenanalysator

Die so genannten doppelt fokussierenden Geräte verwenden zusätzlich zum magnetischen (Kapitel 2.2.1.1) einen elektrostatischen Filter, um die Energiedispersion des magnetischen Filters zu kompensieren. Der Radius  $r_e$  eines elektrostatischen Filters mit der elektrischen Feldstärke  $E$  wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$r_e = \frac{mv^2}{qE} = \frac{2U_a}{E} \quad (2.5)$$

Durch geeignete Dimensionierung der Filter wird erreicht, dass Ionen unterschiedlicher Energie aber gleicher Masse denselben Punkt in der Bildebene des Detektors treffen. Auflösungsvermögen und Empfindlichkeit der doppelt fokussierenden Geräte z.B. nach Mattauch und Herzog [13] nehmen um Größenordnungen zu.

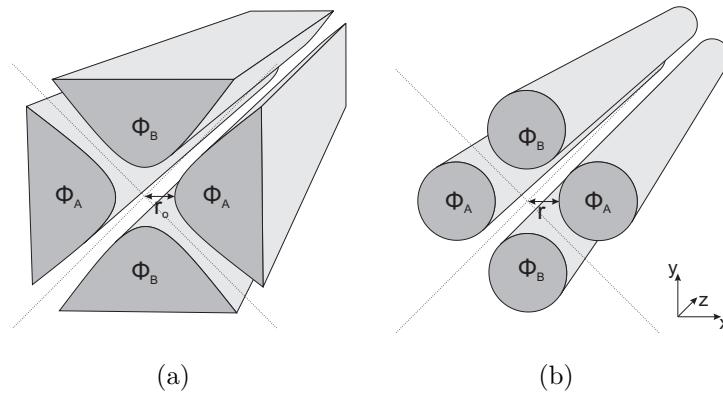


Abb. 2.3: Lineare Quadrupole: Die jeweils gegenüberliegenden Stäbe sind auf gleichem Potenzial; das elektrische Feld entlang der Asymptoten ist daher Null. (a) Zeigt die hyperbolische Form, (b) die approximierte runde Form

### 2.2.1.3 Linearer Quadrupol

Massenspektrometer mit linearem Quadrupol-Massenanalysator (Q-MS) sind heute die am häufigsten eingesetzten Geräte. Sie sind kompakt, preisgünstig, einfach in der Handhabung und verfügen über eine hohe Transmission.

Ein linearer Quadrupol besteht aus vier hyperbolischen oder runden Stäben, die parallel in einer quadratischen Anordnung, wie in Abbildung 2.3 gezeigt, aufgebaut sind. Die gegenüberliegenden Stäbe sind elektrisch verbunden und die Paare jeweils mit einem Gleich- und Wechselspannungsanteil  $U_{DC}$  bzw.  $U_{RF}$  beaufschlagt. Die Spannung an den Stäben  $\Phi_A$  und  $\Phi_B$  ist mit  $\Phi_0(t) = U_{DC} + U_{RF}\cos(\omega t)$ :

$$\Phi_A = +\Phi_0 \quad (2.6)$$

$$\Phi_B = -\Phi_0 \quad (2.7)$$

Das elektrische Feld, ausgedrückt durch die Koordinaten  $x, y$  und der Zeit  $t$ , ist:

$$\Phi(x, y, t) = \frac{\Phi_0(t)x^2}{r_0^2} - \frac{\Phi_0(t)y^2}{r_0^2} \quad (2.8)$$

$r_0$  bezeichnet den Abstand zwischen dem Mittelpunkt des Quadrupols in der  $x, y$ -Ebene und der Oberfläche der Stäbe, wie in Abbildung 2.3 (a)

zu sehen ist. Die approximierte runde Form aus Abbildung 2.3 (b) weist für  $r \approx 1,1 r_0$  äquivalentes Verhalten auf. Für ein geladenes Teilchen der Masse  $m$  und der Ladung  $q$  im elektrischen Feld mit dem Feldgradienten  $\frac{\delta\Phi}{\delta x}$  gilt:

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{q}{m} \frac{\delta\Phi}{\delta x} \quad (2.9)$$

Mit Gleichung 2.8 ausgedrückt kann die Bewegungsgleichung eines Ions in x-Richtung geschrieben werden als:

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{q}{m} \frac{\Phi_0(t)}{r_0^2} x \quad (2.10)$$

Äquivalent gilt für die y-Richtung:

$$\frac{d^2y}{dt^2} = \frac{q}{m} \frac{\Phi_0(t)}{r_0^2} y \quad (2.11)$$

Die Gesamtbewegung eines Ions kann mit folgenden Gleichungen beschrieben werden:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{q}{mr_0^2} [U_{DC} + U_{RF} \cos(\omega t)] x = 0 \quad (2.12)$$

$$\frac{d^2y}{dt^2} - \frac{q}{mr_0^2} [U_{DC} + U_{RF} \cos(\omega t)] y = 0 \quad (2.13)$$

Die Gleichungen 2.12 und 2.13 beschreiben eine kreisförmige Bahn um den Mittelpunkt. Da ein Ion mit einer Geschwindigkeit  $v$  in z-Richtung in den Separator gelangt und in dieser Richtung ansonsten keine weitere Beschleunigung erfährt, bewegt es sich auf einer Spiralbahn, die bei bestimmten Verhältnissen von  $\frac{m}{z}$  abhängig von der Geometrie und der Frequenz  $\omega$  stabil ist. Ionen auf einer stabilen Bahn mit Schwingungsamplitude  $< r_0$  können dabei den Separator passieren. In Referenz [14] sind die Stabilitätskriterien für lineare Quadrupole näher untersucht.

#### 2.2.1.4 Quadrupol-Ionenfalle

Die Ringelektrode bildet zusammen mit zwei Endkappen den rotations-symmetrischen Quadrupol der Quadrupol-Ionenfallen (QIT-MS) gemäß

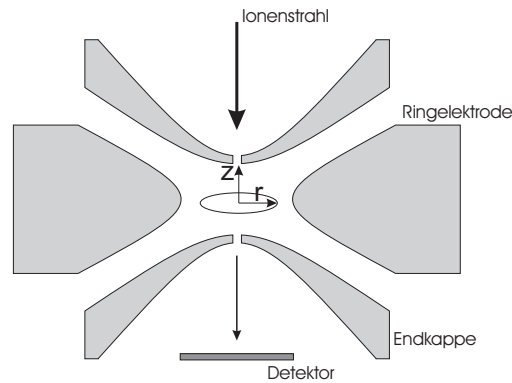


Abb. 2.4: Querschnitt durch eine Quadrupol-Ionenfalle

Abbildung 2.4. Die Ionen werden durch eine Öffnung in der einen Endkappe in die Ionenfalle hinein geschossen oder direkt in der Falle ionisiert. In der Falle können sie durch die angelegten elektrischen Spannungen (ähnlich wie bei dem linearen Quadrupol) abhängig von dem Verhältnis  $\frac{m}{z}$  stabile Bahnen annehmen. Nachdem alle Ionen auf instabilen Bahnen an den Elektroden neutralisiert wurden, können die gefangenen Ionen durch eine Öffnung in der anderen Endkappe aus der Falle entnommen werden.

Die Bewegungsgleichung der Ionen in der Falle wird äquivalent zu der in Kapitel 2.2.1.3 beschriebenen Herleitung aufgestellt; jedoch wird für die Ionenfalle ein rotierendes Koordinatensystem  $(r, z)$  gewählt. Die Ringelektrode wird mit der Spannung  $\Phi_0(t) = U_{DC} + U_{RF} \cos(\omega t)$  beaufschlagt, die Endkappen jeweils mit  $-\Phi_0$ . Damit sieht das elektrische Feld für das rotationssymmetrische System wie folgt aus:

$$\Phi(r, z, t) = \frac{\Phi_0(t) r^2}{r_0^2} - \frac{\Phi_0(t) 2 z^2}{r_0^2} \quad (2.14)$$

Dabei bezeichnet  $r_0$  den Abstand zwischen dem Mittelpunkt der Ionenfalle und der Ringelektrode bzw. den Endkappen. Eingesetzt in Gleichung 2.9 ergeben sich folgende Bewegungsgleichungen:

$$\frac{d^2 z}{dt^2} - \frac{4q}{m r_0^2} [U_{DC} - U_{RF} \cos(\omega t)] z = 0 \quad (2.15)$$

$$\frac{d^2 r}{dt^2} + \frac{2q}{m r_0^2} [U_{DC} - U_{RF} \cos(\omega t)] r = 0 \quad (2.16)$$

Eine Ionenfalle kann in verschiedenen Modi betrieben werden. Beispielfhaft werden an dieser Stelle zwei unterschiedliche Modi beschrieben, um die Funktion zu erläutern und die vielfachen Möglichkeiten des Betriebens einer Ionenfalle aufzuzeigen [15].

Der „masseselektive Modus“ arbeitet in drei Phasen: In der ersten Phase wird die Probe zunächst ionisiert und die Ionen werden in die Ionenfalle geschossen. In der zweiten Phase werden Ionen mit einem sehr schmalbandigen  $\frac{m}{z}$ -Verhältnis in der Falle gefangen. In der dritten Phase werden die übrig gebliebenen Ionen aus der Falle heraus beschleunigt und detektiert. Dieser Modus ist sehr langsam, da für jede Masse der gesamte Zyklus durchlaufen werden muss.

Bei dem „masseselektiven Instabilitäts-Modus“ werden zunächst die gesamten Ionen des interessierenden  $\frac{m}{z}$ -Bereiches in der Falle gefangen. Durch stetiges Erhöhen des DC-Potenzials  $U_{DC}$  an der Ringelektrode bei geerdeten Endkappen werden die Ionen entsprechend ihrem  $\frac{m}{z}$ -Verhältnis der Reihe nach entnommen und registriert. Auf diese Weise kann ein gesamter Massenbereich mit einmaligem Laden der Falle aufgenommen werden.

### 2.2.1.5 Flugzeitmassenanalysator

In einem Flugzeitmassenspektrometer (TOF-MS) wird die Zeit bestimmt, die ein Ion benötigt, um eine bekannte Strecke  $L$  zurückzulegen. Für die Trennung der Ionen ist es zum einen wichtig, dass diese mit konstanter Energie  $U_a$  beschleunigt wurden. Die Geschwindigkeit der Ionen ergibt sich dann aus ihrem Masse-zu-Ladungsverhältnis  $\frac{m}{z}$ :

$$v = \sqrt{\frac{2qU_a}{m}} \quad (2.17)$$

Um eine hohe Auflösung zu erreichen, muss zum anderen die Startzeit aller Ionen nahezu identisch sein. Dieses kann durch Pulsen eines kontinuierlichen Ionenstrahls oder durch gepulste Ionisierung der Probe, wie es zum Beispiel bei der Laserionisation bzw. -desorption üblich ist, erreicht werden.

Abbildung 2.5 zeigt schematisch den Aufbau eines Flugzeitmassen-

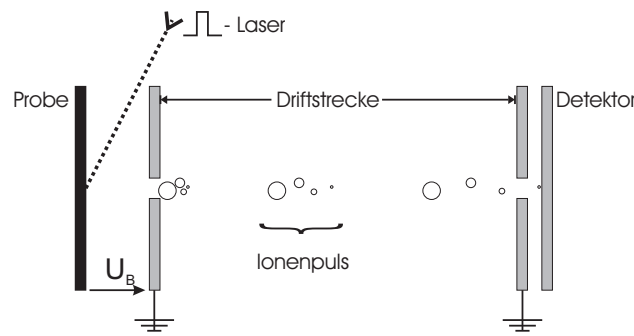


Abb. 2.5: Flugzeitmassenspektrometer: Gepulste Ionisation mittels Laser und anschließende Beschleunigung mit der Spannung  $U_B$ . Der Ionenpuls divergiert auf der Driftstrecke.

spektrometers. Ein Ion benötigt die Zeit  $t$ , um die Driftstrecke zurückzulegen:

$$t = L \sqrt{\frac{m}{2qU_a}} \quad (2.18)$$

Daraus ergibt sich für das Verhältnis von Masse zur Ladung:

$$\frac{m}{q} = \frac{2U_a t^2}{L^2} \quad (2.19)$$

Die Eigenschaften eines Flugzeitmassenspektrometers können durch einen Reflektor erheblich verbessert werden. Als Reflektor wird ein homogenes elektrisches Feld genutzt, welches so gerichtet ist, dass das Ion zunächst abgebremst wird bis die Ionenenergie Null ist. Anschließend wird es in umgekehrte Richtung beschleunigt. Auf diese Weise wird eine große Weglänge der Ionen innerhalb des Gerätes bei minimalen äußeren Abmessungen erreicht.

Ein weiterer Vorteil des Reflektors ist seine Energie fokussierende Eigenschaft. Ein Ion, das reflektiert wurde, verfügt nach Durchlaufen des Reflektors über die identische kinetische Energie. Ein Ion mit höherer Energie dringt jedoch tiefer in den Reflektor ein, legt einen längeren Weg zurück und wird dadurch verzögert. Es wird eine Kompensierung der unterschiedlichen Startenergien der Ionen erreicht. Abbildung 2.6 zeigt den Aufbau eines Flugzeitmassenspektrometers mit Reflektor. Der Reflektor erhöht die Auflösung des Flugzeitmassenspektrometers.

Um mit dem gleichen Gerät auch hochempfindlich bei geringerer

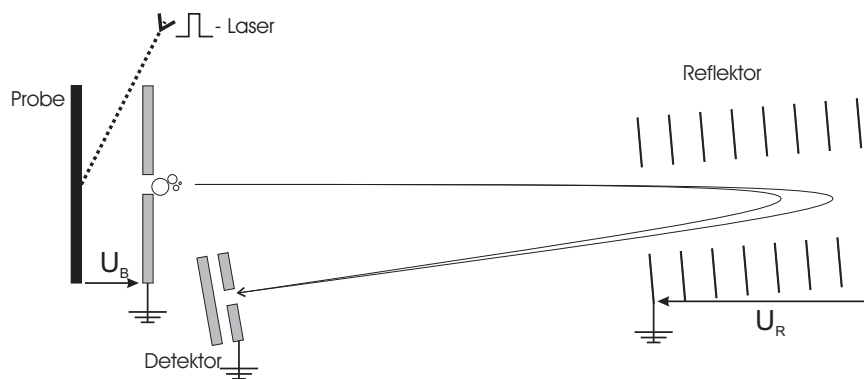


Abb. 2.6: Flugzeitmassenspektrometer mit Reflektor: Ionen mit höherer Energie dringen tiefer in den Reflektor ein.

Auflösung messen zu können, verfügen die meisten Geräte dieser Bauart über einen zweiten Detektor hinter dem Reflektor, um bei ausgeschaltetem Reflektor im linearen Modus messen zu können.

## 2.2.2 Detektoren

### 2.2.2.1 Faraday-Auffänger

Die direkteste Art, einen Ionenstrom zu messen, ist mit einem Faraday-Auffänger. Bei diesem Prinzip prallen die geladenen Ionen aus dem Massenanalysator auf eine Metallplatte und werden dort neutralisiert. Die entsprechende Ausgleichsladung fließt als Elektronenstrom in den Auffänger hinein bzw. heraus und kann, z.B. durch einen sehr hochohmigen Messverstärker, gemessen werden. Der Auffänger hat die Form eines Bechers, um auch diejenigen Ionen noch einzufangen, die durch den Aufprall auf die Oberfläche reflektiert werden. Vor dem Auffänger befindet sich eine Blende, die gegenüber dem Auffänger auf einem negativen Potenzial liegt. Diese soll an der Oberfläche ausgelöste Sekundärelektronen im Detektor zurückhalten, um zu verhindern, dass das Messsignal durch die zusätzlich abfließende negative Ladung verfälscht wird. Auf diese Weise ist sichergestellt, dass das gemessene Signal, unabhängig von der Energie der Ionen, proportional zur eingebrachten Ladung ist.

### 2.2.2.2 Sekundärelektronenvervielfacher mit diskreten Dynoden

Die Empfindlichkeit eines Faraday-Detektors ist begrenzt durch das Rauschen des hochohmigen Widerstandes im Messverstärker. Um das Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erhöhen, wird eine direkte Verstärkung des Ionenstroms notwendig. Verwendet werden dazu Sekundärelektronenvervielfacher (SEV), die den Effekt nutzen, dass ein auf eine Oberfläche (Dynode) treffendes hochenergetisches Teilchen Sekundärelektronen auslöst. Abhängig von der Elektronenaustrittsarbeit, die zu erbringen ist, um ein freies Elektron zu erzeugen, und der Energie des Primärstrahls werden Sekundärelektronen ausgelöst. Die Anzahl der ausgelösten Sekundärelektronen pro einfallenden Teilchen des Primärstrahls wird durch die Verstärkung ausgedrückt.

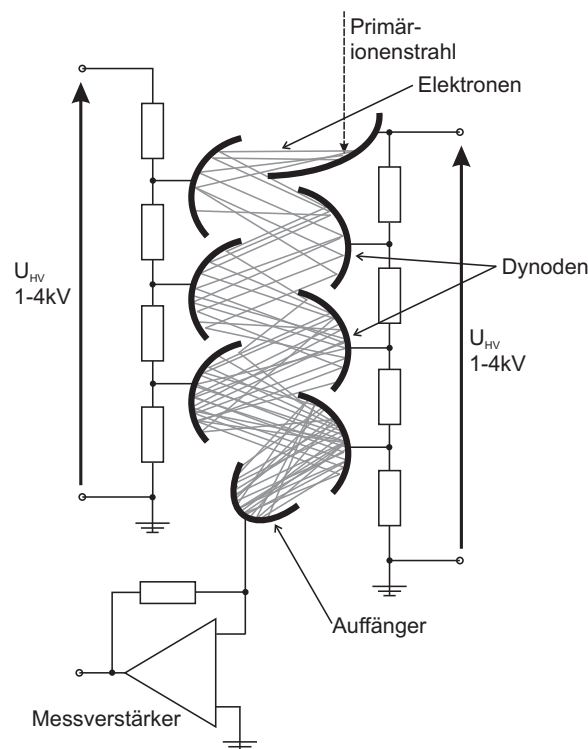


Abb. 2.7: Funktionsprinzip eines Sekundärelektronenvervielfachers mit 7 Stufen: Der Primärionenstrom aus dem Massenanalysator trifft auf die erste Dynode und löst eine Elektronenlawine aus. Die Versorgungsspannung wird zentral zugeführt und über eine Widerstandskaskade entsprechend aufgeteilt.

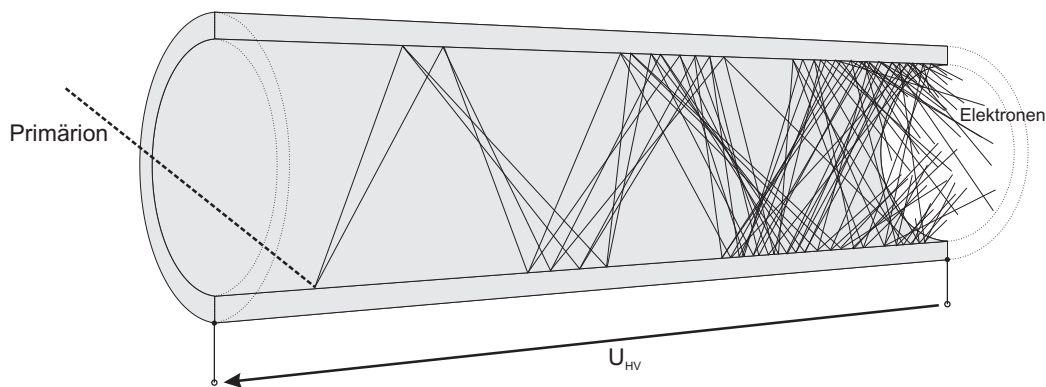


Abb. 2.8: Channeltron in gerader Ausführung: Die Versorgungsspannung  $U_{HV}$  fällt kontinuierlich über den Kanal ab.

Bei einem Sekundärelektronenvervielfacher mit diskreten Dynoden werden mehrere Verstärkerstufen, wie in Abbildung 2.7 gezeigt, hintereinander geschaltet. Der Primärionenstrahl löst an der ersten Dynode Elektronen aus, welche durch das angelegte elektrische Feld Energie aufnehmen und auf die nachfolgende Dynode treffen. Mit dieser Kaskadierung der Verstärkerstufen lässt sich eine Gesamtverstärkung von  $10^6 - 10^8$  erreichen. Hinter der letzten Dynode befindet sich ein Faraday-Auffänger. Die Potentialdifferenz zwischen den einzelnen Dynoden liegt bei einigen 100 V, so dass die Versorgungsspannung des Sekundärelektronenvervielfachers mehrere kV beträgt.

### 2.2.2.3 Channeltron-Vervielfacher

Channeltron-Vervielfacher funktionieren analog zu den zuvor erläuterten Sekundärelektronenvervielfachern mit diskreten Dynoden, sie weisen jedoch einen kontinuierlichen Kanal auf, an dessen Seitenwand die Vervielfachung stattfindet (siehe Abbildung 2.8). Ein Potentialgradient längs des Kanals beschleunigt die Elektronen, die mit hoher Energie auf die gegenüberliegende Seitenwand treffen. Das Channeltron besteht aus einem Glas mit entsprechend hohem Widerstand, so dass der längs durch die Seitenwand fließende Strom einen gleichmäßigen Spannungsabfall über die Länge des Channeltrons verursacht.

Durch die hohe Elektronendichte am Ausgang eines Channeltrons

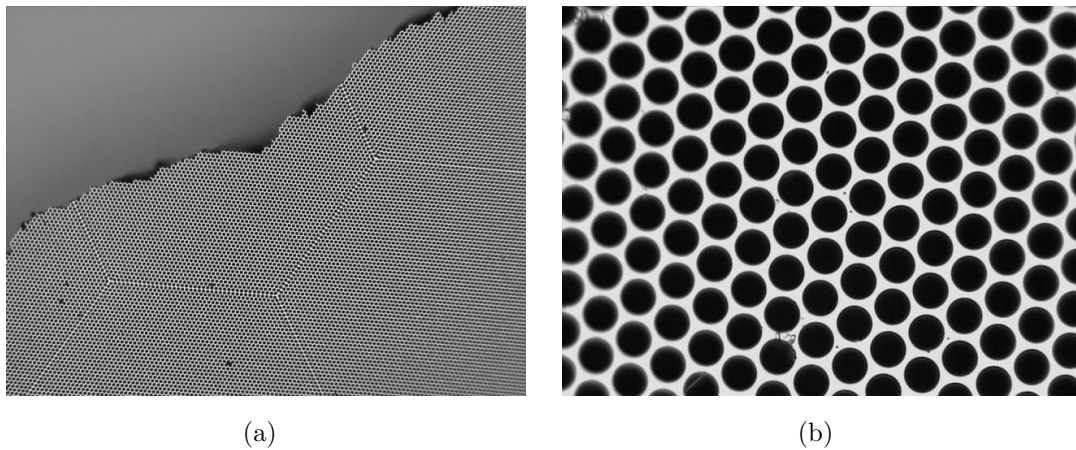


Abb. 2.9: Mikroskopaufnahme einer MCP mit einem Kanaldurchmesser von  $12,5 \mu\text{m}$ .

kommt es dort zur Ionisierung des Restgases mit dem unerwünschten Effekt, dass die Restgasionen in Richtung des niedrigeren Potentials beschleunigt werden und es zu Spannungsüberschlägen kommt [16]. Dieser Effekt wird Ionenrückkopplung genannt. Channeltrons werden daher üblicherweise in Form eines gewundenen Horns hergestellt, damit die Ionen an den Seitenwänden neutralisiert werden, bevor sie genügend Energie aufgenommen haben, um einen Lawinendurchbruch zu starten.

#### 2.2.2.4 Micro-Channel-Plate-Detektor

Eine Micro-Channel-Plate (MCP) besteht im Grunde genommen aus vielen geraden Channeltrons, die parallel angeordnet sind. Die einzelnen Kanäle, die jeweils wie in Kapitel 2.2.2.3 beschrieben arbeiten, haben einen Durchmesser von  $6\text{-}25 \mu\text{m}$  und ein Aspektverhältnis (Länge / Durchmesser) von  $20\text{-}80$ . Abbildung 2.9 zeigt eine Mikroskopaufnahme einer MCP. Eine offene Fläche von  $>65\%$  [17] bewirkt eine hohe Transparenz für den eintretenden Primärstrahl. Die Kanäle sind in einem Winkel von  $6\text{-}15^\circ$  zur Oberflächennormalen angeordnet, damit ein senkrecht zur Oberfläche eintretender Primärstrahl auf die Innenwand der Kanäle trifft. Ähnlich dem Channeltron besteht die MCP aus einem Glas mit geringer Leitfähigkeit, über dem die Spannung abfällt. Die gesamte Plattenober- und -unterseite wird dazu elektrisch kontak-

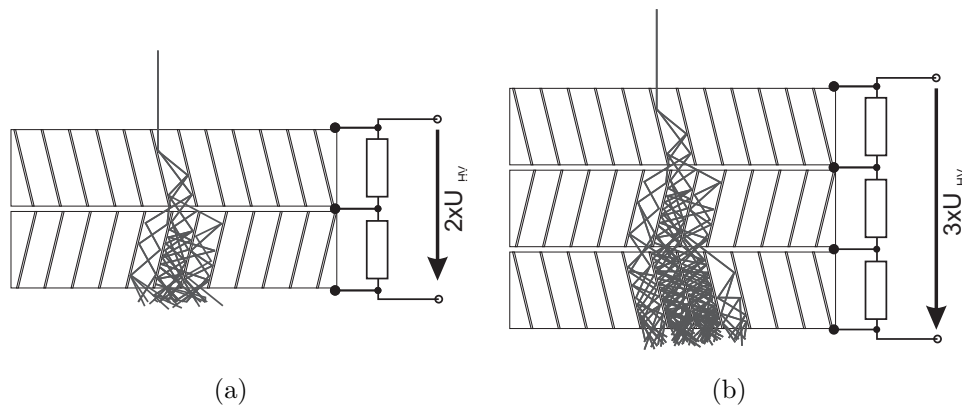


Abb. 2.10: MCP-Anordnungen mit hoher Verstärkung: (a) Chevron-Anordnung von 2 MCP (b) Z-Anordnung von 3 MCP

tiert; zur gleichmäßigen Stromverteilung sind diese jeweils mit einer Metallisierung versehen, an die eine Versorgungsspannung von 1-1,5 kV angelegt wird. Erreichbare Verstärkungen liegen im Bereich von  $\approx 10^4$ .

Eine höhere Verstärkung von bis zu  $10^8$  ist durch den Einsatz mehrerer MCP möglich: Zwei MCP können in Chevron-, drei in Z-Anordnung zusammengesetzt werden. Da die Elektronen aus einem Kanal der ersten Stufe sich auf mehrere Kanäle der zweiten Stufe usw. aufteilen, wird die Elektronendichte herabgesetzt, so dass das Risiko der Ionenrückkopplung durch Verringerung der Elektronendichte (siehe Kapitel 2.2.2.3) reduziert wird. Ein weiterer Grund für die geringere Ionenrückkopplung des „Zick-Zack“-förmigen Kanals ist, dass ein entstandenes Ion den Konturen des Kanals nicht folgen kann, die Seitenwände trifft und dort neutralisiert [18].

## 2.3 Miniaturisierung eines Massenspektrometers

Konventionelle Geräte, wie in Kapitel 2.2 vorgestellt, können durch den Einsatz präziserer Herstellungsmethoden verkleinert werden. So wurden in der Feinmechanik neue Verfahren entwickelt, mit denen metallische Werkstücke mit Genauigkeiten von einigen Mikrometern bear-

beitet werden können [19]. Auf diese Weise werden kompakte feinmechanische Geräte für Spezialanwendungen gebaut [20], die den konventionellen Geräten weder in der Komplexität noch im Preis nachstehen.

Wird ein komplexes System in Mikrosystemtechnik hergestellt, so genügt es zumeist nicht, dieses zu skalieren. Das System muss den neuen Bedingungen, die aus der extremen Verkleinerung und den damit verbundenen Skalierungsgesetzen resultieren, angepasst werden (siehe Kapitel 2.3.2). Die Mikrosystemtechnik bietet mit ihrer parallelen Strukturierung neue Fertigungsstrategien, die jedoch auch einigen Einschränkungen unterliegen, wie in Kapitel 2.3.1 gezeigt wird.

Im Folgenden werden die Motive beschrieben, ein Massenspektrometer mit den Methoden der Mikrosystemtechnik aufzubauen und die Vorteile dieser Technologie effizient zur Herstellung von Massenspektrometern nutzen zu können. Im zweiten Teil dieses Kapitels werden Arbeiten anderer Gruppen vorgestellt, die vollständige Massenspektrometer oder einzelne Komponenten verkleinert haben.

### 2.3.1 Strukturüberlegungen

In der Mikrosystemtechnik werden die Strukturen zur Herstellung komplexer Systeme mit der Fotolithographie übertragen. Diese Art der optischen Strukturübertragung ist 2-dimensional und schränkt somit die gewohnte 3-dimensionale Möglichkeit, Werkstücke zu bearbeiten, ein. Diese Einschränkung wird jedoch oft hingenommen, da die Vorteile dieser Strukturierungsart bezüglich Wiederholgenauigkeit, minimaler Strukturgröße und Geschwindigkeit der Herstellung überwiegen. Es gibt spezielle Ätzverfahren, die es erlauben, von der Oberfläche her eine quasi 3-dimensionale Strukturierung zu erreichen [21].

Durch die waferbasierte parallele Fertigung der Mikrosystemtechnik ist es möglich, den Preis je System stark zu reduzieren. Ein Beispiel für die Preisentwicklung, hervorgerufen durch den Einsatz der Mikrosystemtechnik und durch die Verwendung von Silizium zur Herstellung, ist der Druckaufnehmer, dessen Preis von etwa \$1.000 in den 60er Jahren auf \$10 Mitte der 80er Jahre bis auf unter \$0,50 heute gefallen ist [22].

### 2.3.2 Skalierung von Systemkomponenten

Viele Eigenschaften mikromechanischer Systeme haben Vorteile gegenüber den konventionellen Systemen. So skaliert bei Systemen, bei denen die Flusscharakteristik von Teilchen oder Wärme dominiert, die Zeitkonstante proportional zum Quadrat der charakteristischen Länge  $L$  im System. Die elektrische Feldstärke hingegen verhält sich in einem System umgekehrt proportional zu  $L$  [23]. In Tabelle 2.1 sind einige Zusammenhänge zwischen Eigenschaften eines Systems und deren Skalierung bezüglich  $L$  aufgelistet. Um die Gesetze der Skalierung besser

Parameter	Skalierung
Zeitkonstante $\tau$	$L^2$
Lineare Flussrate $q$	$\frac{1}{L}$
Druckabfall $\Delta p$	$\frac{1}{L^2}$
Elektrische Feldstärke $\frac{U}{d}$	$\frac{1}{L}$
Schwingungsfrequenz $\omega$	$\frac{1}{L}$

Tabelle 2.1: Skalierung in Systemen

beschreiben zu können, werden oft einheitenlose Kennzahlen verwendet. Verhält sich ein System physikalisch ähnlich, so sind auch die Kennzahlen nahezu identisch. Kennzahlen, die für die Skalierung von Vorgängen in diesem Projekt relevant sind, sind:

- Reynolds-Zahl

$$Re = \frac{vL}{\nu} \quad (2.20)$$

Diese in der Fluidmechanik verwendete Kennzahl beschreibt Strömungsvorgänge in Abhängigkeit der kinematischen Viskosität  $\nu$  und der Strömungsgeschwindigkeit  $v$ . Die Reynolds-Zahl wird häufig verwendet, um Strömungsarten, wie z.B. laminare sowie turbulente Strömung mit regel- oder unregelmäßiger Nachlaufströmung zu unterscheiden.

- Knudsen-Zahl

$$Kn = \frac{\lambda}{L} \quad (2.21)$$

Die Knudsen-Zahl beschreibt Strömungsvorgänge in der Gasdynamik. Mit ihr wird die Strömung in Abhängigkeit von der druckabhängigen freien Weglänge  $\lambda$  ausgedrückt. Es wird zwischen molekularer, laminarer und viskoser Strömung unterschieden. Es herrscht z.B. in einem System molekulare Strömung für  $Kn > 0,5$ . So bedeutet das, mit  $\lambda \propto \frac{1}{P}$  für die Mikrosystemtechnik, dass man auch bei höherem Druck  $P$  noch von molekularer Strömung sprechen muss.

- Fourier-Zahl

$$Fo = \frac{\lambda_{th}}{c_p \rho} \frac{t}{L^2} \quad (2.22)$$

Die Fourier-Zahl wird ausgedrückt durch die thermische Leitfähigkeit  $\lambda_{th}$ , die spezifische Wärmekapazität  $c_p$  und die Dichte  $\rho$ . Sie beschreibt thermische Transportvorgänge über die Zeit  $t$ .

- Weitere Kennzahl der Elektrotechnik

$$\Pi = \frac{\rho L}{\epsilon E} \quad (2.23)$$

Auch in der Elektrotechnik können Kennzahlen formuliert werden, die Verwendung dieser ist jedoch unüblich. Die Kennzahl  $\Pi$  beschreibt z.B. das Verhalten einer Ladung mit der Ladungsdichte  $\rho$  im elektrischen Feld  $E$  [24].  $\epsilon$  ist die Dielektrizitätskonstante.

Diese Skalierungsgesetze zeigen, dass sich verkleinerte Systeme nicht gleich den großen Systemen verhalten. Diese Effekte können auf vielfältige Weise dazu benutzt werden, Sensor- oder Aktuator-Prinzipien zu verwenden, die den makroskopischen Systemen vorenthalten bleiben.

### 2.3.3 Mittlere freie Weglänge im System

Ein Vorteil der mit den Methoden der Mikrosystemtechnik hergestellten Komponenten ist, dass durch die kleinen Abmessungen gemäß der kinetischen Gastheorie eine kleine freie Weglänge  $\lambda$  der Moleküle mit dem Stoßquerschnitt  $d$  toleriert werden kann [25].

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p} \quad (2.24)$$

$T$  ist hier die Temperatur und  $k$  die Boltzmann-Konstante. Die Länge  $L$  der gesamten Ionenflugbahn muss in einem Massenspektrometer immer größer sein als die mittlere freie Weglänge. Es ergibt sich daraus ein maximaler Betriebsdruck  $p$  des Systems von:

$$p < \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 L} \quad (2.25)$$

Eine Verkleinerung verringert demzufolge die Anforderungen an das Vakuum in einem Massenspektrometer und somit den apparativen Aufbau der Vakuumerzeugung. In konventionellen Massenspektrometern ist die Vakuumerzeugung für einen großen Teil des Energieverbrauchs verantwortlich, so dass ihre Vereinfachung direkten Einfluss auf den Gesamtenergiebedarf des Systems hat. Dies ist insbesondere für die Anwendung miniaturisierter Massenspektrometer als tragbare Geräte von Bedeutung (siehe dazu 3.2.2.1).

### 2.3.4 Aktivitäten anderer Gruppen

Weltweit arbeiten mehrere Gruppen daran, Massenspektrometer oder einzelne Komponenten zu miniaturisieren. Im Folgenden werden einige bedeutende Arbeiten vorgestellt. Die Auswahl der Arbeiten beschränkt sich dabei auf die Lösungen in Mikrosystemtechnik.

#### 2.3.4.1 Magnetische Separatoren in Mikrosystemtechnik

In Kapitel 2.2.1.1 wurde beschrieben, wie der Radius der Ionenflugbahn  $r$  von der magnetischen Flussdichte  $B$  abhängt. Nach den Gesetzen der Skalierung bedeutet eine Verkleinerung des Radius eine Erhöhung der magnetischen Flussdichte im gleichen Maße:  $r \propto \frac{1}{B}$ . Einer Erhöhung der magnetischen Flussdichte sind Grenzen in der Materialwahl und der technischen Realisierung gesetzt. Eine weitere Verkleinerung ist noch über die Verringerung der Beschleunigungsspannungen  $U_a$  möglich. Gemäß  $r \propto \sqrt{U_a}$  ist die Wurzel der Beschleunigungsspannung proportional zum Bahnradius. Die thermische Energie der Ionen  $V_{th}$  ist verantwortlich für eine Streuung der Ionenenergie. Um im Massenseparator eine genügend hohe Auflösung zu erzielen, muss die Ionenenergie

stets wesentlich größer sein als die thermische Ionenenergie, wodurch hier ebenfalls die Möglichkeiten der Verringerung des Bahnradiuses begrenzt sind.

W.N. Carr und K.R. Farmer vom New Jersey Institute of Technology, NJ, USA arbeiteten Ende der 90er Jahre an einer Feldemissions-Elektronenquelle zur Ionisierung des Probengases in einem Massenspektrometer in Mikrosystemtechnik. Der Detektor ist ein Array aus Linien. Die Lage jedes einzelnen Liniendetektors bestimmt über die aufzunehmende Masse. Ionenquelle und Detektorarray sind im magnetischen Feld mit einer Flussdichte von 0,3 T im Winkel von 90° angeordnet. Das magnetische Feld wird durch zwei Permanentmagnete erzeugt. Der Betriebsdruck des in [26] beschriebenen Massenspektrometers ist  $< 1,3 \cdot 10^{-5}$  mbar. Das Design wurde simuliert und erstellt zur Trennung von atomarem Stickstoff, Krypton, Xenon und Radon.

### 2.3.4.2 Wien-Filter in Mikrosystemtechnik

Bei dem Wien-Filter handelt es sich um einen doppelt fokussierenden Filter, wie in Kapitel 2.2.1.2 beschrieben. Das elektrische Feld überlagert zwischen zwei Platten mit dem Abstand  $d$  das magnetische Feld, so dass ein Ion, beeinflusst durch beide Felder, eine gerade Bahn zurücklegt, die abhängig ist von der Magnetfeldstärke  $B$ , der Spannung  $U$  des elektrischen Filters und der Beschleunigungsspannung  $U_a$ .

$$\frac{m}{q} = 2U_a \left( \frac{Bd}{U} \right)^2 \quad (2.26)$$

Die Auflösung  $\frac{m}{\Delta m}$  eines Wien-Filters mit gekreuztem magnetischem und elektrischem Feld  $E$  der Länge  $L$  und einem Detektor-Array mit dem Abstand  $\Delta w$  der einzelnen Auffänger berechnet sich folgendermaßen [25]:

$$\frac{m}{\Delta m} = \frac{EL^2}{2U_a \Delta w} \quad (2.27)$$

Durch Verkleinerung der geometrischen Abmessungen wird die Auflösung sich quadratisch reduzieren. In der Literatur werden folgende Realisierungen eines Wien-Filters in Mikrosystemtechnik beschrieben:

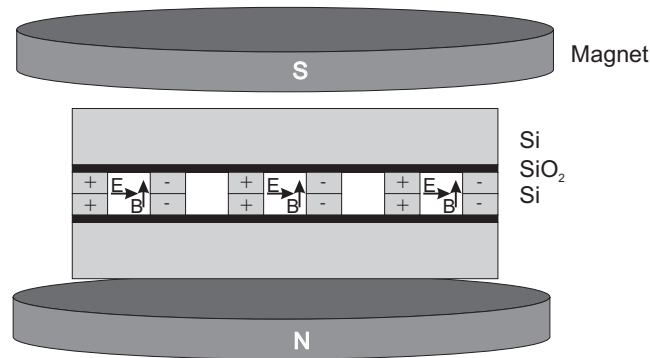


Abb. 2.11: Querschnitt eines Wien-Filters in Mikrosystemtechnik.

R. Baptist et al. vom LETI-CEA, Frankreich, entwickelten ein miniaturisiertes Massenspektrometer mit gekreuztem elektrischem und magnetischem Feld. Der in Referenz [27] beschriebene Separator besteht aus geätzten Strukturen in Silizium, die zahlreiche parallele Kanäle bilden, wie in Abbildung 2.11 dargestellt. Eine elektrische Spannung zwischen den Stegen verursacht ein elektrisches Feld in der Substratebene, während zwei Permanentmagnete ober- und unterhalb des Substrates ein magnetisches Feld der Dichte von 0,5 T erzeugen. Die Ionen werden für die Messungen in einer konventionellen Ionenquelle mittels Elektronenstoßionisation erzeugt. Als Detektor dient ein einfacher Draht als Ionenfänger am Ausgang des Chips. Mit dem beschriebenen Aufbau ist es möglich, Stickstoff und Helium mit Partialdrücken von  $< 10^{-3}$  Pa nachzuweisen. Die beschriebene Auflösung des Systems beträgt auf Grund des ungünstigen Skalierungsgesetzes nur  $\frac{m}{\Delta m} < 20$ .

C.B. Freidhoff stellt in einer Veröffentlichung [28] Berechnungen zu der Realisierbarkeit eines Massenspektrometers mit Wien-Filter in Mikrosystemtechnik vor. Der Wien-Filter, dessen Realisierung in [29] näher beschrieben ist (vergleiche auch Abbildung 2.11), verfügt bei einer Länge von 10 mm, einem Magnetfeld von 1 T, einem Detektorabstand von  $22 \mu\text{m}$  und einer Ionenenergie von nur 5 eV über eine theoretische Auflösung von  $\frac{m}{\Delta m} \approx 580$ . Tatsächlich realisierbar war eine Auflösung  $\frac{m}{\Delta m}$  zwischen 350 und 400. Nach Freidhoff ist eine ungleichmäßige elektrische Feldverteilung für die reduzierte Auflösung des realisierten Systems verantwortlich.

### 2.3.4.3 TOF-Massenspektrometer in Mikrosystemtechnik

Bei einem Flugzeitmassenspektrometer ist, nach dem in Kapitel 2.2.1.5 beschriebenen Aufbau, die Flugzeit  $t$  proportional zur Länge des Separators  $L$ . Skaliert man ein Flugzeitmassenspektrometer, muss die Zeitauflösung der verwendeten Messtechnik in gleichem Maße skaliert werden, um eine konstante Massenauflösung zu erhalten.

H.J. Yoon beschreibt Messungen eines miniaturisierten Flugzeitmassenspektrometers [30]. Der beschriebene Siliziumchip dient vorzugsweise der Ionisierung des Probengases sowie der Beschleunigung und Fokussierung der Ionen. Zur Ionisierung werden in der entsprechenden Veröffentlichung zwei unterschiedliche Verfahren beschrieben. Zunächst wurde ein Dünnschicht Wolframfilament genutzt, dessen Elektronen das Probengas mittels Elektronenstoßionisation ionisieren. Das Wolframfilament wurde bei einem Druck von  $< 1,3 \cdot 10^{-6}$  mbar betrieben. Mit dieser integrierten Ionenquelle wurde jedoch kein messbarer Ionenstrom detektiert.

Als zweites Ionisierungsverfahren wird in dem beschriebenen TOF-Massenspektrometer die Photoionisation eingesetzt. Das Probengas wird im Ionisationsbereich mit einem Laserpuls (10 ns) und einer Wellenlänge von 266 nm ionisiert. Als Detektor wird ein konventioneller Channeltron-Vervielfacher eingesetzt, dessen Abstand zum Siliziumchip die Driftstrecke der Länge  $L$  von 45 mm bildet. Mit diesem Aufbau wurden im Spektrum von Aceton bei einem Druck von  $3,3 \cdot 10^{-3}$  Pa  $CH_3^+$ ,  $CH_3CO^+$  und  $CH_3COCH_3^+$  nachgewiesen und somit die Funktion des Messaufbaus gezeigt.

### 2.3.4.4 Quadrupol-Massenspektrometer in Mikrosystemtechnik

Die Auflösung eines Quadrupols ergibt sich aus der Anzahl der Perioden  $n$ , die ein Ion auf dem Weg durch den Separator erfährt, und kann nach folgender empirischer Gleichung ermittelt werden [31]:

$$\frac{m}{\Delta m} = \frac{n^2}{20} \quad (2.28)$$

Die Anzahl der Perioden, die ein Ion erfährt, hängt von dessen Geschwindigkeit  $v$ , der Länge des Separators  $L$  und der Frequenz des Feldes  $f$  ab.

$$n = \frac{f L}{v} \quad (2.29)$$

Wird die Geschwindigkeit durch die Ionenenergie  $qU_a$  ausgedrückt, so ergibt sich mit  $v = \sqrt{\frac{2qU_a}{m}}$  für die Auflösung:

$$\frac{m}{\Delta m} = \frac{L^2 f^2 m}{40 q U_a} \quad (2.30)$$

Die Auflösung  $\frac{m}{\Delta m}$  ist abhängig von der Masse  $m$ , wodurch  $\Delta m$  unabhängig von der Masse ist:

$$\Delta m = \frac{40 q U_a}{L^2 f^2} \quad (2.31)$$

In Hinblick auf die Miniaturisierung eines Quadrupols heißt das, dass die Frequenz  $f$  des elektrischen Feldes mit kürzer werdender Länge  $L$  in gleichem Maße erhöht werden muss.

In Kapitel 2.2.1.3 wurde bereits auf die Notwendigkeit eingegangen, hyperbolische oder kreisrunde Formen der einzelnen Stäbe eines Quadrupols zu verwenden. Diese Bedingung stellt die Mikrosystemtechnik vor eine schwierige Aufgabe, denn mit herkömmlichen Ätz- und Strukturierungsverfahren lassen sich die geforderten Strukturen nicht herstellen.

Das von R.R.A. Syms entwickelte Quadrupol-Massenspektrometer ist das erste kommerziell erhältliche System. Um den hohen Anforderungen an die Geometrie eines Quadrupols gerecht zu werden, verwendet der in Referenz [32, 33] beschriebene Quadrupol Drähte, die in geätzte V-Gräben eines Siliziumsubstrates einzeln und in Handarbeit positioniert werden. Wie Abbildung 2.12 zeigt, bilden vier Drähte dabei den Quadrupol, während zwei Drähte mit größerem Durchmesser als Abstandhalter der Substrate fungieren. Eine alternative Halterung der Stäbe stellt ein DRIE (siehe Kapitel 5.1.1) geätztes Siliziumsubstrat dar, bei dem die Stäbe von dünn geätzten und damit elastischen Siliziumfedern gehalten und kontaktiert werden [34]. In der beschriebenen Arbeit wurde ein RF-Signal mit einer Frequenz

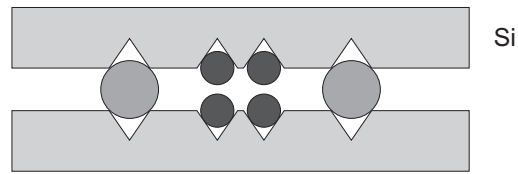


Abb. 2.12: Stäbe des Quadrupols und Abstandhalter in entsprechenden V-Gräben

von 6 MHz bei einer Länge der Stäbe von 30 mm verwendet. Mit diesem Aufbau wurden, unter Verwendung konventioneller Ionenquellen und Channeltron-Vervielfachern, Auflösungen von  $\frac{m}{\Delta m} = 219$  bei einer Masse von  $m = 219$  u erreicht. Aufgrund der Länge des Quadrupols ist ein Betriebsdruck von  $2 \cdot 10^{-3}$  Pa notwendig, der nur mit mehrstufigen konventionellen Vakuumpumpen erreicht werden kann.

#### 2.3.4.5 Ionenfallen in Mikrosystemtechnik

Ähnlich dem linearen Quadrupol muss auch bei der Pauls-Ionenfalle die Frequenz  $f$  entsprechend erhöht werden, wenn der Radius  $r$  verkleinert wird, um die Auflösung konstant zu halten. Die Auflösung einer Pauls-Ionenfalle skaliert dagegen linear mit dem Radius [35]:

$$\frac{m}{\Delta m} \propto f r \quad (2.32)$$

Die Kapazität einer Ionenfalle bezeichnet die maximale Anzahl von Ionen, die in einer Ionenfalle gespeichert werden können. Ist die Ionendichte zu hoch, kommt es zur Coulombschen Abstoßung der Ionen untereinander. Die maximale Anzahl der Ionen ist proportional zum Radius der Ionenfalle. Die geringe Kapazität einer Ionenfalle äußert sich nachteilig in der Sensitivität des Massenspektrometers, da unter Umständen die geringe Anzahl von Ionen nicht mehr ohne Weiteres detektiert werden kann.

Die üblicherweise hyperbolische Form einer Ionenfalle wurde von R.G. Cooks und D. Cruz [36] durch eine zylindrische Variante angenähert, da sich diese Geometrie mit den üblichen Methoden der Mikrosystemtechnik herstellen lässt. Die Ringelektrode hat eine Zylinderform mit dem Radius  $1 \mu\text{m}$  bzw.  $1,5 \mu\text{m}$ ; die Endkappen sind jeweils

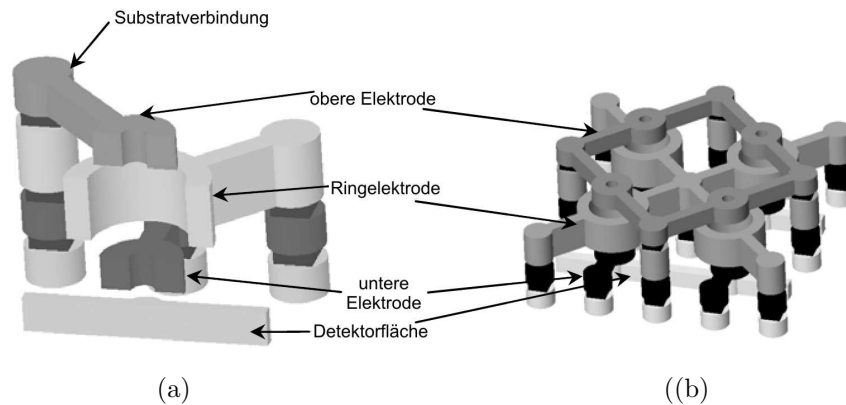


Abb. 2.13: (a) schnitt durch eine zylindrische Ionenfalle (b) eine Einheitszelle des Arrays (mit freundlicher Genehmigung von Matthew G. Blain, Sandia National Laboratories)

gegenüber der Ringelektrode elektrisch isolierte Platten. Die Höhe des Zylinders beträgt  $1,25 \mu\text{m}$ . Eine weitere Ebene dient als Ionenauffänger. Die in Abbildung 2.13 (a) dargestellte Ionenfalle wurde in acht Abformschritten hergestellt [37]. Jeder Abformschritt besteht aus: Abscheidung von  $\text{SiO}_2$ , anisotropes Ätzen der  $\text{SiO}_2$  Form, Überfüllen der Struktur mit Wolfram und Polieren der Oberfläche.

Um die geringe Anzahl von gespeicherten Ionen zu kompensieren und mit den vorgestellten Ionenfallen noch eine brauchbare Sensitivität zu erreichen, werden die Fallen in einem Array angeordnet (siehe Abbildung 2.13 (b)). Die entsprechenden Teile der Fallen sind jeweils über die Verbindungsstege in jeder Ebene elektrisch miteinander verbunden, so dass alle Ionenfallen parallel arbeiten und die Ionenströme sich aufaddieren.

Die Ionen werden direkt in den Fallen generiert. Dazu wird das gesamte Array mit Elektronen beschossen. Es wurde nachgewiesen, dass es mit den Mikroionenfallen möglich ist, Ionen zu fangen.

Auch in der Arbeit von R.T. Short wurde die hyperbolische Form von Ionenfallen durch eine zylindrische angenähert, um die Struktur mit den Methoden der Mikrosystemtechnik herstellen zu können. In der vorgestellten Arbeit [38] wird die Ringelektrode mit einem aniso-

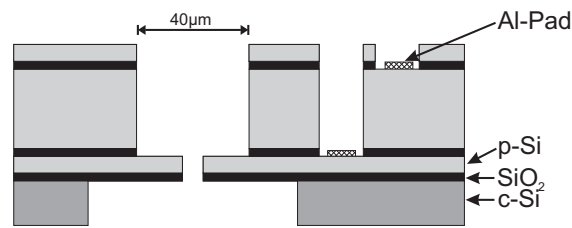


Abb. 2.14: Schnitt durch den Schichtaufbau einer einzelnen zylindrischen Ionenfalle.

tropen Ätzprozess in Silizium geätzt und die entstehende zylindrische Kammer mit den Endelektroden durch Bonden mit einer isolierenden Zwischenschicht aufgebaut. Die Endkappen, welche ebenfalls aus Silizium hergestellt sind, wurden zunächst porösifiziert, um entsprechende Öffnungen für den Ionenein- und -auslass herzustellen.

In einer neueren Arbeit wird eine miniaturisierte zylindrische Ionenfalle, hergestellt durch einen mehrschichtigen Aufbau aus Keramik, vorgestellt. Die Keramik wird in einer Form gepresst, anschließend gesintert und zum Schluss mit einer Metallisierung, die mittels Photolithographie strukturiert wird, versehen [39]. Der gesamte Aufbau ist relativ kostengünstig gegenüber konventionellen Ionenfallen aus Edelstahl.

In ersten Arbeiten von J.M. Ramsey werden Messungen an einzelnen zylindrischen Ionenfallen mit einem Durchmesser von 1 mm dargestellt, hergestellt aus Edelstahl mit Teflon-Isolierung [40]. In späteren Arbeiten werden Ionenfallen-Arrays mit einem Durchmesser von 40 µm, hergestellt mittels anisotropen Ätzens von Silizium [35], beschrieben. Die Abbildung 2.14 zeigt eine einzelne Ionenfalle, von der auf einem etwa 40 mm<sup>2</sup> Chip 256 zu einem Array angeordnet sind. Mit einer Frequenz von 100 MHz und einer Atmosphäre von 1 % Xenon in Helium, bei einem Druck von  $1,3 \cdot 10^{-4}$  mbar wurde die Funktion der Fallen nachgewiesen. Es war möglich, das Xenon in der Falle zu fangen. Die Messung wurde mit einer konventionellen Elektronenquelle und einem Channeltron-Vervielfacher durchgeführt.

# Kapitel 3

## Konzept und Aufbau

Bei der Betrachtung der in Kapitel 2.3.4 vorgestellten Arbeiten zur Miniaturisierung von Massenspektrometern zeigt sich, dass keine der vorgestellten Lösungen ein vollständig integriertes Konzept in Mikrosystemtechnik aufweist. Häufig werden konventionelle Komponenten zur Ionisierung und / oder Detektion genutzt, die auf Grund ihrer Größe die Anforderung an das Vakuum (siehe Kapitel 2.3.3) drastisch erhöhen. Andere vorgestellte Arbeiten verwenden mehrere mikrosystemtechnisch hergestellte Komponenten, um ein Massenspektrometer aufzubauen, die Justage von Mikrokomponenten zueinander ist jedoch aufwändig und teuer.

Es ist das Ziel dieser Arbeit, ein Massenspektrometer in Mikrosystemtechnik zu entwickeln, bei dem alle Systemkomponenten integriert sind und das Platz auf einem Chip hat. Die Gesamtgröße ist hierbei beschränkt auf die Zielvorgabe, das System bei einem Druck von 0,1 - 1 Pa zu betreiben. Dieser Druck kann mit einem einfachen System zur Vakuumerzeugung erreicht werden. Um der Geometrieinschränkung der Mikrosystemtechnik gerecht zu werden, spielt die Auswahl der Komponenten eine zentrale Rolle. Im Hinblick auf die Miniaturisierung werden Komponenten entwickelt und genutzt, die in konventionellen Massenspektrometern keine Anwendung finden.

Der erste Teil dieses Kapitels stellt die Komponenten vor, welche die oben genannten Bedingungen erfüllen. Im zweiten Teil wird das Herstellungs-konzept beschrieben, das die Gesamtheit der einzelnen Kom-

ponenten auf einem Chip vereint und die Vorteile der parallelen Prozessierung optimal ausnutzt. Damit das System auch in der Praxis „herstellbar“ ist, wird schon in der frühen Entwicklung auf eine spätere Umsetzbarkeit des miniaturisierten Massenspektrometers als Massenprodukt geachtet.

## 3.1 Auswahl der Teilkomponenten

### 3.1.1 Ionisation

Die in der Einleitung dargestellte Anwendung des PIMMS für Online-Messungen zur Überwachung chemischer Prozesse erfordert eine kontinuierliche Probengabe. Die Entwicklung beschränkt sich zunächst auf gasförmige Proben. In den Arbeiten [41, 42] wurde bereits ausführlich die Auswahl einer geeigneten Ionisationsmethode in einem miniaturisierten Massenspektrometer untersucht und die Elektronenstoßionisation als geeignete Ionisationsmethode zur Realisierung in einem miniaturisierten Massenspektrometer beschrieben. Zur Elektronenerzeugung wurden im Rahmen dieser Arbeit Untersuchungen durchgeführt, um verschiedene Elektronenquellen und deren Möglichkeiten zur Integration in einem Mikromassenspektrometer zu prüfen.

### 3.1.2 Elektronenerzeugung

Unter Berücksichtigung des in Kapitel 3.2 präsentierten Gesamtkonzeptes wurden Experimente mit folgenden zwei Möglichkeiten der Elektronenerzeugung durchgeführt:

#### 3.1.2.1 Thermische Emission

Die am häufigsten eingesetzte und sehr effektive Methode Elektronen zu erzeugen ist die thermische Elektronenemission. Um Elektronen aus einer Metalloberfläche herauszulösen, muss die materialspezifische Austrittsarbeit erbracht werden. Die Austrittsarbeit  $W_a$  von Metallen liegt

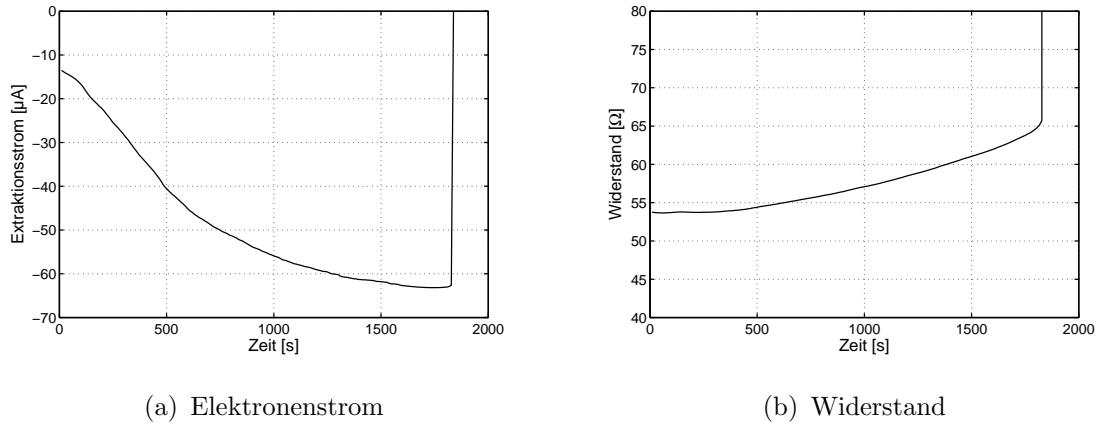


Abb. 3.1: Zeitlicher Verlauf (a) des extrahierten Elektronenstroms und (b) des Widerstandes eines Dünnschichtfilamentes betrieben mit konstanter Spannung bis zur Zerstörung des Filaments bei  $t = 1.800$  s

zwischen 1-5 eV. Die emittierte Stromdichte  $J$  kann nach der Richardson'schen Gleichung berechnet werden ( $k$  ist die Boltzmann-Konstante):

$$J = aT^2 e^{-\frac{W_a}{kT}} \quad (3.1)$$

Neben der materialspezifischen Austrittsarbeit enthält die Gleichung auch die materialabhängige Richardson-Konstante  $a$ . Die Anzahl der austretenden Elektronen kann somit bestimmt werden über die Temperatur  $T$  des Metalls.

Eine Beheizung der Metalloberfläche wird zumeist dadurch erreicht, dass als Metalloberfläche ein Draht verwendet wird, der durch einen elektrischen Strom beheizt wird. Im PIMMS wurde, um das entsprechende Filament kompatibel zum Gesamtkonzept herzustellen, eine freitragende Metaldünnschicht verwendet.

Die Lebensdauer eines Filaments ist begrenzt durch die Abdampfrate des Metalls. Für die Anzahl abgedampfter Atome pro Sekunde  $R_{evap}$  gilt in Abhängigkeit von Temperatur und materialspezifischer Aktivierungsenergie  $\Phi_e$ :

$$R_{evap} \propto e^{-\frac{\Phi_e}{kT}} \quad (3.2)$$

Eine erhöhte Temperatur führt unweigerlich zu einer exponentiell schnell-

leren Zerstörung des Filaments. Diese Betrachtungen gelten in dieser einfachen Form jedoch nur im Ultrahochvakuum. Die meisten Metalle mit niedriger Austrittsenergie bilden bei Anwesenheit von Sauerstoff im Restgas ein Oxid, welches die Zerstörung des Filaments noch weiter beschleunigt. Da das PIMMS bei einem Betriebsdruck von bis zu 1 Pa Messungen durchführen soll und es nicht wie herkömmliche Massenspektrometer über Bereiche mit Ultrahochvakuum verfügt, ist die Lebensdauer eines Filaments stark reduziert. Das in Dünnschichttechnik hergestellte Filament mit einer Dicke von 200 nm weist zudem ein für die Lebensdauer ungünstiges Verhältnis von Oberfläche zu Volumen auf. In Abbildung 3.1 (a) ist der zeitliche Verlauf des Elektronenstroms eines Dünnschichtfilaments aus Wolfram dargestellt. Die Extraktionsspannung zwischen Filament und Auffänger beträgt bei der gesamten Messung konstant 40 V bei einem Abstand von 100  $\mu\text{m}$ . Zu Beginn der Messung beträgt der Elektronenstrom etwa 12  $\mu\text{A}$ . Der Draht oxidiert und verdampft in das umgebende Vakuum, was deutlich an dem steigenden Widerstand in Abbildung 3.1 (b) zu sehen ist. Der Betrag des Elektronenstroms steigt über der Zeit an, was auf eine steigende Temperatur lokal im Draht hindeutet. Nach rund 30 Minuten ist das Filament schließlich unterbrochen. Da für die Ionisation in einem Massenspektrometer ein konstanter Elektronenstrom wichtig ist, wurde der Draht zusätzlich geregelt betrieben, so dass der Elektronenstrom konstant blieb. Diese Betriebsart hat die Lebensdauer des Filaments etwa verdoppelt, die erwünschte Lebensdauer wurde jedoch nicht erreicht [43].

### 3.1.2.2 Plasmaextraktion

In einem Plasma liegt das Gas in einem vollständig oder teilweise ionisierten Zustand vor. Es enthält positive und negative Ladungen im gleichem Maße, so dass es nach außen hin als neutral betrachtet werden kann. Um die Bindungsenergie eines Elektrons in einer der äußeren Schalen eines Atoms zu überwinden, kann die notwendige Energie in Form von Wärme zugeführt werden. Es entsteht ein sogenanntes „heißes“ Plasma. Alternativ kann die benötigte Energie durch elektrische oder magnetische Felder eingekoppelt werden. Hierbei werden freie Elektronen soweit angeregt, dass sie durch Stöße mit anderen Gas-molekülen Ionisierungen hervorrufen und es zu einem Lawineneffekt

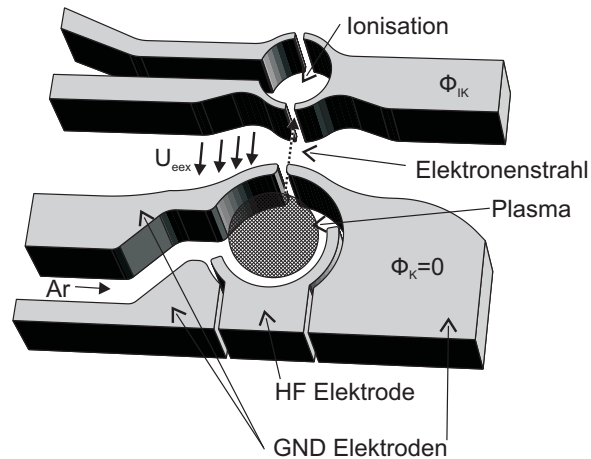


Abb. 3.2: Plasmakammer mit Elektronenextraktion und -beschleunigung für EI

kommt, wodurch ein stabiles so genanntes „kaltes“ Plasma entsteht.

Im Gleichgewicht gilt in einem Plasma, dass Elektronendichte  $n_e$  und Ionendichte  $n_i$  identisch sind. Zum Rand des Plasmas hin nehmen die Ladungsträgerdichten exponentiell ab [44]. Es entstehen zwischen Plasma und umgebender Seitenwand Dunkelräume, über denen eine Spannung abfällt. Das Potenzial in der Nähe der Wand ist insofern wichtig, als es die Extraktion von Elektronen aus dem Plasma beeinflusst. Ein negativer Feldgradient im Dunkelraum wirkt dem positiven Feldgradienten eines von außen angelegten Extraktionsfeldes entgegen und verringert die Elektronenausbeute.

Das PIMMS verwendet eine Mikrowellenleistung mit einer Frequenz von 2,45 GHz, die kapazitiv über eine Zweielektrodenanordnung in das Plasma eingekoppelt wird. Die Form bzw. Fläche der Elektroden bestimmt den Spannungsabfall im Dunkelraum und wirkt sich auf den Feldgradienten im Inneren der Plasmakammer aus [45].

Die Kammer, wie sie in Abbildung 3.2 gezeigt wird, verwendet eine Hochfrequenz (HF)-Elektrode, über die die Leistung eingekoppelt wird, und eine Reihe umgebender Elektroden, die auf Massepotenzial (GND) liegen. Im Inneren der Kammer befindet sich ein Edelgas (vorzugsweise Argon), das kontinuierlich über eine Kapillare zugeführt wird. Die zwischen Plasmakammer und Ionisation angelegte

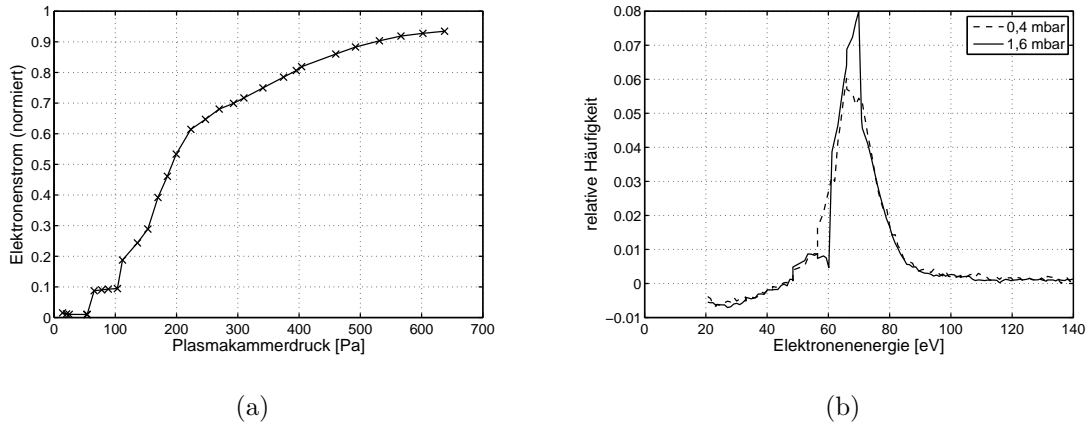


Abb. 3.3: Eigenschaften der Plasmakammer: (a) Extraktionsstrom der Plasmakammer für verschiedene Argon-Drücke in der Kammer ( $U_{eex}$  beträgt 70 V) (b) aus der Messung ermittelte Elektronenenergie.

Spannung  $U_{eex} = \Phi_{IK} - \Phi_K$  dient zur Extraktion und Beschleunigung der Elektronen. Das elektrische Feld dringt auf Grund der Kammerform durch die Öffnung, durch die die Elektronen extrahiert werden, in die Kammer ein, um eine Drift der Elektronen zur Öffnung hin zu erreichen.

Messungen zeigen [46], dass die Elektronenausbeute bei einer Plasmakammer mit gleichen Elektrodenoberflächen, wie sie in Abbildung 3.2 dargestellt ist, am größten ist. Grund hierfür ist die geringe Biasspannung zwischen den beiden Elektroden und den daraus resultierenden Feldgradienten.

Abbildung 3.3 zeigt die Charakterisierung der beschriebenen Plasmakammer. Bei einer angelegten Extraktionsspannung von 70 V wurde der Gesamtelektronenstrom gemessen, der abhängig vom Argondruck in der Plasmakammer die Ionisationskammer erreicht. Für die Messung wurde eine spezielle Anordnung genutzt, welche eine Auffängerelektrode im Ionisationsbereich aufweist. Um die Energieverteilung zu ermitteln, wurden die Elektronen nach erfolgter Beschleunigung durch ein antiparalleles elektrisches Feld abgebremst und der Elektronenstrom in Abhängigkeit von dieser Bremsspannung gemessen. Die Ableitung dieses Elektronenstroms stellt die Energieverteilung dar. Das Maximum

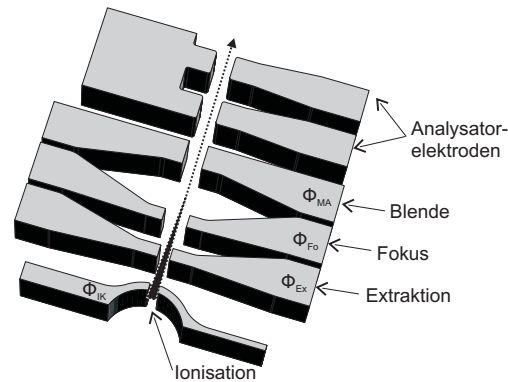


Abb. 3.4: Struktur der in Mikrosystemtechnik herstellbaren Ionenoptik, bestehend aus Extraktion, Fokus und Blende.

bei 70 eV zeigt, dass eine Energieverschiebung auf Grund des entgegengesetzten Feldes des Dunkelraums bei dieser Elektrodenanordnung zu vernachlässigen ist. Die Breite des gezeigten Spektrums gibt die thermische Energieverteilung der Elektronen im Plasma wieder. Das Maximum der Elektronenenergie ist unabhängig vom Druck in der Plasmakammer, so dass die Anzahl der Stöße von Elektronen mit Restgasmolekülen auf der Beschleunigungsstrecke keine große Rolle spielt.

### 3.1.3 Ionenoptik

Aufgabe der Ionenoptik in dem miniaturisierten Massenspektrometer ist es, positive Ionen aus dem Ionisationsbereich zu extrahieren, diese Ionen mit definierter Energie zu beschleunigen und zu einem Strahl zu bündeln. Der Fokuspunkt soll dabei auf der Bildebene des Detektors liegen. Der Aufbau in Mikrosystemtechnik ist ähnlich der in konventionellen Massenspektrometern eingesetzten Struktur [47]; die kreisrunden Blendenöffnungen sind durch Schlitzblenden angenähert, um die Herstellbarkeit in Mikrosystemtechnik zu gewährleisten. Die Struktur der verwendeten Ionenoptik wird in Abbildung 3.4 dargestellt.

Die Extraktion erfolgt über ein Paar Elektroden, das gegenüber dem Ionisationsbereich auf einem stark negativen Potenzial liegt ( $\Phi_{IK} - U_{Ex}$ ), wodurch ein elektrisches Feld in den Ionisationsbereich eindringt und positive Ionen extrahiert. Die Elektroden dienen gleichzeitig als

Druckblenden, so dass der Druck in der Ionenoptik rasch abnimmt und Stöße der Ionen untereinander verhindert werden. Abbildung 3.5 zeigt schematisch den Potenzialverlauf an den Elektroden und in den Zwischenräumen. Die grau unterlegten Flächen stellen dabei jeweils ein Elektrodenpaar dar. Nach der Extraktion werden die Ionen durch das hohe Potenzial  $\Phi_{Fo}$  an den Fokuselektroden abgebremst. Durch die Krümmung des Feldes entsteht eine fokussierende Wirkung [48]. Die nachfolgende Blende liegt auf dem Potenzial  $\Phi_{MA}$  und bestimmt unter Differenzbildung mit dem Ionisationskammerpotenzial  $\Phi_{IK}$  die Energie, mit der die Ionen in den Analysator eindringen. Die Ionenenergie beträgt mit der Ionenladung  $q$ :

$$U_a = q(\Phi_{IK} - \Phi_{MA}) \quad (3.3)$$

Das Ionisationskammerpotenzial  $U_{IK}$  wird bestimmt durch die eingestellte Elektronenenergie für die Elektronenstoßionisation. Bei entsprechender Änderung der Elektronenenergie müssen alle übrigen Potentiale mitgeführt werden.

Um den Fokuspunkt der beschriebenen Optik zu optimieren, wird bei deaktiviertem Massenfilter mit einem auf die entsprechende Ionenenergie eingestellten Energiefilter (siehe Kapitel 3.1.5) das Fokusblendenpotenzial  $\Phi_{Fo}$  - wie in Abbildung 3.5 angedeutet - variiert. Wegen Herstellungstoleranzen ist die Fokuspunktoptimierung bei jedem neuen System und bei Änderung der Ionenenergie durchzuführen.

Die Auslegung und das Design der Ionenoptik durch Simulationen der Ionenflugbahn und eine mathematische Analyse der Optik beschreibt Referenz [5] im Detail.

### 3.1.4 Auswahl geeigneter Separatoren

Betrachtet man die Auflösung eines Massenanalysators in Abhängigkeit von der Strukturgröße, so zeigt sich nach den Ausführungen in Kapitel 2.3, dass eine Quadrupolionenfalle oder ein Flugzeitmassenanalysator auf Grund der linearen Abhängigkeit am besten zur Miniatürierung geeignet sind. Die bereits erwähnten Restriktionen in der Herstellung erlauben bei einem Quadrupol jedoch nur eine zylindrische

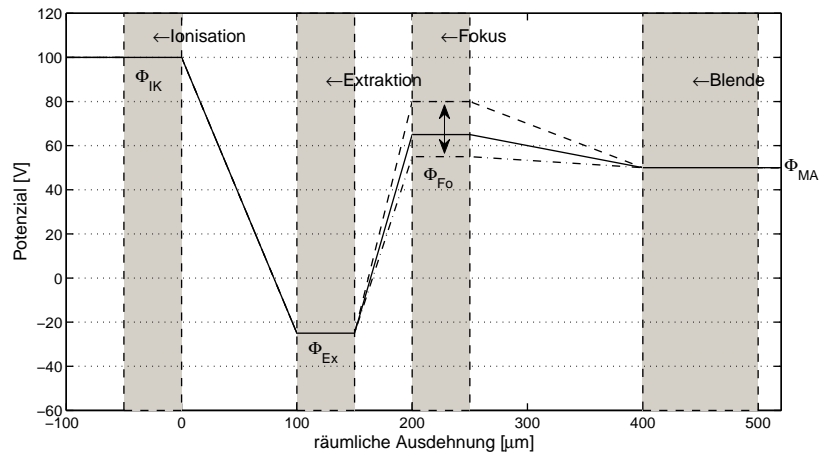


Abb. 3.5: Potenzialverlauf an den Elektroden der Ionenoptik. Dargestellt für eine Ionenenergie von 50 eV am Ausgang der Optik und ein Ionisationskammerpotenzial  $\Phi_{IK}$  von 100 V. Die Ionenenergie beträgt in diesem Beispiel 50 eV.

Approximation der Struktur, die in den genannten Arbeiten lediglich durch hybride Aufbauten erreicht werden konnte.

Nach Formel 2.24 aus Kapitel 2.3.3 beträgt die mittlere freie Weglänge z.B. für  $N_2$  mit einem Stoßquerschnitt von  $d = 3,7 \cdot 10^{-10}$  m, einer Temperatur von 300 K und einem Druck von 1 Pa 6,8 mm. Die Flugstrecke ist kleiner zu wählen als die mittlere freie Weglänge, um einen Flugzeitseparator in dem vorgegebenen Druckbereich von 0,1-1 Pa zu betreiben. Die Flugzeitdifferenz von Masse 100 u zu 101 u beträgt für eine Flugstrecke von 1 mm und eine Ionenenergie von 10 eV beispielsweise etwa 1 ns. Das Detektorsignal muss mindestens mit 2 GHz abgetastet werden, um bei der genannten Ionenenergie von nur 10 eV eine Auflösung des Analysators von  $\frac{m}{\Delta m} = 100$  zu erhalten. Hochempfindliche Messverstärker haben zumeist höhere Ansprechzeiten. Diese Rechnung setzt natürlich voraus, dass die Ionen zum exakt gleichen Zeitpunkt starten, und sie vernachlässigt die thermische Streuung der Startenergie. Um den Ionenstrahl zeitlich aufgelöst messen zu können, dürfen in dem gezeigten Beispiel nur sehr geringe Integrationszeiten verwendet werden, so dass die beschriebene Auflösung in der Praxis nicht erreichbar ist.

Im Folgenden werden Varianten eines Flugzeitmassenseparators vorgestellt, die durch exakte Signalerzeugung die Ionen rein elektrostatisch nach ihrer Geschwindigkeit und damit nach ihrer Masse filtern, da die Ionen zuvor mit konstanter Energie beschleunigt wurden.

### 3.1.4.1 Abtastender Flugzeitmassenanalysator

Durch elektrostatische Abtastung des divergenten Pulses kann ein Flugzeitmassenanalysator realisiert werden, der kontinuierlich wirkt und damit längere Integrationszeiten zulässt. Der in Mikrosystemtechnik realisierte Flugzeitmassenanalysator besteht aus zwei elektrostatischen Toren mit dazwischenliegender Driftstrecke der Länge  $L$ . Jedes der Tore wird aus drei Paaren gegenüberliegender Elektroden gebildet. Wird an das mittlere Elektrodenpaar eine Spannung angelegt, so können die Ionen dieses auf Grund des hohen elektrischen Feldgradienten nicht passieren. Die äußeren Elektroden schirmen das Feld zur Driftstrecke ab, damit die Ionen nicht durch Streufelder in der Driftstrecke gestört werden.

Pulssignale mit der Amplitude  $U_p$ , der Länge  $t_p$  und einem Gleichspannungsanteil  $U_{DC}$  werden so eingestellt, dass gilt:

$$U_p + U_{DC} = \Phi_{MA} \quad (3.4)$$

$\Phi_{MA}$  ist das Potenzial der umgebenden Elektroden. Während des Zeitraums  $t_p$  weisen die Elektroden eines Tors keine Potenzialdifferenz auf, sodass Ionen das Tor passieren können. Das zweite Tor wird, wie Abbildung 3.6 zeigt, zeitversetzt mit der Verzögerung  $\Delta t$  zum ersten Tor angesteuert. Ionen, die die Driftstrecke innerhalb der Zeit  $\Delta t$  zurücklegen, passieren den Separator. Für diese Ionen gilt folgender Zusammenhang:

$$\frac{m}{q} = \frac{2U_a \Delta t^2}{L^2} \quad (3.5)$$

Durch Variation der Zeitverzögerung wird der divergierende Ionenpuls am zweiten Tor abgetastet, wodurch das Verhältnis  $\frac{m}{q}$  der enthaltenen Ionen bestimmt werden kann [49].

Die Auflösung dieses Flugzeitmassenanalysators wird maßgeblich bestimmt durch die Länge des Ionenpulses, sowie die Breite des Abta-

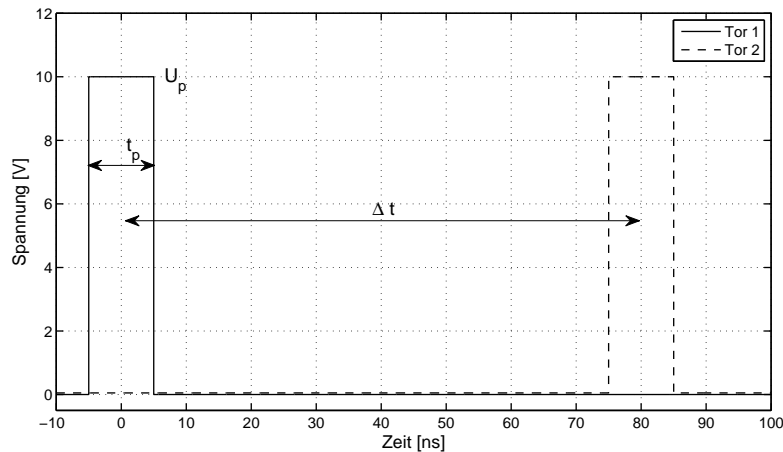


Abb. 3.6: Darstellung der Pulssignale mit zeitlicher Verzögerung zur Ansteuerung der Tore

stintervalls. Die Wirkung eines Tores ausgedrückt durch den Winkel  $\phi$ , unter dem ein Ion das Tor verlässt, beträgt:

$$\tan \phi = \frac{bU}{2dqU_a} \quad (3.6)$$

Neben der Torspannung  $U$  und der Beschleunigungsspannung  $U_a$  geht auch die Geometrie (Torbreite  $b$  und Elektrodenabstand  $d$ ) in die Berechnung des Ablenkwinkels ein. Abbildung 3.7 zeigt die statische Ablenkung zweier  $20 \mu\text{m}$  breiter Tore mit einem Elektrodenabstand von  $100 \mu\text{m}$ . Für die Messung wurde ein Ionenstrahl ( $U_a q = 50 \text{ eV}$ ) durch eine Spannung an jeweils einer Torelektrode beider Tore abgelenkt und der Ionenstrom am Ausgang gemessen. Die rechnerisch ermittelte Ablenkung bei einer Spannung von  $10 \text{ V}$  beträgt etwa  $0,5^\circ$ . Berechnungen und Messungen zeigen, dass diese Ablenkung nicht ausreicht, um bei geschlossenem Tor den Ionenstrom auf Null zu reduzieren. Eine Änderung der Geometrie wirkt sich auf die Empfindlichkeit bzw. das Auflösungsvermögen des Filters aus, so dass hier eine Realisierung nur mit sehr kurzen Pulslängen von  $t_p < 5 \text{ ns}$ , Pulshöhen  $U_p > 20 \text{ V}$  und Anstiegs- bzw. Abfallzeiten von  $t_{rise} = t_{fall} < 1 \text{ ns}$  sinnvoll ist. Die Erzeugung dieser Signale ist in der Praxis aufwändig, da die Signalform der in Abbildung 3.6 gezeigten möglichst genau entsprechen muss.

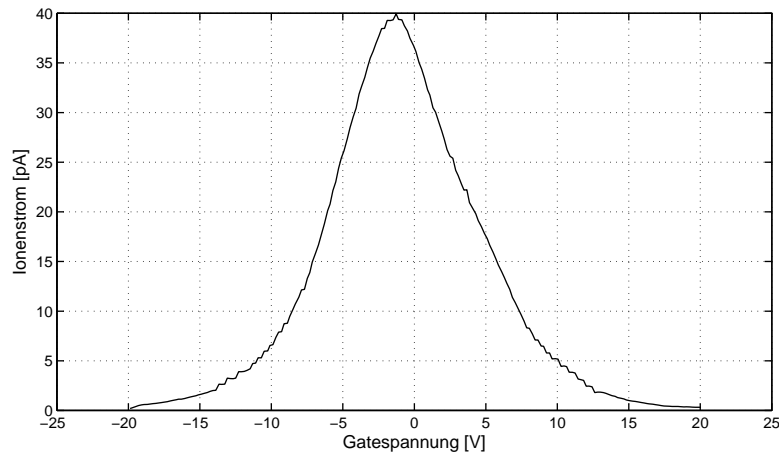


Abb. 3.7: Messung der statischen Ablenkung an den Toren des abtastenden TOF-Analysators. Die Torspannung ist an je eine Elektrode beider Tore angelegt. Das elektrische Feld zur Ablenkung der Ionen ist auf Grund der einseitigen Ansteuerung unsymmetrisch, das Maximum ist daher leicht in den negativen Bereich verschoben.

### 3.1.4.2 „Synchronous Ion Shield“ (SIS)-Analysator

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Massenanalysator entwickelt, der nach dem Flugzeitprinzip arbeitet. Es wird im Gegensatz zu den bekannten Analysatoren jedoch nicht die Flugzeit direkt gemessen und zeitlich aufgelöst, sondern der entwickelte SIS-Filter ist ein kontinuierlicher Geschwindigkeitsfilter, der es ermöglicht, Ionenströme über einen beliebigen Zeitraum aufzuintegrieren. Gegenüber dem zuvor vorgestellten Filter ist der Vorteil, dass die benötigten Spannungsamplituden geringer sind und häufiger Ionen gestartet werden können, ohne Interferenzen zwischen verschiedenen Ionen zu erhalten. Der SIS-Filter ist auf Grund seiner einfachen und unkritischen Struktur für die Herstellung in Mikrosystemtechnik geeignet [50, 51].

Bei der Struktur, die in Abbildung 3.8 gezeigt wird, handelt es sich um einen 2-dimensionalen Aufbau, der in die dritte Dimension extrudiert worden ist. Eine Reihe von sich gegenüberstehenden Elektrodenpaaren bilden einen Kanal, in den die Ionen durch eine Ionenoptik (siehe

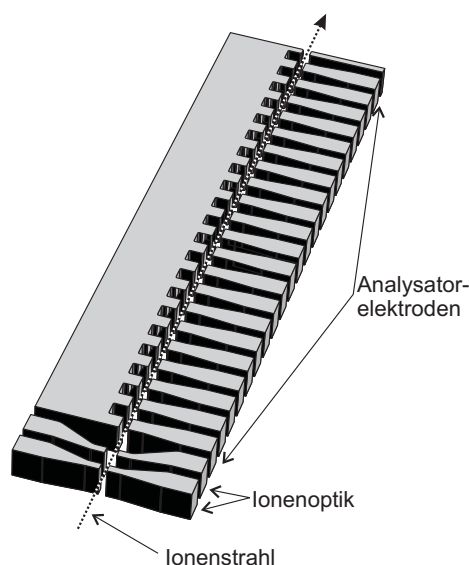


Abb. 3.8: 3D-Ansicht des Massenanalysators: eine Kamm-Elektrode links und zahlreiche einzelne Elektroden rechts bilden einen Ionenkanal.

Kapitel 3.1.3) mit konstanter Energie hinein beschleunigt werden. Damit hat ein Ion die Geschwindigkeit  $v$  in Abhängigkeit von der Masse  $m$ , der Ladung  $q$  und der Beschleunigungsspannung der Ionen  $U_a$ .

$$v = \sqrt{\frac{2qU_a}{m}} \quad (3.7)$$

Die eine Seite der Elektrodenreihe liegt auf konstantem Potenzial  $\Phi_{MA}$ . Die Elektroden der anderen Reihe liegen auf einem Gleichspannungspotenzial  $U_{DC}$  mit überlagerten Rechtecksignalen. An zwei benachbarten Elektroden sind die Signale um jeweils  $90^\circ$  zueinander phasenverschoben, so dass insgesamt vier verschiedene Rechtecksignale  $u_{sqr1}..u_{sqr4}$  der Frequenz  $f$  benötigt werden. Das Tastverhältnis  $\delta$  der Signale ist variabel zwischen 25% und 75%. Der Gleichspannungsanteil wird für eine gegebene Amplitude der Rechtecksignale  $U_0$  so eingestellt, dass der hohe Pegel des Signals identisch ist mit  $U_{wfp}$ , wie in Abbildung 3.9 ersichtlich.

$$U_{DC} = \Phi_{MA} - \delta U_0 \quad (3.8)$$

An die Elektroden werden jeweils nacheinander die in Abbildung 3.9 gezeigten Signale  $U_{Q1}..U_{Q4}$  bestehend aus dem Gleichspannungsanteil  $U_{DC}$

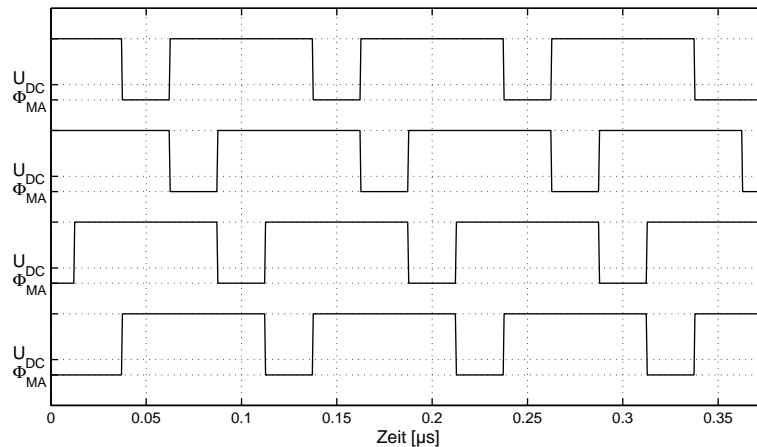


Abb. 3.9: Zeitlicher Verlauf der vier um jeweils  $90^\circ$  phasenverschobenen Rechtecksignale bei einer Frequenz von 10 MHz.

und dem Wechselspannungsanteil  $u_{sqr1}..u_{sqr4}$  angelegt. Es ist:

$$U_{Q1} = u_{sqr1} + U_{DC} \quad (3.9)$$

..

$$U_{Q4} = u_{sqr4} + U_{DC} \quad (3.10)$$

Durch die phasenverschobene Ansteuerung der einzelnen Elektroden entsteht in dem Kanal zwischen den Elektroden ein elektrisches Feld, welches sich mit der Geschwindigkeit  $v_{Feld}$  den Kanal entlang bewegt.

$$v_{Feld} = 4 \Delta x f \quad (3.11)$$

$\Delta x$  bezeichnet die Summe aus der Elektrodenbreite und dem Abstand zweier benachbarter Elektroden in  $x$ -Richtung (siehe Abbildung 3.10 (a)). Wird das elektrische Feld, welches senkrecht zur Bewegungsrichtung der Ionen wirkt ( $\vec{E} \perp \vec{v}$ ), in einem Diagramm dargestellt, wobei die zeitlichen Veränderungen auf der Abszisse und die räumliche Ausbreitung im Separator auf der Ordinate eingetragen werden, so ergibt sich das in Abbildung 3.10 (b) abgebildete Weg-Zeit-Feld-Diagramm. Die hellen Bereiche in dem Diagramm zeigen feldfreie Gebiete an, die dunklen hingegen ein elektrisches Feld, welches senkrecht zur Bewegungsrichtung der Ionen wirkt. Bezüglich des zeitlichen Verlaufs sind

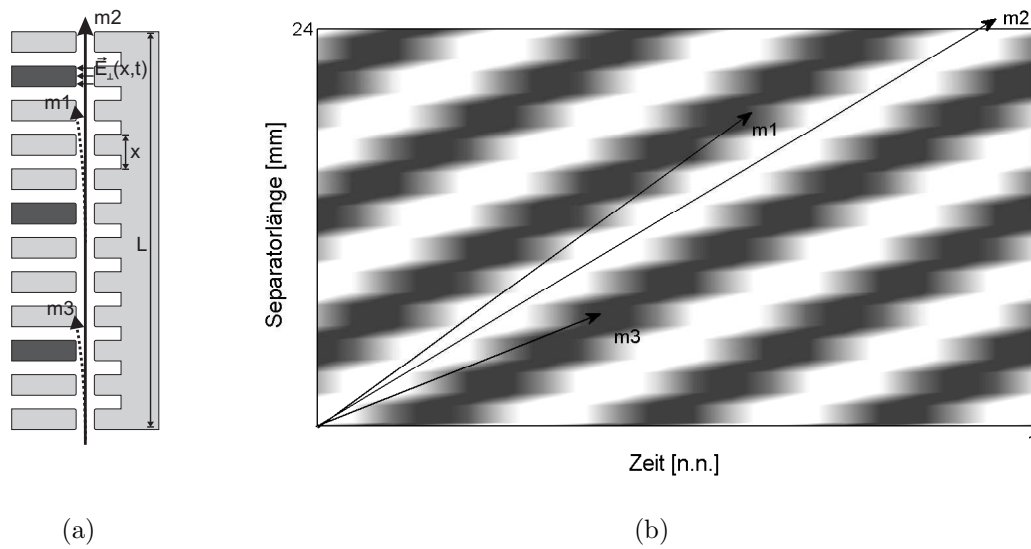


Abb. 3.10: Das Weg-Zeit-Feld Diagramm zeigt das elektrische Feld, welches senkrecht zur Bewegungsrichtung der Ionen verläuft in der Mitte des Kanals. Die hellen Flächen zeigen feldfreie Bereiche  $\vec{E}_\perp(x,t) = 0$ , die dunklen Flächen ein elektrisches Feld senkrecht zur Bewegungsrichtung der Ionen  $|\vec{E}_\perp(x,t)| \gg 0$ .

in dem Diagramm feldfreie Korridore zu erkennen. Ein Ion, das sich wie in (a) abgebildet im Separator bewegt, erscheint im Weg-Zeit-Feld-Diagramm als gerade Linie, denn es bewegt sich mit konstanter Geschwindigkeit  $v$ . Für das Ion mit der Masse  $m1$  gilt:  $v > v_{Feld}$ ; es erfährt eine Ablenkung durch das senkrecht wirkende Feld (dunkle Bereiche) und wird an den Elektrodenoberflächen neutralisiert. Ein Ion  $m2$ , für das gilt  $v = v_{Feld}$ , kann sich in einem feldfreien Korridor durch den Separator bewegen. Es erfährt keine Ablenkung und idealerweise auch keine Beschleunigung. Ein Ion ( $m3$ ), dessen Geschwindigkeit kleiner ist als die des Feldes  $v < v_{Feld}$ , wird von dem zeitveränderlichen Feld „überholt“ und dadurch abgelenkt. Folglich können nur Ionen, die sich synchron mit dem Feld in den feldfreien (geschirmten) Bereichen bewegen, den Analysator passieren.

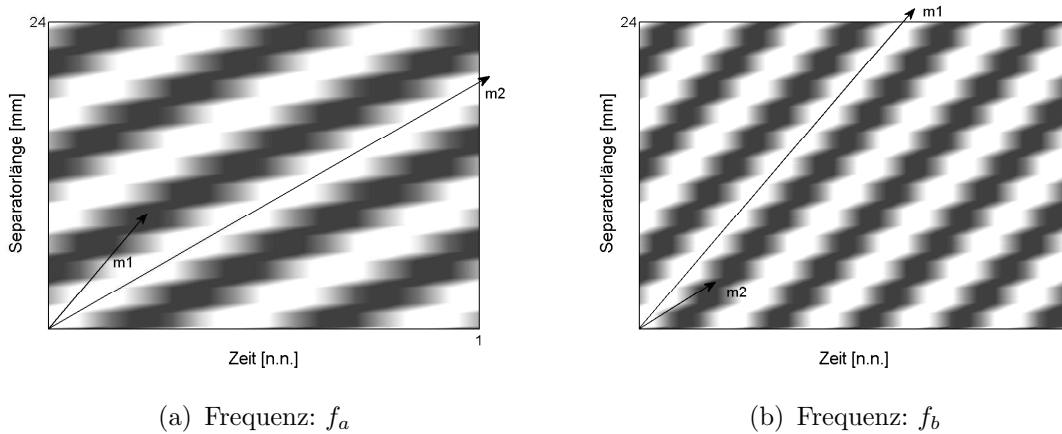


Abb. 3.11: Durch Variation der Frequenz  $f_a < f_b$  wird der SIS-Analysator auf verschiedene  $\frac{m}{q}$ -Verhältnisse eingestellt.

Für den SIS-Analysator gilt nach Gleichung 3.7 und Gleichung 3.11:

$$\frac{m}{q} = \frac{U_a}{8 \Delta x^2 f^2} \quad (3.12)$$

Abbildung 3.11 zeigt die Verhältnisse im Massenanalysator für verschiedene Frequenzen. Um einen Massenbereich von 10-200 u zu messen, wird die Frequenz bei einer Ionenenergie von 50 eV und einem Elektrodenabstand  $\Delta x$  von 200  $\mu\text{m}$  entsprechend von 39-9 MHz variiert. Der Frequenzverlauf für den oben genannten Massenbereich ist in Abbildung 3.12 für verschiedene Ionenenergien graphisch dargestellt.

Über das Tastverhältnis der Signale wird die Breite der feldfreien Korridore bestimmt. Für höhere Auflösungen ist z.B. mit einem Tastverhältnis von 50 %, wie in Abbildung 3.13 (a) gezeigt, der Massenbereich  $\Delta m$  kleiner als bei einem Tastverhältnis von etwa 75 %, wie in (b) gezeigt.

Für die Bestimmung der theoretischen Auflösung  $\frac{m}{\Delta m}$  des SIS-Analysators werden folgende Vereinfachungen gemacht: Streufelder, insbesondere auf Grund des Abstandes der Elektroden untereinander, werden vernachlässigt; die Signalform ist ideal wie in Abbildung 3.9 dargestellt. Über die Steigung der Geraden im Weg-Zeit-Feld-Diagramm kann die Geschwindigkeitsdifferenz  $\Delta v = v_{max} - v_{min}$  sowie die mittlere Geschwindigkeit  $\bar{v}$  ermittelt werden (vgl. Abbildung 3.13 (a), (b)), die

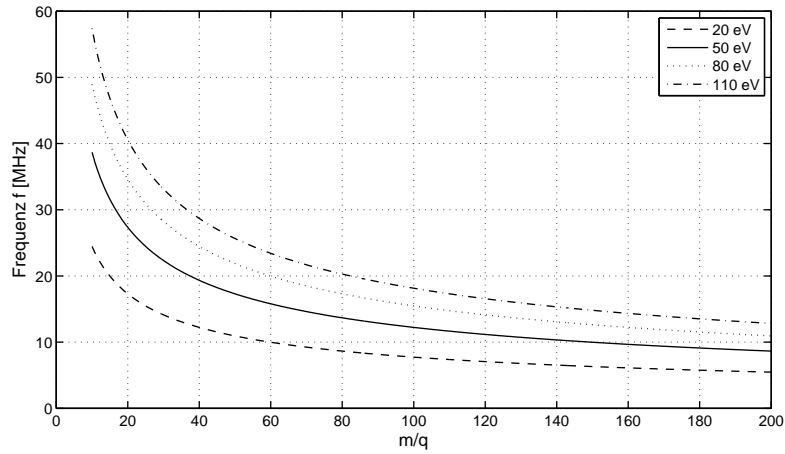


Abb. 3.12: Masse-Frequenz-Verlauf für verschiedene Ionenenergien

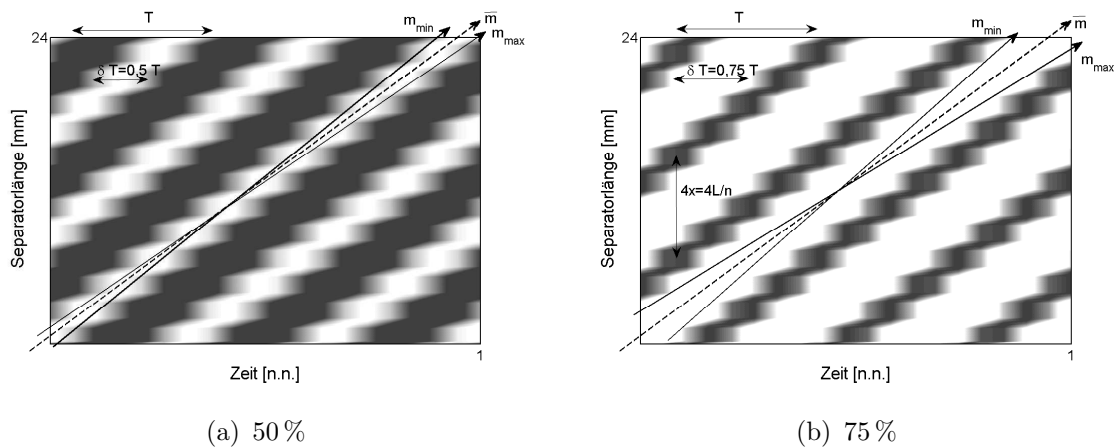


Abb. 3.13: Der Massenbereich  $\Delta m$  wird bestimmt durch das Tastverhältnis der Signale.

es zwei Ionen unterschiedlicher Masse  $\Delta m = m_{max} - m_{min}$  erlaubt, einen feldfreien Korridor zu passieren. Für Ionen mittlerer Geschwindigkeit, diese entspricht genau der Geschwindigkeit für die die Signalfrequenz optimal eingestellt ist, gilt:

$$\bar{v} = \frac{4x}{T} = \frac{L}{n_p T} \quad (3.13)$$

Es bezeichnen  $T$  die Periodendauer auf der zeitlichen Achse und  $4x$  eine vollständige Periode auf der räumlichen Achse. Bei dem hier behandelten SIS-Separator werden jeweils an vier nachfolgenden Elektroden um  $90^\circ$  phasenverschobene Signale angelegt, wodurch sich eine Periodendauer ergibt, die ein Vierfaches des Elektrodenabstandes  $x$  beträgt. Die Anzahl der durchlaufenen Perioden in Raumrichtung beträgt somit:

$$n_p = \frac{L}{4x} \quad (3.14)$$

Für die minimale bzw. maximale Geschwindigkeit muss jeweils der Anteil des Tastverhältnisses  $\delta$  hinzugefügt bzw. abgezogen werden:

$$v_{min} = \frac{L}{(n_p + \delta) T} \quad (3.15)$$

$$v_{min} = \frac{L}{(n_p - \delta) T} \quad (3.16)$$

Mit Gleichung 3.7, ausgedrückt durch die Masse, ergibt sich für die Ionen mittlerer Masse folgender Zusammenhang:

$$\bar{m} = \frac{2qU_a}{\bar{v}^2} \quad (3.17)$$

Erweitert um die minimale und maximale Masse ergibt sich:

$$m_{min} = \frac{2qU_a}{v_{min}^2} \quad (3.18)$$

$$m_{max} = \frac{2qU_a}{v_{max}^2} \quad (3.19)$$

Die Auflösung des SIS-Massenseparators wird geschrieben als:

$$\frac{m}{\Delta m} = \frac{\bar{m}}{m_{max} - m_{min}} \quad (3.20)$$

Formel 3.13 - 3.19 eingesetzt ergibt:

$$\frac{m}{\Delta m} = \frac{n_p}{4 \delta} \quad (3.21)$$

Ausgedrückt durch die Strukturgrößen ergibt sich aus Gleichung 3.21:

$$\frac{m}{\Delta m} = \frac{L}{16 x \delta} \quad (3.22)$$

Die Auflösung kann über das Tastverhältnis eingestellt werden und bleibt bei Verkleinerung des Analysators konstant, solange die Elektrodenabstände entsprechend skaliert werden. Eine Grenze für die Auflösung ist die obere Frequenz der elektrischen Signale am Analysator sowie die Energieunschärfe der Ionenquelle.

Simulationen und theoretische Untersuchungen des SIS-Massenanalysators sind in Referenz [5] nachzulesen.

### 3.1.5 Energiefilter

Aus den Gleichungen 3.12 und 3.5 geht hervor, dass sowohl der SIS als auch der Flugzeitanalysator einen monochromatischen Ionenstrahl bzw. eine schmalbandige Energieverteilung der Ionen erfordern. Eine Abweichung vom idealen monochromatischen Ionenstrahl wird hervorgerufen zum einen durch die thermische Energieverteilung der Ionen und zum anderen durch die ungewollte Beschleunigung der Ionen im Analysator auf Grund der Streufelder.

Die kinetische Energie der Ionen am Eingang des Massenanalysators  $E_{kin}$  setzt sich zusammen aus der Maxwell-verteilten thermischen Energie  $E_{th}$  und der durch die Beschleunigungsspannung  $U_a$  hervorgerufenen Energie  $q U_a$  ( $q$  ist die Ionenladung).

$$E_{kin} = E_{th} + q U_a \quad (3.23)$$

Die thermische Energie, abhängig von der Temperatur  $T$  des Gases, kann auch durch die mittlere thermische Energie  $\bar{E}_{th}$  ausgedrückt werden [52].

$$\bar{E}_{kin} = \bar{E}_{th} + q U_a = \frac{3}{2} k T + q U_a \quad (3.24)$$

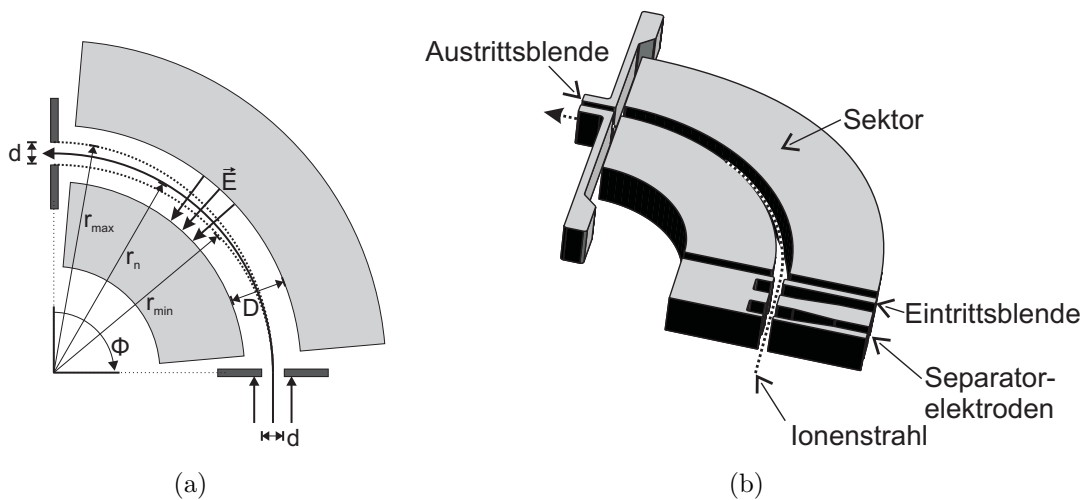


Abb. 3.14: Darstellung des Energiefilters mit Eintritts- und Austrittsblenden

Bei 300 K beträgt die mittlere thermische Energie etwa 0,39 eV. In der angegebenen Gleichung ist  $k$  die Boltzmann-Konstante.

Weitaus größer kann die Abweichung der Ionenenergie am Ende des Massenseparators sein. Für die in Kapitel 3.1.4.1 und 3.1.4.2 durchgeführte Analyse des SIS- und Flugzeitanalysators wurden keine Streufelder und ideale Umschaltvorgänge der Potenziale an den Elektroden vorausgesetzt, so dass die Ionen keine Beschleunigung in Bewegungsrichtung erfahren. In der Realität kann jedoch ein Ion, welches sich zum Umschaltzeitpunkt zwischen zwei Elektroden befindet, für kurze Zeit eine Beschleunigung erfahren. Durch die Art der Ansteuerung und kleine Elektrodenabstände wird dieser Effekt reduziert, er lässt sich jedoch nicht gänzlich unterdrücken.

Ein Energiefilter am Ausgang des Separators, wie ihn Abbildung 3.14 (b) zeigt, kann alle diejenigen Ionen herausfiltern, die auf Grund ihrer vom Mittel abweichenden thermischen Energie oder auf Grund von zusätzlicher Beschleunigung im Analysator zu einer Fehlinterpretation des Massenspektrums führen. Ein Ion mit mittlerer Energie  $E_{kin} = U_a q$  ( $U_a$  ist die Beschleunigungsspannung der Ionen), welches ein homogenes elektrisches Feld  $E = \frac{U}{D}$  erfährt, bewegt sich auf einer Kreisbahn

mit dem mittleren Radius:

$$r_n = 2 \frac{U_a D}{U} \quad (3.25)$$

Die Spannung  $U$  wird angelegt zwischen den beiden kreisförmigen Elektroden mit dem Abstand  $D$ . Der minimale und maximale Radius, den ein Ion durch einen Filter der in Abbildung 3.14 gezeigten Geometrie zurücklegen kann, wird zusätzlich bestimmt durch die Blendenöffnung  $d$ .

$$r_{min} = r_n - \frac{d}{2} \quad (3.26)$$

$$r_{max} = r_n + \frac{d}{2} \quad (3.27)$$

Diese Ausdrücke erweitert auf Sektorfelder mit beliebiger Länge  $\Phi$ :

$$r_{min} = r_n - \frac{d\pi}{4\Phi} \quad (3.28)$$

$$r_{max} = r_n + \frac{d\pi}{4\Phi} \quad (3.29)$$

Die hieraus berechnete maximale und minimale Energie  $E_{kin,min}$  bzw.  $E_{kin,max}$  beträgt in Abhängigkeit der Geometrie des Filters:

$$E_{kin,min} = U \frac{r_{min} q}{2D} \quad (3.30)$$

$$E_{kin,max} = U \frac{r_{max} q}{2D} \quad (3.31)$$

Die Filterbreite beträgt damit:

$$\Delta E = E_{kin,max} - E_{kin,min} = \frac{q U_a d \pi}{2r_n \Phi} \quad (3.32)$$

Abbildung 3.15 zeigt die Eigenschaften eines Energiefilters ausgeführt als  $90^\circ$  Sektorfeld. Die Filtereigenschaften werden über die Geometrie und die Spannung eingestellt. Die in Abbildung 3.15 (b) eingetragenen Messwerte wurden für die angegebene Filtergeometrie ermittelt und zeigen, dass die gemessenen Werte trotz geringer herstellungsbedingter Formabweichungen sehr gut mit den errechneten übereinstimmen.

Eine ionenoptische Analyse des elektrostatischen Filters im PIMMS ist in [5] beschrieben.

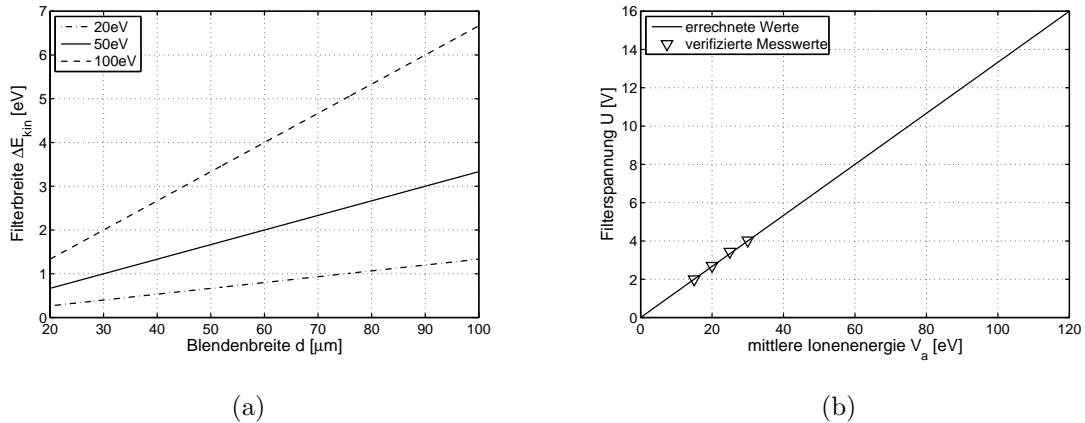


Abb. 3.15: Filtereigenschaften für einen Filter mit der Länge  $\Phi = \frac{\pi}{2}$ , einem mittleren Radius  $r_n = 1,5 \text{ mm}$  und einem Elektrodenabstand von  $D = 100 \mu\text{m}$ : (a) Filterbreite eines Filters verschiedener Ionenenergien; (b) einzustellende Filterspannung.

### 3.1.6 Detektor

Im Folgenden werden verschiedene Auffängerkonzepte vorgestellt, die im PIMMS eingesetzt werden bzw. zu denen im Rahmen dieser Arbeit Untersuchungen durchgeführt worden sind. Eine detaillierte Untersuchung zu den Sekundärelektronen emittierenden Verstärkern findet sich in Kapitel 4 dieser Arbeit.

#### 3.1.6.1 Faraday-Auffänger

Der Faraday-Auffänger ist in der Lage, den Ionenstrom direkt zu messen. Er besteht, wie Abbildung 3.16 zeigt, aus einer becherförmigen Auffängerelektrode, die auch herausgeschlagene Sekundärelektronen wieder einfängt, einem Paar Schirmelektroden, auf gleichem Potenzial gelegen wie der Auffänger und einer Blende. Die Blende ist im Design gleichzeitig Austrittsblende des Energiefilters, beschrieben in Kapitel 3.1.5, und Elektronenblende, um die herausgeschlagenen Sekundärelektronen zurückzuhalten.

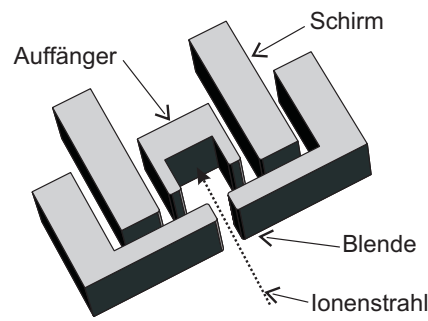


Abb. 3.16: Faraday-Auffänger mit integriertem Schirm (Guard) und Blende.

Der dargestellte Faraday-Detektor findet sowohl Anwendung in Systemen ohne SEV, als auch im Micro-Channel-Plate-Detektor als Elektronenauffänger.

### 3.1.6.2 Sekundärelektronenvervielfacher

Die direkte Messung der Ionenströme reicht in der Anwendung vielfach nicht aus, da hohe Empfindlichkeiten gewünscht sind. Die Verwendung eines Sekundärelektronenvervielfachers stellt eine besondere Herausforderung in einem Massenspektrometer in Mikrosystemtechnik dar. Um hochenergetische Ionen bzw. Elektronen zu bekommen, die eine ausreichende Anzahl von Sekundärelektronen auslösen, sind Potentialdifferenzen zwischen den einzelnen Verstärkerstufen von einigen hundert Volt notwendig. Die Gesamtspannung addiert sich für mehrere Verstärkerstufen bis zu 1-3 kV Versorgungsspannung auf. Die resultierenden elektrischen Felder dürfen die Ionenflugbahn im übrigen System nicht beeinflussen, es darf zu keinen Spannungsüberschlägen über die Oberfläche kommen, und angesichts des hohen Betriebsdruckes von 1 Pa im System sind die Elektroden so zu dimensionieren bzw. anzuordnen, dass es keine Überschläge zwischen zwei Elektroden durch das Restgas gibt.

Eine besondere Ausführungsform eines Sekundärelektronenvervielfachers ist die Micro-Channel-Plate, die auf Grund ihrer Kompaktheit und Eignung für die entsprechenden Druckverhältnisse sehr gut für den Einsatz im PIMMS geeignet ist.

### 3.1.6.3 Micro-Channel-Plate (MCP)-Detektor

Um eine MCP, wie sie in Kapitel 2.2.2.4 beschrieben worden ist, in das System zu integrieren, wird eine spezielle Halterung benötigt. Die Kanäle einer MCP weisen einen Winkel von einigen Grad zur Flächennormalen auf. Daher kann die MCP senkrecht zur Ionenflugbahn angebracht werden.

Zum Einbau der MCP werden spezielle Strukturen aus Silizium aufgebaut, die ein einfaches Einlegen der MCP ermöglichen, so dass diese in die richtige Position gleiten kann und dort an dem keilförmigen Anschlag fixiert wird. Federn haben dabei die Aufgabe, die MCP mechanisch zu halten und für die elektrische Kontaktierung der metallisierten Oberflächen zu sorgen. Abbildung 3.17 (a) stellt eine solche Struktur mit Federn und dem schlitzförmigen Kanal zur Aufnahme der MCP dar. Die in Abbildung 3.17 (b) eingefügte MCP wird an den Oberflächen durch die Federn kontaktiert. Zwischen den beiden Federpaaren liegt die Versorgungsspannung so an, dass die Auffängerseite der MCP geerdet ist, während auf der anderen Seite eine negative Hochspannung anliegt, um die Ionen zwischen Blende und MCP-Oberfläche zu beschleunigen. Die hohe Energie der auftreffenden Ionen führt in der ersten Stufe zu einer großen Anzahl an Sekundärelektronen, die durch die folgenden Stöße multipliziert werden.

## 3.2 Mechanischer Aufbau

Die Auswahl der einzelnen Komponenten in Kapitel 3.1 erfolgte bereits im Hinblick auf die Miniaturisierung und Integration aller Bestandteile zu einem System. Es wird im Folgenden ein planares Konzept vorgestellt, das es ermöglicht, die kritischen Strukturen aller Komponenten in einem Herstellungsschritt zu fertigen. Die Struktur wird zunächst zweidimensional mit Hilfe der Photolithographie übertragen und mittels eines anisotropen Ätzprozesses in Silizium (siehe Kapitel 5.1.1) zu einem dreidimensionalen Aufbau extrudiert.

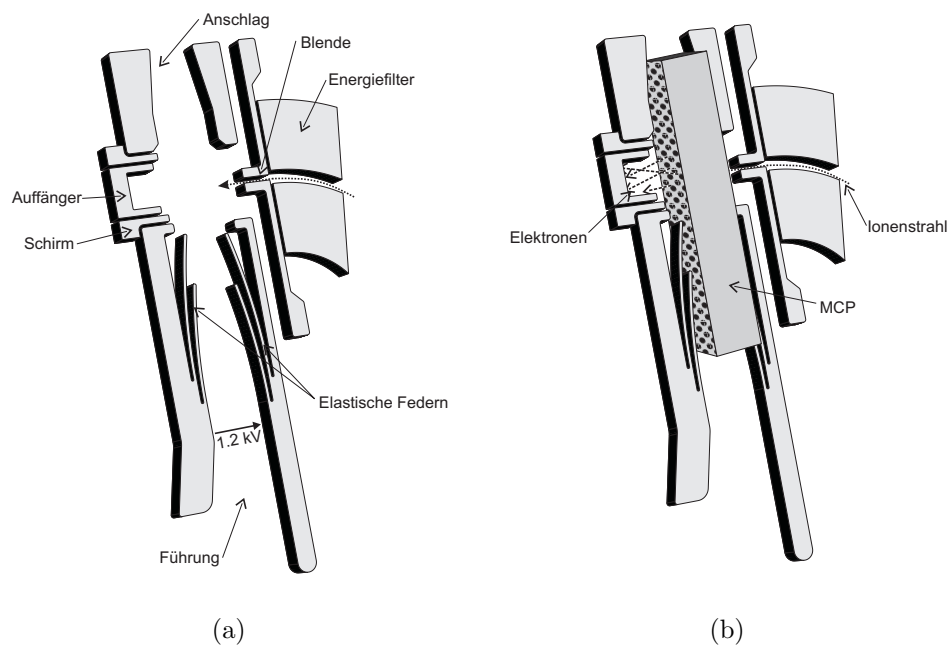


Abb. 3.17: Strukturen zur Justage und Kontaktierung der MCP; (a) zeigt die Struktur ohne MCP, in (b) ist eine MCP eingefügt.

### 3.2.1 Planarer Aufbau

Die Grundlagen der Prozesstechnik in der Mikroelektronik bzw. Mikrosystemtechnik wurden mit der Entwicklung des Mikrocontrollers vorangetrieben, so dass der Entwickler heute auf einen großen Vorrat an beherrschten Technologien in Silizium zurückgreifen kann [21]. Die elektrischen Eigenschaften des Siliziums machen es zusammen mit der beherrschbaren Technologie zum Basismaterial der Mikroelektronik. Zudem weist das Oxid des halbleitenden Siliziums eine hohe chemische Stabilität und eine hohe elektrische Durchbruchfeldstärke auf, wodurch es sich als Dielektrikum eignet.

In der Mikrosystemtechnik sind es neben den elektrischen auch die mechanischen Eigenschaften, die Silizium zu einem einzigartigen Werkstoff machen: Elastizitätsmodul, hohe Zugfestigkeit und Härte erlauben den Aufbau formstabiler, sowie elastischer Strukturen wie Federn und Membranen, wenn diese ausreichend dünn strukturiert sind.

Das miniaturisierte Massenspektrometer besteht aus drei Ebenen. Die mittlere Ebene besteht aus freigeätzten Siliziumstrukturen, die die Flugbahn der Ionen bzw. Elektronen durch angelegte Potenziale steuern. Ober- und unterhalb dieser funktionalen Ebene befinden sich Glassubstrate als Träger der freistehenden Siliziumstrukturen. Als Glas wird - wie in der Mikrosystemtechnik üblich - Borosilikatglas verwendet, das mit dem Silizium unter erhöhter Temperatur eine irreversible Verbindung eingeht (anodisches Bonden). Eine solche Verbindung kann zuverlässig hergestellt werden, da das Borosilikatglas im Wärmeausdehnungskoeffizient an das Silizium angepasst ist.

Abbildung 3.18 zeigt eine Variante der in Kapitel 3.1 dargestellten Komponenten aus Silizium zusammen auf dem beschriebenen Träger. Zusätzlich zu sehen sind die metallischen Leiterbahnen, die jede einzelne Elektrode oder Gruppen von Elektroden mit einem Bondpad verbinden. Dieses Pad kann nach Fertigstellung des Systems über Drahtbondverbindungen kontaktiert werden. Um die Ionenflugbahn nahezu symmetrisch aufzubauen, wird das System mit einem Deckel, der ebenfalls aus Borosilikatglas besteht und mit Leiterbahnen versehen ist, abgedeckt. Der Deckel ist kleiner dimensioniert als der untere Träger, damit die Bondpads von oben erreichbar sind (siehe Abbildung 3.18 (a)). Das

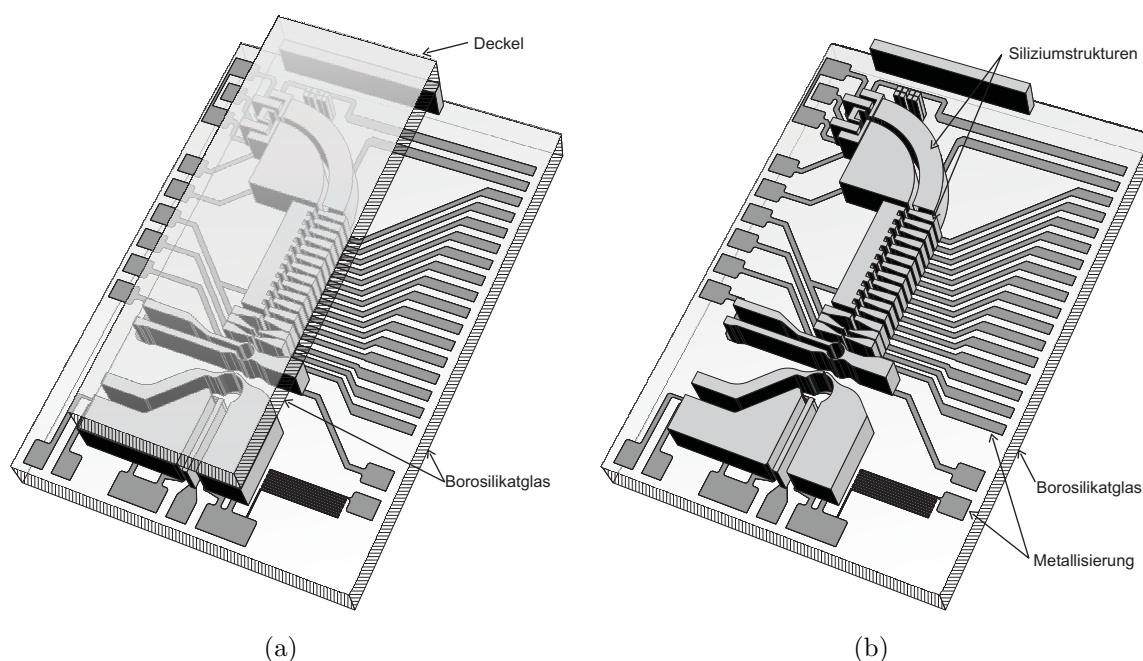


Abb. 3.18: Darstellung der Silizium-Strukturen mit Metallisierung und Träger aus Borosilikatglas: (a) mit Deckel (b) ohne Deckel.

gesamte System befindet sich zum Betrieb in einer Vakuumkammer, so dass die Bereiche zwischen den Strukturen über die offenen Seiten abgepumpt werden. Der schmale Deckel trägt außerdem dazu bei, die Wege der Moleküle, die das System verlassen sollen, kurz zu halten, um den Gasdruck innerhalb des Systems weiter zu verringern (siehe Kapitel 3.2.2.1).

### 3.2.2 Komponentenzusammenführung

Die zuvor beschriebenen Komponenten sind in verschiedenen Variationen gemäß Tabelle 3.1 zusammengestellt. System V006 ist mit einem Flugzeitanalysator ausgestattet, alle übrigen Systeme mit einem SIS-Massenanalysator unterschiedlicher Länge. Die Zahl SIS 12 in Tabelle 3.1 gibt die Anzahl der Elektroden im Massenspektrometer an. Die Elektrodenbreiten und -abstände stimmen bei allen Varianten überein und sind zusammen mit der gesamten Auslegung des Massenspektrometers in Kapitel 5 näher beschrieben. Die Chipfläche aller Varianten

beträgt  $7 \times 10 \text{ mm}^2$ . Die Länge des Ionenpfades, d.h. die Länge die ein Ion von der Entstehung bis zum Detektor zurücklegen muss, variiert je nach Separatorlänge und Anordnung der Energiefilter.

Bezeichnung	Massenanalysator	Energiefilter	Detektor
V006	TOF	1 x	Faraday
V009 A	SIS 8	1 x	Faraday
V009 C	SIS 8	1 x	MCP
V009 2	SIS 16	1 x	Faraday
V010 C	SIS 12	1 x	MCP
V010 2E	SIS 12	2 x	MCP

Tabelle 3.1: Varianten

Abbildung 3.19 zeigt schematisch den Aufbau der Strukturen des gesamten Massenspektrometers. Jede der aufgebauten Varianten verfügt über einen Energiefilter, der aus den in Kapitel 3.1.5 beschriebenen Gründen zwischen Detektor und Massenanalysator angeordnet ist. Ein Vorfilter, angeordnet zwischen Ionenoptik und Massenanalysator, wie in Abbildung 3.19 zu sehen, selektiert den Ionenstrahl schon vor dem Massenanalysator und filtert diejenigen Ionen aus, die durch die breite Energieverteilung nicht die geforderte Ionenenergie aufweisen. Die Folge ist ein reduzierter Raumladungseffekt, wodurch eine verbesserte Auflösung zu erwarten ist [53].

### 3.2.2.1 Probeneinlass und Druckbilanz

Sowohl der Probeneinlass als auch die Argon-Zuführung für den Betrieb der Plasmaelektronenquelle erfolgt über Kapillaren, die in die Kapillaraufnahme (siehe Abbildung 3.19) geführt sind. Über eine Klebeverbindung werden diese in der Kapillaraufnahme fixiert und abgedichtet. Die Kapillaren und die Blendenöffnungen der Kammer sind so dimensioniert, dass der jeweilige Kammerdruck der Plasma- und Ionisationskammer nur vom Vordruck am Eingang der Kapillare abhängt. Wird das System demnach mit konstantem Kapillarvordruck betrieben, was für die meisten Anwendungen ausreichend ist, so werden im Gaseinlass keine weiteren Ventile benötigt.

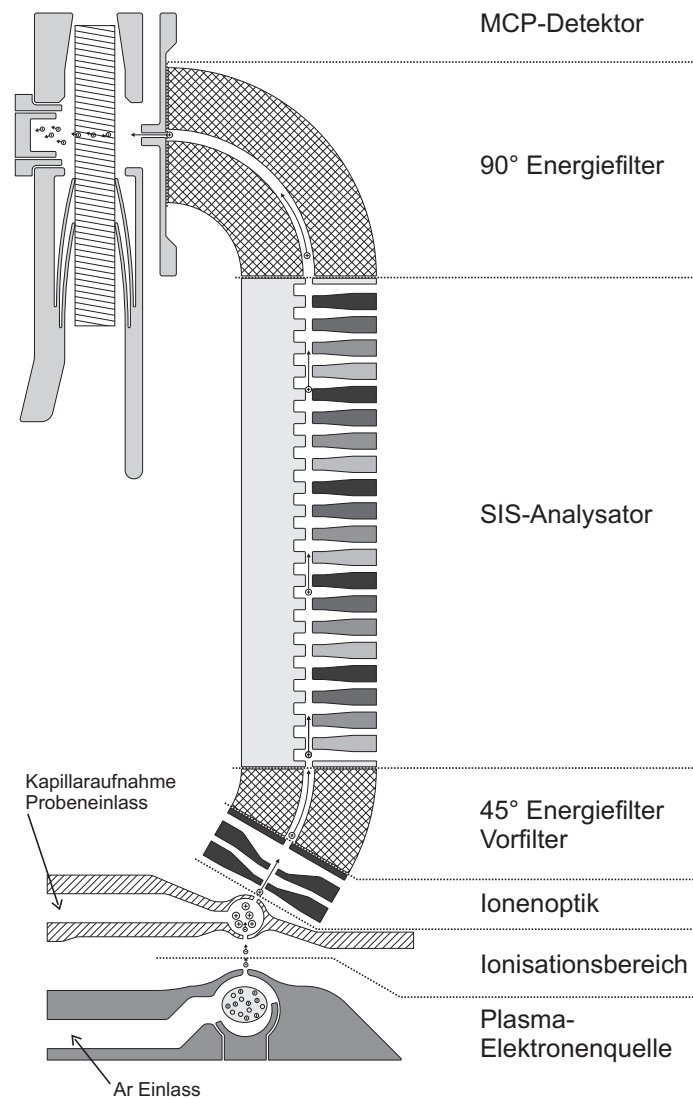


Abb. 3.19: PIMMS-Strukturen mit SIS-Separator, MCP-Detektor und zwei Energiefiltern (V010 2E).

Für die Berechnungen werden die Gesetze der Gasdynamik herangezogen, die die Zusammenhänge zwischen Druck, Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit eines strömenden und komprimierbaren Gases durch ein Strömungsfeld beschreiben. Die Knudsenzahl  $Kn$ , eine Kennzahl zur Beschreibung der Verhältnisse in der Strömungsmechanik, gibt Auskunft darüber, ob die Gesetze der Gasdynamik für  $Kn < 0,001$  Anwendung finden oder ob für  $Kn > 0,5$  eine freie Molekularströmung angesetzt werden muss [54]. Die Knudsenzahl berechnet sich aus der freien Weglänge des Gases  $\lambda$  und der kritischen Strukturgröße  $d$ , z.B. dem kleinsten Blenden- oder Kapillarrinnendurchmesser. Es gilt:

$$Kn = \frac{\lambda}{d} \quad (3.33)$$

Die freie Weglänge eines Gasmoleküls zwischen zwei Stößen berechnet sich durch nachfolgende Gleichung aus dem Gasdruck  $p$ , der Temperatur  $T$ , dem Stoßradius der Moleküle  $R_{Stoß}$  und der Boltzmann-Konstante  $k$ .

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi p R_{Stoß}^2} \quad (3.34)$$

In Tabelle 3.2 sind für wichtige Gase die Stoßquerschnitte gleichartiger Moleküle untereinander zur Berechnung der mittleren freien Weglänge angegeben.

Gas	$R_{Stoß}$ [ $10^{-10}$ m]	$\bar{c}$ [ $\frac{m}{s}$ ]
$H_2$	2,72	1693
$N_2$	3,78	454
$O_2$	3,62	425
$He$	2,18	1201
$Ar$	3,66	380
$CO_2$	4,62	362

Tabelle 3.2: Stoßradien  $R_{Stoß}$  und mittlere Geschwindigkeit der Moleküle  $\bar{c}$  einiger Gase bei  $T = 273,15$  K [54]

Im Folgenden werden die Berechnungen und Zusammenhänge zwischen Kammerdruck der Ionisations- sowie der Plasmakammer an dem in Abbildung 3.20 dargestellten Modell durchgeführt. Die Ionisations-

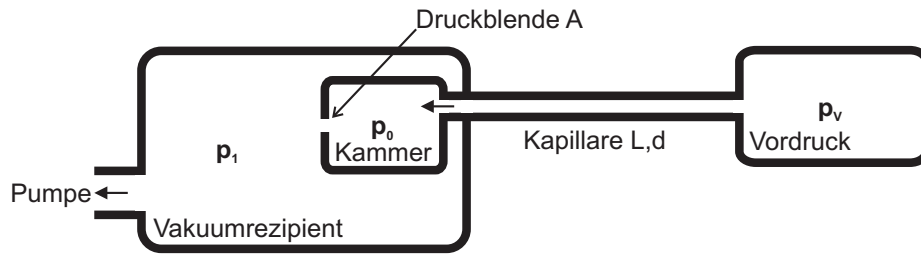


Abb. 3.20: Modell der Fluss- / Druckberechnungen

bzw. Plasmakammer befindet sich in dem Vakuumrezipienten mit dem Druck  $p_1$ . Die Extraktionsöffnung der Ionen bzw. Elektronen dient als Druckblende zwischen dem Vakuumrezipient und der Kammer mit dem Druck  $p_0$ . Die Blenden sind im PIMMS als Schlitzblenden ausgeführt, in den Berechnungen werden diese jedoch durch kreisförmige Blenden gleicher Fläche  $A$  angenähert.

Die freie Weglänge von Argon in der Plasma- und Ionisationskammer beträgt für den Druck  $p_0 < 200$  Pa nach Gleichung 3.34  $\lambda > 30 \mu\text{m}$ . Wird für  $d$  eine Blendenöffnung von  $40 \mu\text{m}$  angesetzt, so gilt für die Knudsen-Zahl stets  $Kn > 0,5$ . Für die Berechnung des Gasflusses durch die Blendenöffnung kann daher das Modell für molekulare Strömung angewendet werden. Es gilt für den Gasfluss  $q_{pV}$  durch die Blendenöffnung in Abhängigkeit vom Ionisations- bzw. Plasmakammerdruck  $p_0$  [54].

$$q_{pV}^{Blende} = A \sqrt{\frac{kT}{2\pi M}} (p_0 - p_1) \quad (3.35)$$

Für  $p_1 \ll p_0$  gilt folgende Vereinfachung:

$$q_{pV}^{Blende} = A \sqrt{\frac{kT}{2\pi M}} p_0 \quad (3.36)$$

Es ist  $A$  die Fläche der Blendenöffnung und  $M$  die molare Masse des Gases.

Die Kapillare zur Zuführung des Probengases bzw. des Argons für die Plasmakammer ist so dimensioniert, dass sie bei wesentlich höherem Druck betrieben wird. Es gilt daher näherungsweise das Modell der gasdynamischen Strömung eines kompressiblen Gases. Für den Vordruck auf die Kapillare von  $P_V > 1 \cdot 10^4$  Pa beträgt die freie Weglänge stets

$\lambda = 633 \text{ nm}$ . Die Bedingung  $Kn < 0,001$  für die Gültigkeit des gasdynamischen Modells ist somit für alle einsetzbaren Kapillardurchmesser gegeben. Mit abnehmendem Druck in der Kapillare erreichen die Gasmoleküle Schallgeschwindigkeit, der Fluss durch die Kapillare erreicht sein Maximum und steigt auch bei einem weiteren Druckabfall nicht mehr an. Durch diese so genannte Verblockung ist der Fluss  $q_{pV}^{Kap}$  durch die Kapillare unabhängig vom Druck  $p_0$ . Für eine Kapillare mit dem Innendurchmesser  $d_{id}$  gilt:

$$q_{pV}^{Kap} = \frac{\pi}{4} r_{id}^2 p_v \left( \frac{2}{\kappa + 1} \right)^{\frac{1}{\kappa-1}} \sqrt{\frac{2\kappa}{\kappa + 1} \frac{RT}{M}} \quad (3.37)$$

Es ist  $\kappa = \frac{C_p}{C_v}$  das Verhältnis der spezifischen Wärmekapazitäten des Gases.

Im Gleichgewicht gilt  $q_{pV}^{Kap} = q_{pV}^{Blende}$ . Es kann somit für die angegebenen Geometrien der nötige Vordruck  $p_v$  auf die Kapillare bestimmt werden, um den gewünschten Druck in Plasma- bzw. Ionisationskammer zu erhalten. In Kapitel 6.1.3 wird die Dimensionierung der Kapillaren mittels der hier gezeigten Gleichungen für verschiedene Anwendungen durchgeführt.

### 3.2.2.2 Vakuum als Isolierung

Eine weitere Einschränkung bei der Dimensionierung des PIMMS sind die einzuhaltenen Minimal- und Maximalabstände zwischen den Elektroden, um elektrische Durchschläge zu verhindern.

In einem Bereich hoher elektrischer Feldstärke kommt es unter bestimmten Bedingungen zur Zündung einer Gasentladung. In Kathodennähe werden zunächst Gasmoleküle ionisiert. Die Elektronen werden durch das elektrische Feld auf die Anode beschleunigt und führen zur Ionisierung weiterer Moleküle. Die Anzahl an Elektronen  $N$  nimmt nach dem Gesetz von Townsend auf dem Weg  $d$  zur Anode exponentiell zu:

$$N = \exp \left( \int_0^d \alpha \, dx \right) - 1 \quad (3.38)$$

In der Gleichung ist  $\alpha$  der Townsendsche Ionisierungskoeffizient.

Dieser erste Prozess führt zu einer lawinenartigen Zunahme der Ladungsträgeranzahl zwischen Kathode und Anode. Hinzu kommt ein weiterer elektronenauslösender Prozess. Entstehende Ionen werden auf die Kathode beschleunigt und lösen dort Sekundärelektronen aus, die ihrerseits neue Lawinen erzeugen. Die Gasentladung bleibt stabil bis Druck oder Spannung soweit absinken, dass es zu keiner weiteren Ladungsträgererzeugung kommt [55].

Die Zündbedingungen für eine Gasentladung sind in dem Paschen-Gesetz zusammengefasst. Abbildung 3.21 zeigt die Zündspannung  $U_z$  in Abhängigkeit von dem Produkt aus dem Abstand  $d$  und dem Druck  $p$  für einige relevante Gase. Für kleiner werdende Abstände nimmt die Feldstärke zu, bis die Zündspannung ein Minimum erreicht. Wird an diesem Minimum der Druck oder der Abstand weiter verringert, nimmt die Zündspannung erneut zu. In dem Bereich links des Minimums der Durchbruchspannung ist die mittlere freie Weglänge der Moleküle im Bereich des Abstandes zwischen den Elektroden. Folglich finden nicht genügend Stöße der Moleküle untereinander statt, so dass es zu keiner stabilen Gasentladung kommt. Abhängig von der Austrittsenergie der Elektronen aus der jeweiligen Oberfläche kann es zu einem Stromfluss zwischen den Elektroden kommen, ohne dass der oben beschriebene Lawineneffekt ausgelöst wird. Dieser Stromfluss kann im Allgemeinen vernachlässigt werden. Lediglich bei dem Design der Detektorleitungen und der Auffängerelektrode muss er Berücksichtigung finden, um keinen druckabhängigen Fehlerstrom zu erzeugen. Der Auffänger ist daher durch die umliegenden Elektroden, die auf Detektorpotenzial liegen, geschützt. Auftretende Ströme fließen so über den umgebenden Schirm ab, ohne ein Signal am Detektor zu verursachen.

Abstände und Druck im PIMMS sind so dimensioniert, dass das System stets bei niedrigen Produkten von  $p \cdot d$  betrieben wird, so dass sich das Minimum der Zündspannung für alle Gase gemäß Abbildung 3.21 stets rechts befindet. Der Verlauf der Zündspannung kann in diesem Bereich durch folgende Gleichung mit den gasabhängigen Koeffizienten  $a$ ,  $b$  angenähert werden:

$$U_z = a - b \ln(P d) \quad (3.39)$$

Auch im Ultrahochvakuum, in dem die freie Weglänge wesentlich

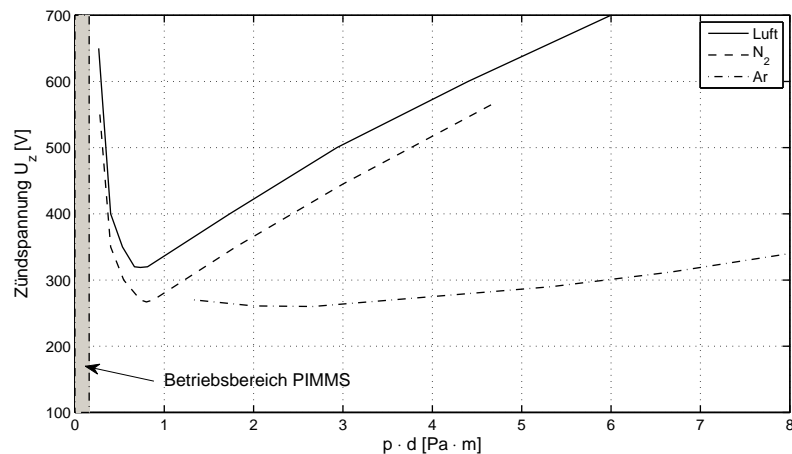


Abb. 3.21: Zündspannung im homogenen elektrischen Feld [55]

größer ist als die Abstände zwischen den Elektroden, sind Durchbruchphänomene zu beobachten. Grund hierfür ist eine lokale Erwärmung der Anode durch die emittierten Elektronen der Kathode. Das Material an der Oberfläche verdampft, und es entsteht eine leitfähige Verbindung zwischen den Elektroden. Dieser Effekt tritt jedoch nur bei sehr hohen Feldstärken und geringen Abständen auf, die im PIMMS nicht erreicht werden.

Es können somit geringe Abstände der Elektroden realisiert werden ( $\approx 20\mu\text{m}$ ), ohne dass es zu spontanen Gasentladungen kommt. Große freie Flächen zwischen zwei Elektroden mit hoher Potenzialdifferenz sind jedoch zu vermeiden und durch zusätzliche Siliziumstrukturen zu schirmen, damit das Zünden von Gasentladungen unterdrückt wird.

### 3.2.2.3 Miniaturisierung der Vakuumtechnik

Durch die Verwendung spezieller vakuumdichter Gehäuse, deren Größe auf die Chipfläche reduziert werden, kann der Aufbau erheblich verkleinert werden. Eine Systemplatine fällt weg, da der PIMMS-Chip mittels Drahtbondtechnik direkt mit den Anschlussbeinen des Gehäuses verbunden wird. Auch denkbar ist eine hermetische Kapselung des inneren Bereiches des PIMMS-Chips, z.B. durch einen Siliziumrahmen, der um

die Strukturen auf dem Chip herum gelegt wird.

Die Realisierung einer Vakuumpumpe in Mikrosystemtechnik, mit der der geforderte Druck erreicht werden kann, ist eine zukünftige Herausforderung. Eine solche Pumpe muss, um den Enddruck zu erreichen, frei von Totvolumina sein und sollte auf bewegliche Teile verzichten, da eine vakuumdichte, abrieb- und spielfreie Lagerung solcher Elemente in Mikrosystemtechnik noch nicht realisierbar ist. In der Literatur [56, 57] wird eine Treibmittelpumpe in Mikrosystemtechnik in einer zum PIMMS kompatiblen Technologie vorgestellt. Ein Treibmittel wird durch einen elektrisch betriebenen Heizer erhitzt und unter großem Druck durch Düsen auf Überschallgeschwindigkeit beschleunigt, um dann gerichtet in einen Kondensationsbereich, in dem das Treibmittel kondensiert und auf diese Weise wieder im geschlossenen Kreislauf dem Heizer zugeführt werden kann, entspannt. Gasmoleküle im Eingangsbereich der Pumpe werden durch den Impulstransfer des Treibmittels auf die Gasmoleküle zum Ausgang der Pumpe beschleunigt. Es ist möglich, die Pumpe auf Grund ihrer kleinen Abmessungen und der dadurch tolerablen freien Weglänge der Moleküle, bei Atmosphärendruck zu betreiben, so dass idealerweise keine weitere Vorpumpe benötigt wird.



# Kapitel 4

## SEV-Detektoren

Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) eignen sich besonders, um kleine Dosen einer Strahlung zu verstärken. Einsatz finden SEV z.B. in optischen Detektoren, bei denen es mit Hilfe dieser Technologie möglich ist, einzelne Photonen zu detektieren, aber auch bei der Detektion von Teilchenstrahlung. In einem Massenspektrometer kann die Nachweisgrenze durch den Einsatz von Sekundärelektronenvervielfachern um mehr als fünf Größenordnungen gegenüber dem Einsatz von einfachen Faradayauffängern herabgesenkt werden [58].

In diesem Kapitel werden die Möglichkeiten und Grenzen beschrieben, Sekundärelektronenvervielfacher so zu verkleinern, dass sie im PIMMS eingesetzt werden können.

### 4.1 Theorie der Sekundärelektronenemission

Ein Sekundärelektronenvervielfacher arbeitet nach folgendem physikalischem Prinzip: Ein Primärteilchen trifft auf eine Oberfläche, wo die kinetische Energie von der Oberfläche absorbiert wird. Ist die Energie groß genug, werden ein oder mehrere Sekundärelektronen ausgelöst, die die Oberfläche verlassen und an einer anderen Stelle wiederum mehrere Sekundärelektronen auslösen können. Ein SEV ist durch die Kaskadierung mehrerer elektronenauslösender Oberflächen, den so genannten

Dynoden, so aufgebaut, dass die Elektronen zwischen den Stößen Energie aufnehmen können. Der Prozess der Emission von Sekundärelektronen kann beschrieben werden durch drei Vorgänge. Das Anregen von Sekundärelektronen durch einen Primärstrahl, den Transport der freien Elektronen an die Oberfläche und schließlich das Austreten der Elektronen aus der Oberfläche. Die austretenden Elektronen haben dabei eine Energie von 0-20 eV. Es können auch reflektierte bzw. gestreute Primärteilchen beobachtet werden, die mit geringen bis gar keinen Energieeinbußen direkt von der Oberfläche emittiert werden. Im Gegensatz zu den Sekundärelektronen weisen diese Teilchen jedoch eine Energie  $> 20$  eV bis hin zur Energie des Primärstrahls auf [59, 60].

#### 4.1.1 Aktivierung von Sekundärelektronen und Transport zur Oberfläche

Ein Primärteilchen, das mit einer hohen Energie auf eine Oberfläche geschossen wird, dringt in diese ein. Nach Abschätzungen [60] löst ein Elektron mit einer Energie von 100 eV etwa ein Sekundärelektron je Nanometer Eindringtiefe aus. Von der Eintrittsstelle breitet sich das Primärteilchen, abgelenkt durch Stöße, birnenförmig aus. Die ausgelösten Elektronen bewegen sich dagegen ungerichtet im Material und werden abhängig von ihrer freien Weglänge im Material gestreut, so dass nur einige ausgelöste Elektronen die Oberfläche erreichen können (siehe Abbildung 4.1).

#### 4.1.2 Überwinden der Energiebarriere

Beim Austritt eines Elektrons aus einer Oberfläche eines Feststoffes muss eine Energiebarriere überwunden werden. Diese Barriere ist für die Energieverteilung der vom Feststoff emittierten Sekundärelektronen verantwortlich und bestimmt damit in hohem Maße die Elektronenflugbahn in einem Sekundärelektronenvervielfacher. Insbesondere in Kanalvervielfachern, in denen die Feldlinien in axialer Richtung verlaufen, die Elektronen also keine Beschleunigung in radialer Richtung erfahren, bestimmt lediglich die Energie des austretenden Elektrons, in welcher Zeit

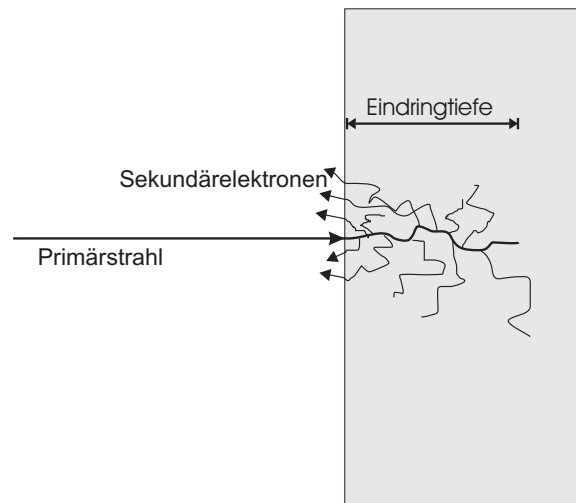


Abb. 4.1: Auslösen von Sekundärelektronen: Eindringen des Primärteilchens in die Oberfläche. In dem Material löst das Primärteilchen Sekundärelektronen aus, von denen einige durch Stöße gestreut die Oberfläche verlassen.

ein Elektron die gegenüberliegende Seitenwand trifft [61]. Die angelegte Spannung bestimmt über den Ort der Kollision in axialer Richtung (siehe Kapitel 4.2.1).

Abbildung 4.2 zeigt schematisch in allgemeiner Form die Energiebarriere am Übergang vom Festkörper in das Vakuum. Ein Elektron, welches vom Festkörper ins Vakuum übergeht, benötigt für den Austritt aus dem Festkörper mindestens die Energie  $E_a = W_{vac} - W_L$ . Das Niveau  $W_L$  beschreibt die Lage der Leitungsbandunterkante des Festkörpers und  $W_{vac}$  das Vakuumniveau. Abhängig von der Länge  $L$  der Barriere kann diese für Elektronen transparent sein, da bei dünnen Barrieren die Tunnelwahrscheinlichkeit genügend groß ist. Messungen der Energieverteilungen von Sekundärelektronen verschiedener Materialien lassen sich mit dem beschriebenen Modell der Energiebarriere an der Oberfläche erklären. In Referenz [62] wird dieses am Beispiel der halbleitenden Materialien dargestellt. Der Übergang kann über die Barriere durch Aufbringen der Energie  $E_B = W_B - W_L$  ( $W_B$  ist die Lage der Oberkante der Barriere) oder durch Tunneln durch die Barriere [63] erfolgen.

In dem vorgestellten Model wird eine Eckhart-Barriere zur mathe-

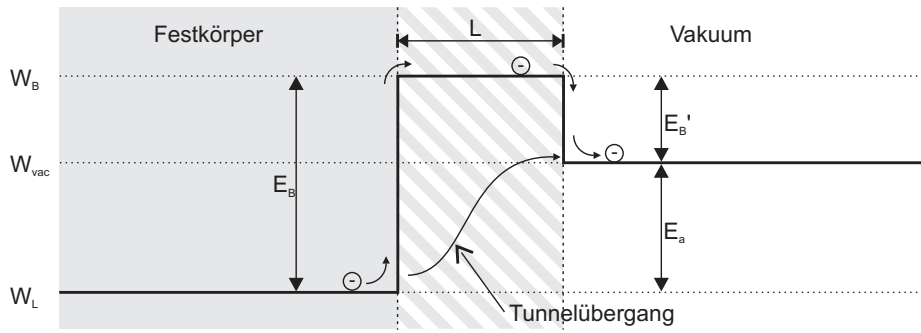


Abb. 4.2: Energiebarriere zwischen Festkörper und Vakuum.

matischen Modellierung des Bandverlaufs  $W(z)$  an der Oberfläche verwendet:

Mit:

$$\xi = -e^{\frac{2\pi z}{L}} \quad (4.1)$$

ergibt sich für den Bandverlauf in Abhängigkeit von der Entfernung zur Oberfläche  $z$  Folgendes:

$$W(z) = - \left( \frac{E_a \xi}{1 - \xi} \right) - \left( \frac{B \xi}{(1 - \xi)^2} \right) \quad (4.2)$$

Die Höhe der Barriere  $E_B$  berechnet sich aus der Austrittsarbeit  $E_a$  und der materialspezifischen Konstante  $B$ .

$$E_B = \frac{(E_a + B)^2}{4B} \quad (4.3)$$

Abbildung 4.3 zeigt die nach Gleichung 4.2 berechnete Barriere für bleihaltiges Glas, das üblicherweise zur Herstellung von Micro-Channel-Plates verwendet wird. Tabelle 4.1 stellt die zur Berechnung verwendeten Materialdaten zusammen.

Über die Form des Bandverlaufs kann die Energieverteilung  $J(E)$  der aus dem Feststoff austretenden Sekundärelektronen berechnet werden:

$$J(E) = \left( C_1 e^{-\frac{E}{\epsilon}} + C_2 e^{-\frac{E}{2\epsilon}} \right) \frac{E}{\sqrt{E + W}} \quad (4.4)$$

Abbildung 4.3 (b) stellt die berechnete Energieverteilung für bleihaltiges Glas graphisch dar. Die Übereinstimmung mit den durchgeführten

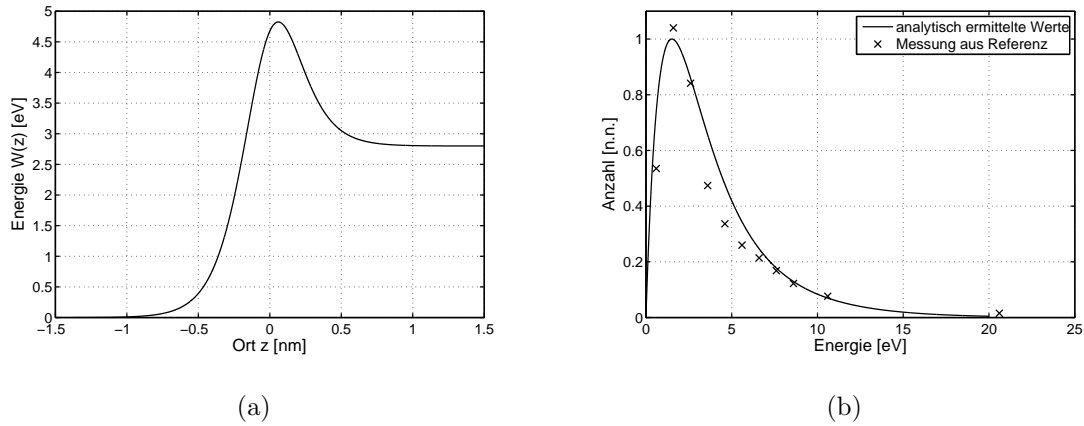


Abb. 4.3: (a) Eckart-Barriere für bleihaltiges Glas (b) Energieverteilung der aus dem Feststoff austretenden Sekundärelektronen. Messungen [64] bestätigen die nach Gleichung 4.4 berechnete Energieverteilung.

Bezeichnung	Variable	Wert
Austrittsarbeit	$E_a$	2,6 eV
Barrierrhöhe	$E_B$	4,82 eV
Barrierrlänge	$L$	0,85 nm
Aktivierungsenergie je Elektron	$\epsilon$	1,6 eV
materialspez. Konst.	$B$	13.1 eV
materialspez. Konst.	$C_1$	$119,7 \frac{1}{\sqrt{\text{eV}}}$
materialspez. Konst.	$C_2$	$25,95 \frac{1}{\sqrt{\text{eV}}}$

Tabelle 4.1: Daten zur Berechnung der Eckard-Barriere und der Energieverteilung für bleihaltiges Glas [62].

Messungen zeigt, dass das beschriebene Modell der Energiebarriere für weitere Berechnungen herangezogen werden kann. Das Maximum der Energieverteilung liegt in diesem Beispiel bei  $\hat{E} = 1,9 \text{ eV}$ , was mit der Barrierrhöhe im Vakuum  $E'_B$  korreliert. Die mittlere Sekundärelektronenenergie beträgt  $\bar{E} = 3,9 \text{ eV}$ .

Die Energiebarriere ist besonders in bleihaltigem Glas, wie es in Kanalervielfachern und MCPs eingesetzt wird, ausgeprägt. Durch das Reduzieren von Bleioxid mit Wasserstoff unter erhöhter Temperatur entsteht auf der Oberfläche des Bleiglasses eine halbleitende Schicht mit

einer Dicke von 0,1-10  $\mu\text{m}$ . Über Temperatur und Dauer dieses Prozesses wird der Widerstand des Glases eingestellt. Für die ausgeprägte Energiebarriere bei den so behandelten Gläsern ist eine bei der Reduktion mit Wasserstoff entstehende 20-50 nm dicke siliziumreiche Schicht verantwortlich [65].

## 4.2 MCP-Detektor

In Kapitel 2.2.2.4 wurde das Funktionsprinzip einer Mikro-Channel-Plate (MCP) bereits erläutert. Aufbauend auf dieser Theorie zur Sekundärelektronenauslösung in Kapitel 4.1 werden im folgenden Teil einige Aspekte behandelt, die für den Betrieb einer MCP im Allgemeinen von Bedeutung sind und im Speziellen für den Einsatz einer MCP im PIMMS.

Für die Messungen standen drei verschiedene Typen<sup>1</sup> von MCPs mit unterschiedlichem Serienwiderstand zur Verfügung. Der Widerstand wurde durch die Reduktion von Bleioxid in dem verwendeten Glas unter einer Wasserstoffatmosphäre mit erhöhter Temperatur eingestellt. Das verwendete Material stammt aus Standardscheiben und wurde entsprechend den Anforderungen des PIMMS zugeschnitten. In Tabelle 4.2 sind die technischen Daten zusammengestellt.

Die in Kapitel 3.1.6.3 beschriebene Schlitzaufnahme nimmt die 2 mm x 0,6 mm große MCP auf und gewährleistet eine ausreichende mechanische Stabilität. Die elektrische Kontaktierung der MCP von der Oberfläche her wird wie beschrieben durch die Federstruktur erreicht.

### 4.2.1 Gesamtverstärkung einer MCP

$$\gamma_{MCP} = \frac{I_e}{I_i} \quad (4.5)$$

---

<sup>1</sup>G10-2x0.6/ST/6, G12-2x0.6/ST/13 und G10-2x0.6/ST/13 der Firma Photonis

<sup>2</sup>aus Messung im PIMMS

Eigenschaft	G10- 2x0.6/ST/6	G12- 2x0.6/ST/13	G10- 2x0.6/ST/13
<b>Dimension</b>			
Länge $l$	2 mm		
Höhe $h$	0,6 mm		
Dicke $D$	430 $\mu\text{m}$	500 $\mu\text{m}$	550 $\mu\text{m}$
<b>Kanal</b>			
Durchmesser $d$	10 $\mu\text{m}$	12,5 $\mu\text{m}$	10 $\mu\text{m}$
Winkel $\phi$	12°	13°	13°
Aspektverhältnis $\kappa$	43	40	55
<b>Elektrisch</b>			
Widerstand $R_{MCP}$	20 – 80 G $\Omega$	0,6 – 1,1 G $\Omega$	0,35 – 1,15 G $\Omega$
bei 1 kV, 30°C <sup>2</sup>	13 G $\Omega$	-	-
Betr. Spannung	1.200 V		
<b>Sonstige</b>			
Offene Fläche	60 %		
Betr. Temp.	55°C		
Verstärkung	min. 1.000 bei 1 kV		

Tabelle 4.2: Technische Daten der eingesetzten MCPs (Herstellerangaben)

Die Gesamtverstärkung einer MCP ist nach Gleichung 4.5 definiert als Quotient aus dem Ionenstrom  $I_i$ , der in die MCP hineinfließt, und dem Elektronenstrom  $I_e$ , der aus der MCP herauskommenden Elektronen. Unter Beachtung der technischen Stromrichtung und der positiven Ladung der Ionen im PIMMS, sowie der negativen Ladung der Elektronen fließen beide Ströme formal in die MCP hinein.

Um die Gesamtverstärkung einer MCP zu bestimmen, ist zunächst eine genaue Analyse der Elektronentrajektorie durchzuführen, denn die Anzahl von Verstärkerstufen ist nicht wie bei einem Sekundärelektronenvervielfacher mit diskreten Dynoden konstant, sondern abhängig von der Versorgungsspannung der MCP. Zur genaueren Analyse wird in einem Kanal der MCP die Flugbahn eines ausgelösten Elektrons betrachtet. Abbildung 4.4 zeigt im Querschnitt einen Kanal der Länge  $D$  und des Durchmessers  $d$  mit angelegter Versorgungsspannung  $U$  längs des Kanals. Es fließt ein Querstrom  $I_q$  durch die Seitenwand eines Ka-

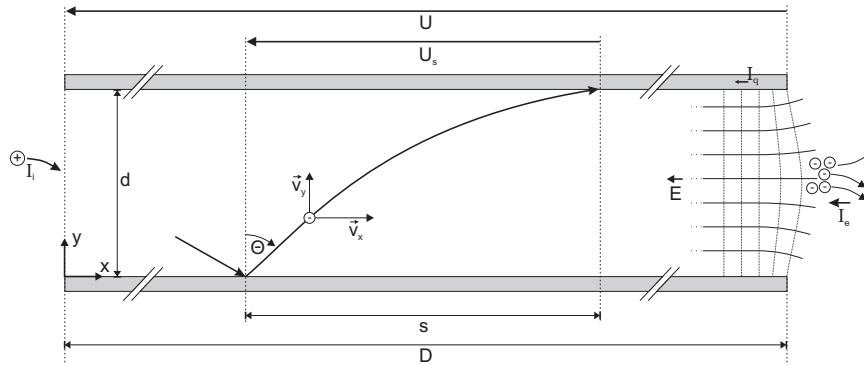


Abb. 4.4: Darstellung der Elektronenflugbahn in einem Kanal der MCP. Die Spannung  $U$  bezeichnet die Gesamtspannung;  $U_s$  den Spannungsabfall einer Verstärkerstufe.

nals. Im Kanal bildet sich ein homogenes elektrisches Feld in axialer Richtung aus [66]. Zunächst werden Raumladungseffekte und eine Oberflächenaufladungen vernachlässigt; das Elektron wird nur in axialer Richtung durch das elektrische Feld gleichmäßig beschleunigt. Ein Elektron, welches von der Oberfläche emittiert wird, tritt mit einer mittleren Startenergie  $\bar{E}$  unter dem Winkel  $\Theta$  aus der Oberfläche aus und hat die mittlere Startgeschwindigkeit  $\bar{v}_0$ . Die  $y$ -Komponente  $\bar{v}_y$  der Startgeschwindigkeit ist für eine nicht beschleunigte Bewegung des Elektrons in  $y$ -Richtung verantwortlich.

In Kapitel 4.1.2 wurde die mittlere Austrittsenergie  $\bar{E}$  der Sekundärelektronen aus bleihaltigem Glas berechnet. Ein Elektron der Masse  $m_e$  hat danach eine mittlere Startgeschwindigkeit  $\bar{v}_0$  beim Verlassen der Oberfläche:

$$\bar{v}_0 = \sqrt{\frac{2\bar{E}}{m_e}} \quad (4.6)$$

Betrachtet man eine gleichmäßige Winkelverteilung der austretenden Elektronen im Bereich von  $-90^\circ \leq \Theta \leq +90^\circ$ , so leistet die Startgeschwindigkeit im Mittel keinen Anteil in  $x$ -Richtung. Es ist:

$$\bar{v}_x = 0 \quad (4.7)$$

Für den  $y$ -Anteil der Geschwindigkeit ergibt sich bei entsprechender

Winkelverteilung mit  $c \approx \frac{1}{\sqrt{2}}$ :

$$\bar{v}_y = c \sqrt{\frac{2 \bar{E}}{m_e}} \quad (4.8)$$

Um die Strecke  $d$  bis zur gegenüberliegenden Wand zurückzulegen, benötigt das Elektron die mittlere Zeit  $\tau$ :

$$\tau = \frac{d}{c} \sqrt{\frac{m_e}{2 \bar{E}}} \quad (4.9)$$

Während dieser Zeit wird das Elektron gleichförmig in x-Richtung beschleunigt und legt abhängig von der elektrischen Feldstärke  $\vec{E}$  den mittleren Weg  $\bar{s}$  in x-Richtung zurück. Das Feld, welches auf das Elektron mit der Ladung  $q$  wirkt, ist homogen über der gesamten Länge  $D$  des Kanals, daher gilt mit  $\vec{E} = \frac{U}{D}$ :

$$\bar{s} = \vec{E} \frac{q \tau^2}{2 m_e} = \frac{U}{D} \frac{q \tau^2}{2 m_e} \quad (4.10)$$

Mit Gleichung 4.9 ist:

$$\bar{s} = \frac{U}{D} \frac{q d^2}{4 c^2 \bar{E}} \quad (4.11)$$

Ein Kanal der MCP mit dem Aspektverhältnis  $\kappa = \frac{D}{d}$  kann dargestellt werden als ein Sekundärelektronenvervielfacher mit einer spannungsabhängigen Anzahl von Dynoden  $n(U)$ :

$$n = \frac{L}{\bar{s}} = \frac{4 c^2 \bar{E} \kappa^2}{q U} \quad (4.12)$$

Abbildung 4.5 (a) stellt die Anzahl der Verstärkerstufen mit steigender Versorgungsspannung an der MCP graphisch dar.

Die MCP wird jetzt als diskreter Sekundärelektronenvervielfacher mit  $n(U)$  Stufen betrachtet. Die Sekundärelektronenausbeute  $\gamma$  je Stufe ist abhängig von der Energie bzw. der Beschleunigungsspannung  $U_s$  des Primärelektrons. Zwischen jeder Stufe liegt die Beschleunigungsspannung  $U_s$  an:

$$U_s = \frac{U \bar{s}}{L} = \frac{U^2 q}{4 c^2 \bar{E} \kappa^2} \quad (4.13)$$

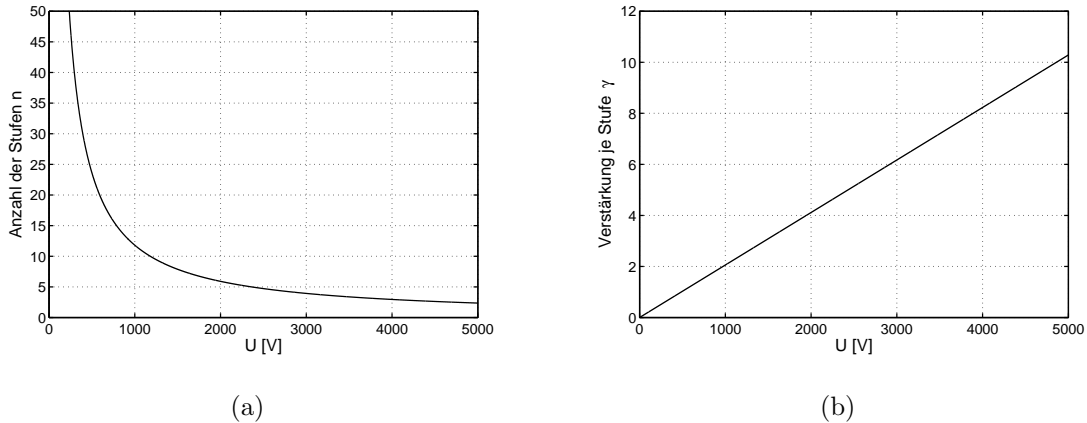


Abb. 4.5: (a) abnehmende Anzahl von Verstärkerstufen; (b) zunehmende Verstärkung je Stufe bei steigender Versorgungsspannung an der MCP

Der Zusammenhang zwischen der Sekundärelektronenausbeute und der Beschleunigungsspannung des Primärelektrons wird näherungsweise wie folgt beschrieben [67]:

$$\gamma = \left( \frac{U_s}{U_c} \right)^k \quad (4.14)$$

Für die experimentell ermittelten Werte  $U_c = 20\text{V}$  und  $k = 0,5$  [67] stellt Abbildung 4.5 (b) den Verlauf der Verstärkung je Stufe dar.

Unter der Vereinfachung, dass sich alle Verstärkerstufen identisch verhalten, was insbesondere für die erste Stufe, bei der die Sekundärelektronen durch ein eintreffendes Ion ausgelöst werden, nur näherungsweise erfüllt ist, kann die Gesamtverstärkung einer MCP folgendermaßen berechnet werden:

$$\gamma_{MCP} = \gamma^n \quad (4.15)$$

Für  $\gamma$  und  $n$  sind jeweils die Gleichungen 4.14 bzw. 4.12 entsprechend einzusetzen.

Die Gesamtverstärkung nach Gleichung 4.15 wird für die MCP G10-2x0.6/ST/6 (siehe Tabelle 4.2) in Abbildung 4.6 dargestellt. Mit steigender Spannung  $U$  nimmt die Verstärkung je Stufe  $\gamma$  zu. Der Anstieg wird begrenzt durch die mit der Spannung sinkende Anzahl der Stufen  $n$ , wodurch die Gesamtverstärkung  $\gamma_{MCP}$  ein Maximum aufweist,

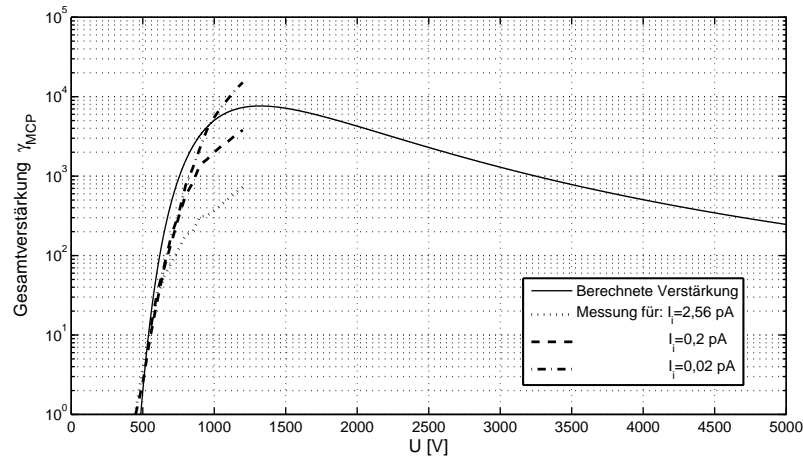


Abb. 4.6: Berechnete Gesamtverstärkung im Vergleich mit Messungen an der MCP G10-2x0.6/ST/6 für verschiedene Eingangsi-  
onenströme  $I_i$

nach dem die Verstärkung mit weiter steigender Spannung abfällt.

Messungen der Verstärkung an einer eingebauten MCP im PIMMS zeigen jedoch einen früheren Abfall der Verstärkung bei steigender Spannung, der allein mit der Abnahme der Verstärkerstufen nicht zu erklären ist. Die Verstärkung nimmt für zunehmende Elektronendichten im Kanal ab. Bei den Messungen ist am früheren Abfall der Verstärkung eine Sättigung für höhere Eingangsi-  
onenströme  $I_i$  zu erkennen.

## 4.2.2 Sättigung

Es können zwei Effekte beobachtet werden, die zur Sättigung einer MCP führen [68]. Die Elektronendichte nimmt auf der Länge eines MCP-Kanals immer weiter zu, so dass es zu einer erhöhten Raumladung kommt. Steigt das Potenzial im Inneren des Kanals zu weit an, kann ein ausgelöstes Elektron den Kanal nicht mehr durchqueren und der Lawineneffekt in der MCP bricht ab. Neben dem Raumladungseffekt kommt es auch zu Aufladungen der Seitenwände der MCP. Durch die angelegte Spannung an die MCP fließt ein Querstrom  $I_q$  durch das Glas. Nimmt der Elektronenstrom am Ausgang so weit zu, dass er in

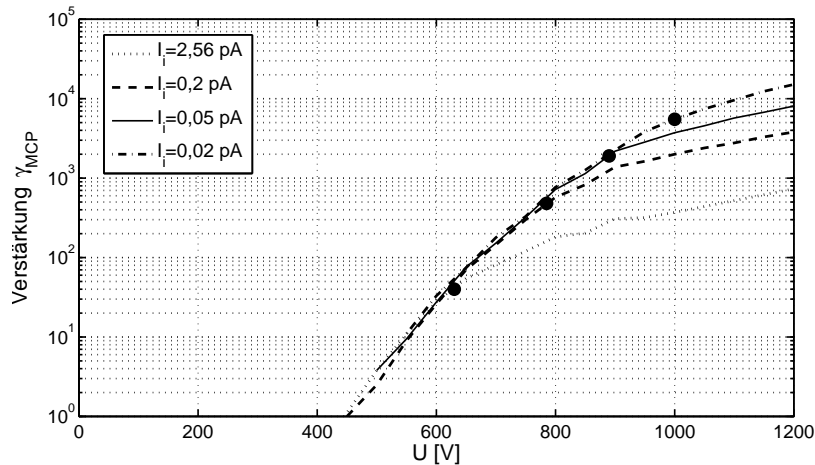


Abb. 4.7: Messung der Gesamtverstärkung der MCP G10-2x0.6/ST/6 für verschiedene Eingangsströme  $I_i$ . Die Punkte markieren jeweils einen Elektronenstrom  $I_e$  von 100 pA am Ausgang der MCP

die Größenordnung des Querstromes kommt, so verschiebt sich der Potenzialverlauf im Kanal. Das elektrische Feld wird mit zunehmender Elektronendichte schwächer, und die Elektronenenergie nimmt durch die kleiner werdende Beschleunigungsspannung zwischen den einzelnen Stufen  $U_s$  ab. Der Abfall der Verstärkung tritt für diesen Fall früher ein, als in Abbildung 4.6 gezeigt.

#### 4.2.2.1 Sättigung durch Flächenladung

Abbildung 4.7 zeigt für die MCP G10-2x0.6/ST/6 die Verstärkung gegenüber der angelegten Spannung  $U$  für verschiedene Ionenströme  $I_i$  am Eingang der MCP. Die Verstärkung fällt bei der vermessenen MCP ab einem Elektronenstrom am Ausgang  $|I_e| > 100 \text{ pA}$  plötzlich ab. Dieser Abfall ist in jedem der einzelnen Graphen in Abbildung 4.7 durch einen Punkt bei  $|I_e| = 100 \text{ pA}$  markiert. Da die Verstärkung bei allen Messungen bei einem gleichgroßen Elektronenstrom abknickt, wird die Vermutung, dass die MCP bei hohen Elektronendichten Sättigungseffekte zeigt, bestätigt.

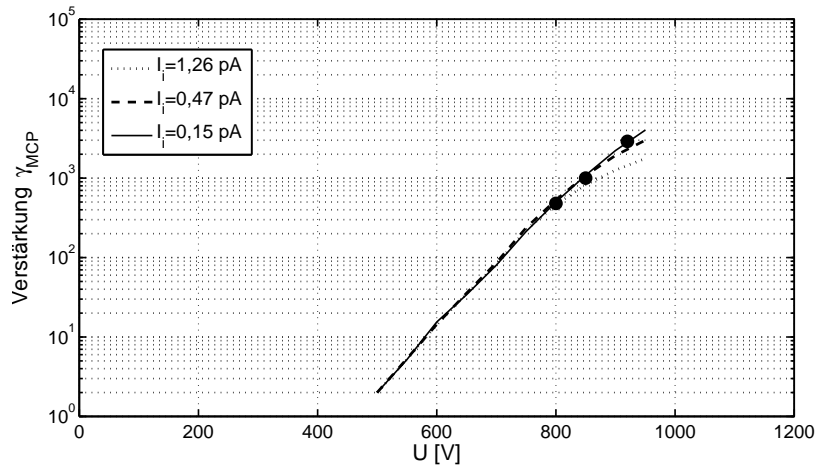


Abb. 4.8: Messung der Gesamtverstärkung der MCP G10-2x0.6/ST/13 für verschiedene Eingangsströme  $I_i$ . Die Punkte markieren jeweils einen Elektronenstrom  $I_e$  am Ausgang der MCP von 600 pA

Eine identische Messung wurde mit der MCP G10-2x0.6/ST/13 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.8 dargestellt und zeigen, dass bei der MCP mit niedrigerem Serienwiderstand die Sättigung erst für höhere Elektronenströme am Ausgang  $|I_e| > 600$  pA eintritt. Die Punkte in Abbildung 4.8 markieren den entsprechenden Sättigungsstrom.

Um den Sättigungseffekt in dem mathematischen Modell aus Kapitel 4.2.1 zu berücksichtigen, wird die letzte der  $n$  Verstärkerstufen gesondert betrachtet. Die Gesamtverstärkung der MCP  $\gamma_{MCP}$  aus Gleichung 4.14 berücksichtigt in folgender Variante eine abweichende Verstärkung der  $n$ -ten (und damit letzten) Stufe  $\gamma_n$ :

$$\gamma_{MCP} = \gamma^{(n-1)} \gamma_n \quad (4.16)$$

Die Verstärkung der letzten Stufe ergibt sich analog zur Gleichung 4.14. Die Potenzialdifferenz zur letzten Stufe ist jedoch um die Spannung  $\Delta U$  reduziert.

$$\gamma_n = \left( \frac{U_s - \Delta U}{U_c} \right)^k \quad (4.17)$$

Die Elektronen, die aus der MCP heraus auf den Detektor tref-

fen, verursachen einen Spannungsabfall  $\Delta U$  am Widerstand der letzten Verstärkerstufe  $R_n$ .  $I_e$  berechnet sich aus der Verstärkung von  $n-1$  Stufen  $\gamma^{n-1}$  multipliziert mit der Verstärkung der letzten Stufe  $\gamma_n$ :

$$\Delta U = R_n \left( I_i \gamma^{(n-1)} \gamma_n \right) \quad (4.18)$$

Um die Gesamtverstärkung der MCP unter Berücksichtigung der Sättigung in der letzten Stufe zu berechnen, muss noch der relevante Anteil des Widerstandes  $R_n$  am Gesamtwiderstand der MCP  $R_{MCP}$  (siehe Tabelle 4.2) bestimmt werden. Für die Berechnungen wird der im PIMMS gemessene Widerstand bei 1 kV Versorgungsspannung und einer Betriebstemperatur der MCP von  $30^\circ C$  benutzt. Die aktive Fläche  $A_{aktiv}$  ist durch die Öffnung der Blende zwischen Energiefilter und MCP bestimmt und wesentlich kleiner als die Gesamtfläche, so dass der Widerstand der aktiven Fläche um den Faktor  $\frac{A_{aktiv}}{A_{gesamt}}$  kleiner ist als der der Gesamtfläche  $A_{gesamt}$ .

$$R_n = \frac{R_{MCP}}{n} \frac{A_{aktiv}}{A_{gesamt}} \quad (4.19)$$

Da zur Berechnung der Verstärkung  $\gamma_n$  in Gleichung 4.17 der Spannungsabfall  $\Delta U$  (Gleichung 4.18) benötigt wird, erfolgt die Lösung über ein gedämpftes Iterationsverfahren. Als Startbedingung wird  $\gamma_n = \gamma$  angesetzt und nach 40 Iterationsschritten wird eine ausreichende Konvergenz erreicht.

Abbildung 4.9 zeigt mit den in Tabelle 4.3 aufgelisteten Werten die berechnete Verstärkung der MCP. Verglichen mit der in Kapitel 4.2.1 berechneten Verstärkung (gepunktet dargestellter Graph) weist die Verstärkung mit Sättigungseffekt für einen Eingangionenstrom von  $I_i = 0,2 \text{ pA}$  in der letzten Stufe einen früheren Abfall der Gesamtverstärkung auf. Nach Durchschreiten des Maximums nähert sich der Verlauf der Verstärkung mit Berücksichtigung des Sättigungseffektes der zuvor berechneten Gesamtverstärkung wieder an. Der gestrichelt dargestellte Graph zeigt die vergleichbare Messung mit  $I_i = 0,2 \text{ pA}$ .

Es wurde beobachtet, dass für die MCP mit hohem Widerstand (G10-2x0.6/ST/6) eine Sättigung bei einem Ausgangsstrom  $|I_e| > 100 \text{ pA}$  eintritt. Auch in dem berechneten Modell tritt die Sättigung bei ent-

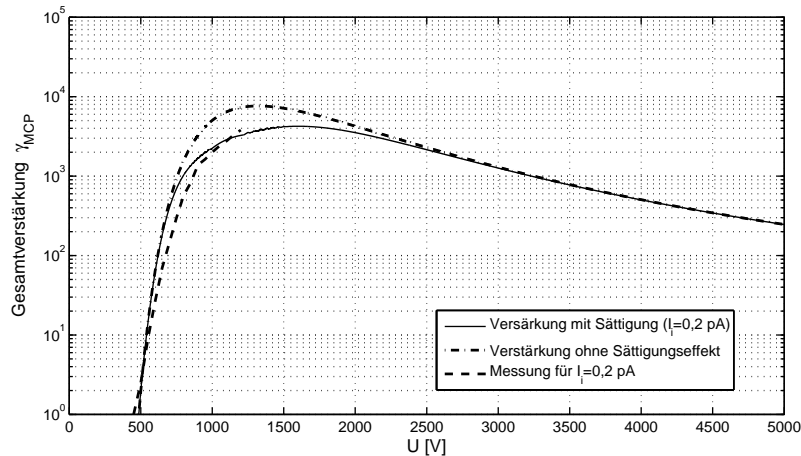


Abb. 4.9: Berechnete Gesamtverstärkung unter Berücksichtigung der Sättigung in der letzten Stufe an der MCP G10-2x0.6/ST/6.

sprechendem Strom ein. Für den Eingangsstrom  $I_i = 0,2 \text{ pA}$  zeigt Abbildung 4.10 (a) die berechnete Verstärkung bis zur letzten Stufe  $\gamma$  und die Verstärkung der letzten Stufe  $\gamma_n$ . Ab einer Versorgungsspannung von etwa 700 V ist eine Sättigung in der letzten Stufe zu beobachten. Bei 700 V beträgt nach Abbildung 4.10 (b) der Ausgangsstrom der MCP  $I_e$  etwa 100 pA - wie Rechnung und Messung bestätigen. Die Vergleiche zwischen Rechnung und Messung an den MCPs im PIMMS zeigen, dass das rechnerische Modell die Verstärkung und die Sättigung durch Flächenladung ausreichend gut widerspiegelt, so dass dieses Modell für die MCP-Auswahl im PIMMS genutzt werden kann.

Überträgt man die Ergebnisse aus Abbildung 4.9 auf die MCPs G12-2x0.6/ST/13 und G10-2x0.6/ST/13, die einen wesentlich geringeren Gesamtwiderstand haben, so zeigt sich hier kein Sättigungseffekt.

Bereits bei den hier verwendeten niederohmigen MCPs G12-2x0.6/ST/13 und G10-2x0.6/ST/13 führten höhere Betriebsspannungen ( $U > 950 \text{ V}$ ) zu einer Erwärmung und zu einer irreversiblen thermischen Zerstörung der MCP (siehe Kapitel 4.2.3). Aus den bisher durchgeführten Betrachtungen kann der optimale Gesamtwiderstand der MCP im PIMMS abgeschätzt werden. Liegt der Widerstand im Bereich von  $0,8 \text{ G}\Omega < R_{MCP} < 2 \text{ G}\Omega$ , so ist der maximale Ausgangsstrom der MCP nur noch durch die Raumladung begrenzt und die Erwärmung

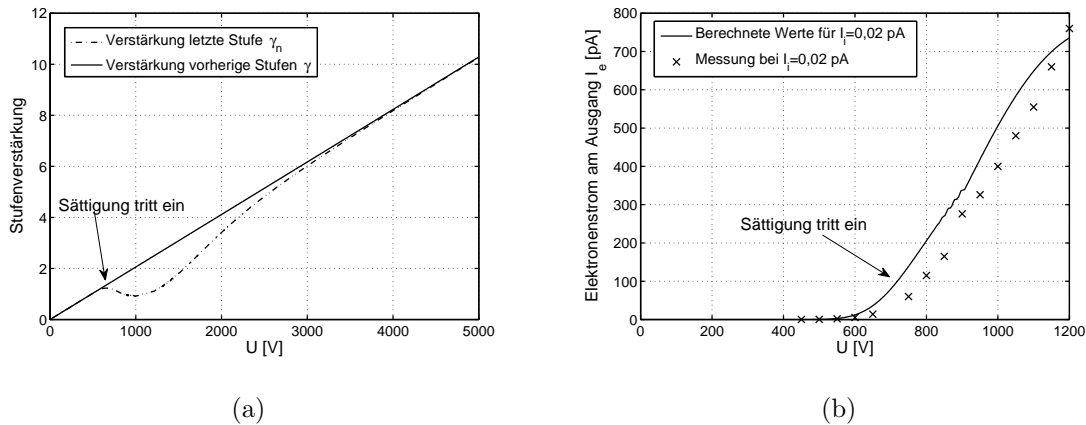


Abb. 4.10: (a) Verstärkung einer Stufe mit und ohne Sättigung (b) berechneter und gemessener Ausgangsstrom für die MCP G10-2x0.6/ST/6 bei  $I_i = 0,2 \text{ pA}$

Variable	Wert
$d$	$10 \text{ }\mu\text{m}$
$D$	$430 \text{ }\mu\text{m}$
$\bar{E}$	$3,9 \text{ eV}$
$c$	$0,64$
$k$	$0,5$
$U_c$	$20 \text{ V}$
$A_{\text{gesamt}}$	$2 \cdot 0,6 \text{ mm}^2$
$A_{\text{aktiv}}$	$0,3 \cdot 0,11 \text{ mm}^2$
$R_{MCP}$	$13 \text{ G}\Omega$
$I_i$	$0,2 \text{ pA}$

Tabelle 4.3: Zahlenwerte für die in Abbildung 4.9 und 4.10 dargestellten Ergebnisse

der MCP wird so gering wie möglich gehalten, so dass keine Zerstörung oder nennenswerte Erwärmung zu erwarten ist.

#### 4.2.2.2 Sättigung durch Raumladung

Neben der nichtlinearen Potentialverteilung im Glas der MCP gibt es einen weiteren Sättigungseffekt, der bei hoher Elektronenextraktion

auftritt. Die Dichte der Ladungsträger ist so groß, dass sich eine negative Raumladung im Inneren eines jeden Kanals aufbaut. Diese Ladung beeinflusst die Flugbahn der Elektronen derart, dass sie die Seitenwand treffen, bevor sie eine genügend hohe Potenzialdifferenz durchlaufen haben und somit keine bzw. wenige Sekundärelektronen auslösen. An der MCP mit sehr niedrigem Widerstand sind ebenfalls Sättigungseffekte zu beobachten (siehe Abbildung 4.8). Nach den Berechnungen tritt die Sättigung durch Flächenladung für diesen MCP-Typen erst später ein, so dass angenommen werden kann, dass die Verstärkung dieser MCP durch die Raumladung begrenzt wird. Die Beobachtungen decken sich mit den Beschreibungen von Baumgartner [68, 69].

### 4.2.3 Thermisches Verhalten einer MCP

Der Widerstand einer MCP  $R_{MCP}$  ist mit einem Temperaturkoeffizienten  $T_k = 0.0175 \frac{1}{\text{K}}$  bei einer Referenztemperatur von 298 K [70] stark temperaturabhängig und zeigt folgendes Verhalten in Abhängigkeit des Widerstandes  $R_0$  bei einer Referenztemperatur  $T_0$  [71].

$$R_{MCP}(T) = R_0 e^{-T_k(T-T_0)} \quad (4.20)$$

Abbildung 4.11 zeigt graphisch den mit den oben genannten Werten berechneten Temperaturverlauf des Widerstandes einer MCP im Vergleich mit den durchgeführten Messungen am PIMMS.

Der mit steigender Temperatur exponentiell abfallende Widerstand führt, wie bereits in Kapitel 4.2.2 beschrieben, zu einer Erwärmung und zur daraus resultierenden Zerstörung der MCP bei zu hohem Stromfluss. Dieses wurde bei den MCPs vom Typ G10-2x0.6/ST/13 und G12-2x0.6/ST/13 beobachtet, bei denen der Gesamtwiderstand etwa um den Faktor 100 kleiner ist als bei dem in Abbildung 4.11 gezeigten Beispiel.

Dieser Temperaturverlauf ist bei der Auswahl der MCP und bei dem Einstellen des Gesamtwiderstandes zu berücksichtigen. Die beschriebene Erwärmung bewirkt nicht nur die Zerstörung der MCP, sondern führt auch zu einer erhöhten thermischen Elektronenemission aus dem Glas, die sich als temperaturabhängiges Rauschen bemerkbar macht [72].

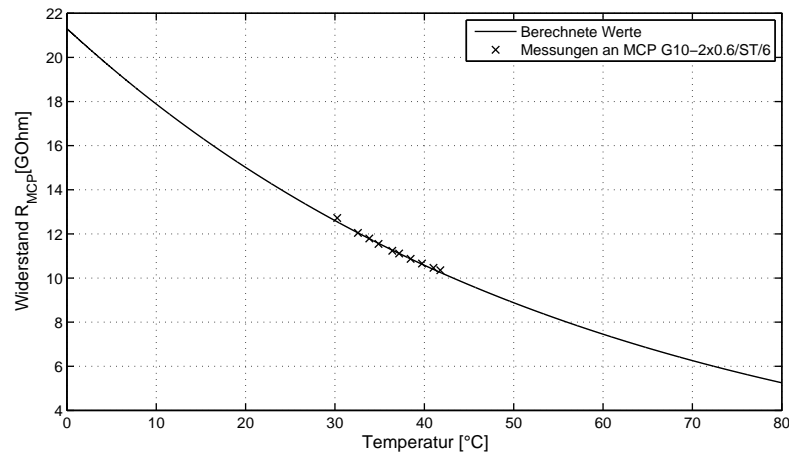


Abb. 4.11: Vergleich des Temperaturverhaltens einer MCP nach Gleichung 4.20 mit Messungen an der MCP Typ G10-2x0.6/ST/6 im PIMMS.

#### 4.2.4 Ionen-Rückkopplung

Elektronen im Inneren des Kanals sind in der Lage, das vorhandene Restgas zu ionisieren. Die positiven Ionen bewegen sich entgegen der Elektronenflugbahn durch den Kanal und lösen durch Stöße mit der Seitenwand wiederum Sekundärelektronen aus. Durch diesen Effekt wird die Verstärkung signifikant erhöht [73], es kommt jedoch zu Linearitätsproblemen der MCP sowie zu einer vorzeitigen Alterung des Materials durch den Ionenbeschuss.

## Kapitel 5

# Herstellung des planaren Systems

In diesem Kapitel wird die Umsetzung des in Kapitel 3 dargestellten Konzeptes beschrieben. Das Konzept ist so angelegt, dass alle in Kapitel 3.1 genannten Komponenten einheitlich aufgebaut sind und sich alle strukturkritischen Elemente des in Abbildung 3.18 gezeigten vollständigen Massenspektrometers mit nur einem Maskenschritt in Mikrosystemtechnik herstellen lassen. Ober- und unterhalb der Siliziumstrukturen befindet sich Borosilikatglas, das zum einen als Träger der Strukturen und zum anderen als Träger für die Leiterbahnen zur Kontaktierung der Silizium-Strukturen dient. Die Leiterbahnen befinden sich sowohl auf dem oberen als auch auf dem unteren Glassubstrat, so dass auf dem Chip eine komplexe Verdrahtung der relevanten Strukturen in zwei Ebenen möglich ist. Von außen zugänglich sind jedoch nur die Leiterbahnen des unteren Glases, welche durch Drahtbondungen kontaktiert werden. Sämtliche elektrische Verbindungen zwischen den Leiterbahnen mit dem Silizium erfolgen über eutektische Kontakte, deren Herstellung im zweiten Teil dieses Kapitels detaillierter erläutert wird.

## 5.1 Herstellung der Silizium-Strukturen

Um die elementaren Strukturen aller Komponenten aus Silizium zu fertigen, werden diese durch einen trockenchemischen anisotropen Prozess geätzt, dem so genannten Deep-Reactive-Ion-Etching (DRIE)-Prozess. Die zweidimensionalen Strukturen, bei deren Design lediglich Mindeststrukturbreiten und Mindestabstände eingehalten werden müssen, die ansonsten jedoch beliebige Formen annehmen dürfen, werden zunächst mittels Fotolithographie übertragen. Durch Ätzung der gesamten Substratstärke des Siliziums von  $300\ \mu\text{m}$  werden die nicht benötigten Teile entfernt. Da die einzelnen Teile elektrisch isoliert aufgebaut werden sollen, weisen sie untereinander keine Siliziumverbindungen auf. Die mechanische Stabilität wird durch den Träger aus Borosilikatglas erreicht, auf den das Silizium-Substrat vor der Ätzung der Strukturen anodisch gebondet wird (siehe Kapitel 5.2.1).

### 5.1.1 Deep-Reactive-Ion-Etching (DRIE)

Mittels des DRIE-Prozesses lassen sich Strukturen aus Silizium mit hohem Aspektverhältnis herstellen. Bei dem verwendeten und beschriebenen Prozess handelt es sich um den Mitte der 90er Jahre von der Firma Bosch entwickelten Advanced-Silicon-Etch (ASE)-Prozess.

Die Ätzung erfolgt dabei schrittweise, wobei jeder einzelner Schritt aus einer Ätz- und einer Passivierungsphase besteht, die nacheinander ausgeführt werden. Zunächst wird in der Ätzphase das Silizium mit dem Gas Schwefelhexafluorid  $\text{SF}_6$  geätzt. Das Verhältnis aus physikalischer und chemischer Komponente bei diesem Ätzvorgang kann durch Zugabe von Argon eingestellt werden. Während der Ätzphase entsteht zunächst eine isotope Ätzgrube gemäß Abbildung 5.1 (a).

In der nachfolgenden Passivierungsphase, siehe Abbildung 5.1 (b), erfolgt eine gleichmäßig bedeckende Abscheidung des Polymers Polytetrafluorethylen (PTFE) durch Plasmapolymerisation aus Octafluorocyclobutan  $\text{C}_4\text{F}_8$ . Dieses Polymer schützt die Siliziumoberfläche während der nachfolgenden Ätzphase, wobei die physikalische Komponente, also der gerichtete Ionenbeschuss, die Passivierung am Boden der Ätzgru-

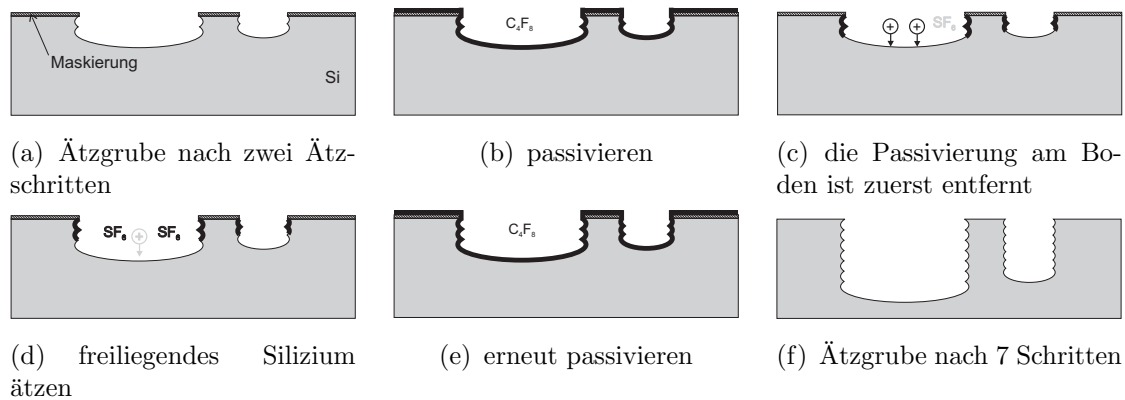


Abb. 5.1: DRIE-Prozess schrittweise: Die Grube mit dem hohen Aspektverhältnis weist eine geringere Tiefe auf

be angreift (c). Die freiliegende Siliziumoberfläche wird durch Reaktion mit dem  $SF_6$  geätzt (d). Die Seitenwände bleiben geschützt. Der nachfolgende Ätzschritt beginnt wieder mit dem Abscheiden der Passivierung (e).

Die chemische Reaktion während der Ätzphase ist bei tiefer werdenden Strukturen diffusionsbegrenzt. Daher ist die Ätzrate des DRIE-Prozesses von der Strukturgröße abhängig (siehe Abbildung 5.1 (f)). In tiefen, schmalen Gräben nimmt auf Grund mangelnder Diffusion des Gases  $SF_6$  in die Grube dessen Konzentration ab - die Ätzrate verringert sich [22, 74].

### 5.1.2 Ätzen großer Flächen

Die zu entfernenden Bereiche im PIMMS weisen ein sehr unterschiedliches Aspektverhältnis auf. Die Zwischenräume sind minimal  $20\ \mu\text{m}$  breit, um eine sichere Trennung der Strukturen und ausreichende elektrische Durchbruchfeldstärken für die zu erwartenden Spannungen zu erreichen. Siliziumstrukturen ohne funktionelle Anforderung sind im System zu vermeiden, um ein effizientes Abpumpen der Zwischenräume zu erreichen. Daher müssen alle übrigen Bereiche um die funktionellen Strukturen herum entfernt werden. Die Flächen, die entfernt werden müssen, weisen eine Größe von mehr als  $1\ \text{mm}^2$  auf.

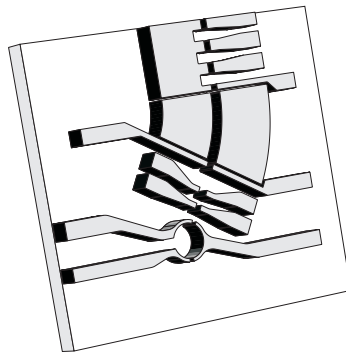


Abb. 5.2: Große Flächen müssen entfernt werden, um die Strukturen durch Ätzen der gesamten Fläche zu erzeugen.

Abbildung 5.2 zeigt anhand des Ionisationsbereiches die großen Flächenunterschiede. Der minimale Abstand der Elektroden der Ionenoptik beträgt  $20\ \mu\text{m}$ , die Flächen außen herum weisen ein wesentlich höheres Aspektverhältnis auf, somit ist die Ätzrate hier erheblich höher als zwischen den Elektroden. Diese Problematik wird nochmals verstärkt, wenn das gesamte Substrat betrachtet wird, da die großen Flächen zu einer Verarmung der Reaktionsprodukte zur Mitte des Substrates hin führen. Die Ätzrate ist daher außen am Substrat höher als in der Mitte.

Bei der Prozessdurchführung war zu beobachten, dass bereits nach etwa 60 % der Prozesszeit die außen gelegenen Flächen entfernt waren, nicht aber die schmalen Gräben in der Mitte des Substrates. Die Ausbeute an funktionstüchtigen Systemen war daher gering. Die Systeme im Zentrum des Substrates wiesen noch Verbindungen zwischen einzelnen Elektroden auf, so dass diese Systeme unbrauchbar waren. Die Systeme am Rand des Substrates hingegen wiesen eine starke Unterätzung im unteren Bereich der Strukturen auf, so dass sich kleinere Strukturen vom Substrat lösten und Elektrodenabstände sehr stark über die Höhe variierten.

Dieser letztgenannte Effekt wird als Footing bezeichnet und entsteht durch elektrostatische Aufladung der nichtleitenden Glasoberfläche, nachdem das Silizium durchgeätzt ist. Die Ionen werden durch die lokalen Aufladungen abgelenkt und zerstören die Passivierung im unteren Bereich [75]. Durch langes Überätzen schreitet die Ätzfront am

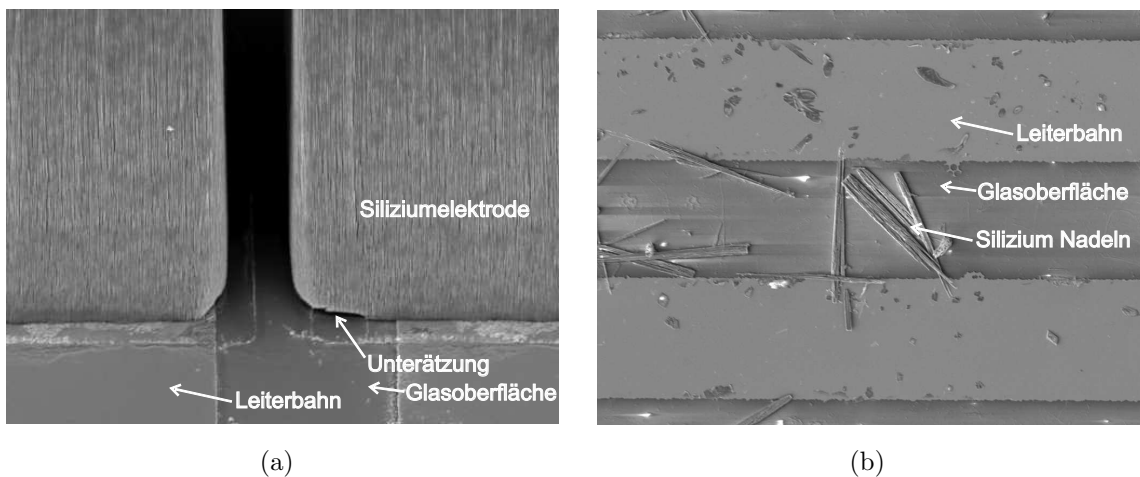


Abb. 5.3: Ergebnis nach der Ätzung großer Flächen: (a) Unterätzung am Glas-Silizium-Übergang und (b) Nadelbildung

Glas-Silizium-Übergang, wie Abbildung 5.3 (a) zeigt, weiter fort, so dass kleine Strukturen sich schließlich ganz von der Oberfläche lösen bzw. nur noch im Bereich der Metallleiterbahnen eine Verbindung besteht, die mechanisch nicht ausreichend stabil ist.

Auf den großen Flächen bildeten sich durch den Ätzprozess Nadeln [22], so genanntes Black Silicon, welche die Leiterbahnen auf dem Substrat kurzschließen. In einem solchen Fall ist das gesamte System unbrauchbar (siehe 5.3 (b)).

### 5.1.3 Ausschließliche Verwendung von Gräben

Veröffentlichungen [76, 77] zeigen, dass es prozesstechnische Möglichkeiten gibt, die Nadelbildung zu reduzieren und die Ätzrate zu homogenisieren, wobei Änderungen im Design eine deutlichere Verbesserung erwarten lassen. Es wurde daher ein spezieller Prozess entwickelt, bei dem lediglich Gräben gleicher Breite geätzt werden, wodurch die Ätzrate in allen Gräben identisch ist und die zu ätzenden Flächen klein sind, so dass auch die Nadelbildung auf ein Mindestmaß reduziert wird.

Die Wahl der Grabenbreite bestimmt den minimalen Abstand zwischen zwei Elektroden. Größere Flächen werden ringsum mit einem

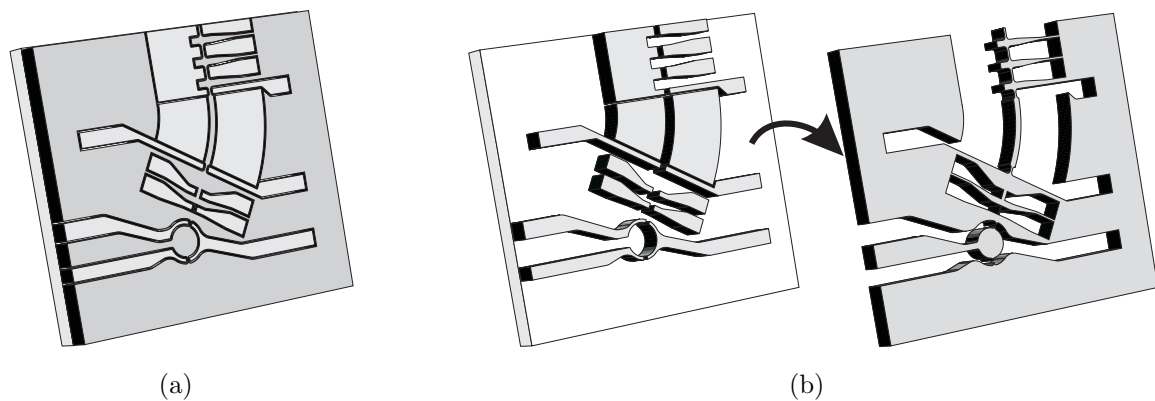


Abb. 5.4: Freilegen der Silizium-Strukturen

Graben versehen, wie Abbildung 5.4 (a) zeigt. Das Siliziumsubstrat wurde vor dem anodischen Bonden mit dem Glas so strukturiert, dass genau die Bereiche, die für das PIMMS nicht benötigt werden, nach dem Bonden einen Abstand zum Glas aufweisen und deswegen keine Verbindung mit diesem eingehen. Nach der Ätzung des Grabens liegen die Teile frei und können durch einfaches Herumdrehen der Substrate entfernt werden (Abbildung 5.4 (b)).

Abbildung 5.5 zeigt die einzelnen Herstellungsschritte im Querschnitt. Zunächst wird in das Siliziumsubstrat eine Stufe eingebracht (a), die lokal das anodische Bonden zwischen Glas und Silizium verhindert (b). Justiert an der Stufenätzung werden die Gräben durch das Siliziumsubstrat geätzt, so dass freistehende Strukturen entstehen (c). Die nun lose zwischen den Strukturen liegenden Teile können einfach entfernt werden (d).

Beim anodischen Bonden von Glas und Silizium, welches in Kapitel 5.2.1 näher beschrieben wird, werden durch Anlegen einer elektrischen Spannung, die über der Grenzfläche zwischen Silizium und Glas abfällt, hohe Kräfte erzeugt. Befindet sich ein Abstand zwischen dem Glassubstrat und dem Silizium, fällt die gesamte Spannung über den eingebrachten Abstand ab und versucht diesen zu minimieren. Beobachtungen zeigen, dass es bei nicht ausreichender Ätztiefe und großen Flächen stellenweise vorkommt, dass Glassubstrat und Silizium trotz eingebrachter Ätzung in Kontakt kommen. Das dünnere Siliziumsubstrat wird dabei so stark verformt, dass Risse und Brüche auftreten.

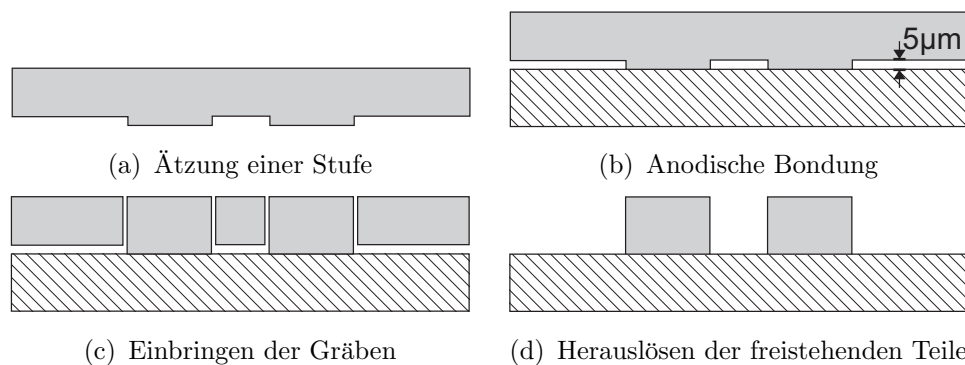


Abb. 5.5: Prozessschritte im Querschnitt für die Herstellung der Silizium-Strukturen

Eine ausreichende Ätztiefe, um bei Flächen  $> 1\text{ mm}^2$  das Bonden zu verhindern und die mechanische Belastung zu minimieren, beträgt bei einer Bondspannung von 600 V etwa  $5\mu\text{m}$ , wie Tests ergeben haben.

Für die Durchführung der  $300\mu\text{m}$  tiefen Grabenätzung wurde ein Ätzprozess mit 640 Schritten verwendet, mit dem es möglich ist, nahezu senkrechte Strukturwände zu erzeugen. Die Maskenöffnung hat eine Ausdehnung von  $20\mu\text{m}$  und weist eine von den Prozessparametern, insbesondere vom Verhältnis zwischen Ätzen und Passivieren, abhängige Unterätzung der Maske von weniger als  $0,8\mu\text{m}$  auf einer Ätztiefe von  $300\mu\text{m}$  auf (siehe Abbildung 5.6).

Die verwendeten minimalen Abstände im PIMMS betragen  $20\mu\text{m}$ , wodurch auch die Grabenbreite definiert ist. Es gibt bei der Verwendung dieses Verfahrens nahezu keine Geometrieinschränkungen. Dennoch müssen folgende zwei Regeln beim Design beachtet werden: Es ist so zu erstellen, dass nahezu alle herauszulösenden Bereiche zusammen ein Teil ergeben. Es war zu beobachten, dass sich kleinere Teile auf Grund elektrostatischer Aufladung im Plasmaprozess herausheben und benachbarte Strukturen abdecken können, wodurch die Grabenätzung an den betroffenen Strukturen nicht bis auf das Glas erfolgte. In Abbildung 5.4 (b) ist ein solches Teil, das mehrere Elektroden und die Ionisationskammer umfasst, schematisch abgebildet. Außerdem werden Abstände über  $20\mu\text{m}$  durch zwei benachbarte Gräben (je  $20\mu\text{m}$ ) mit  $10\mu\text{m}$  minimaler Strukturbreite dazwischen realisiert. Auf Abstände größer  $20\mu\text{m}$  und kleiner als  $50\mu\text{m}$  wurde weitgehend verzichtet.

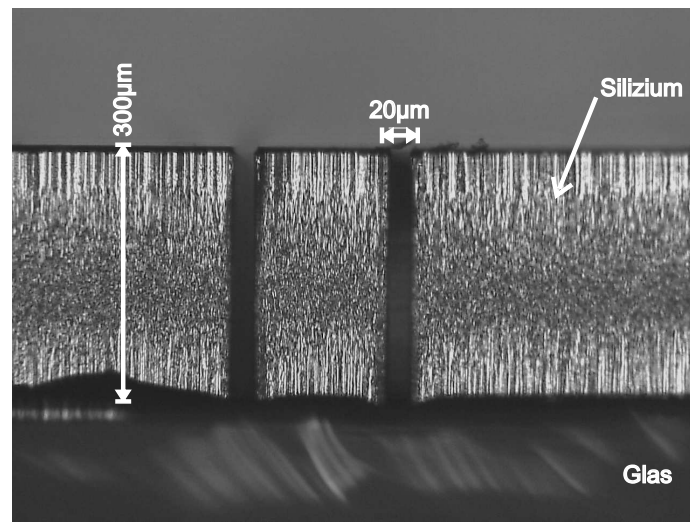


Abb. 5.6: Geätzte Gräben zur Herauslösung der Strukturen

## 5.2 Elektrische Kontaktierung der Strukturen

Zur Herstellung der Leiterbahnen wird zunächst ein Schichtpaket verschiedener Materialien durch Sputtern auf dem Glassubstrat abgeschieden und dieses Schichtpaket anschließend je nach Material nass- bzw. trockenchemisch strukturiert. Die in Kapitel 5.1.3 beschriebene Stufenätzung ermöglicht das Führen der Leiterbahnen in dem Hohlraum zwischen Glas und Silizium, so dass die Leiterbahnen nach dem Entfernen der freiliegenden Teile, die durch die Grabenätzung entstanden sind, offen liegen und von oben erreichbar sind.

An den Kontaktstellen wird die Leiterbahn unter die Siliziumstruktur geführt. Eine Metallfläche am Ende der Leiterbahn unter der Struktur, die beim anodischen Bonden mit dem Silizium ein Eutektikum bildet, stellt den elektrischen Kontakt her. Die Leiterbahnen sind so beschaffen, dass sie bei der verwendeten Bondtemperatur keine Legierung mit dem Metall der Kontaktflächen oder dem Silizium bilden. Um mechanische Spannungen beim Bonden zu verringern, wird an der Kontaktstelle eine Ätzung in das Silizium eingebracht, deren Tiefe in etwa der Höhe der Leiterbahnen entspricht. Die Höhe der Leiterbahn und des Pads zusammen übersteigt die Ätztiefe, so dass ein sicherer Kontakt

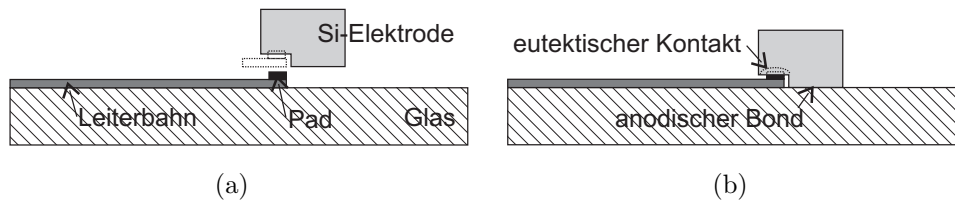


Abb. 5.7: Elektrodenkontaktierung: (a) Elektrode mit entsprechend eingebrachter Kontaktätzung (b) legierte Grenzfläche nach dem Bonden

hergestellt wird. Abbildung 5.7 stellt die Dimensionierung der Stufe am Beispiel der Kontaktierung einer Elektrode schematisch dar; die Elektrode wird mittels der anodischen Verbindung zwischen Glas-Silizium mechanisch gehalten und über die eutektische Verbindung zuverlässig mit der Leiterbahn kontaktiert.

### 5.2.1 Anodisches Bonden

Beim anodischen Bonden werden, durch ein elektrisches Feld unterstützt, unter erhöhter Temperatur Metall oder halbleitende Materialien mit Glas verbunden. Das am häufigsten verwendete und auch am besten untersuchte Verfahren ist das anodische Bonden von Glas mit Silizium. Als Glas werden ionenleitfähige Gläser, deren Wärmeausdehnungskoeffizient an den des Siliziums angepasst ist, benutzt. Für das anodische Bonden geeignete Gläser enthalten folgende Bestandteile in einer ähnlichen Massenzusammensetzung<sup>1</sup>: SiO<sub>2</sub> 81 %, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 13 %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2 %, Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O 4 % [78].

Borosilikatglas ist durch dissoziierte Na<sub>2</sub>O-Moleküle in ionische Bestandteile Na<sup>+</sup> und O<sup>2-</sup> ionenleitfähig. Die Na<sup>+</sup>-Ionen sind im Gegensatz zu den O<sup>2-</sup>-Ionen in der Glasmatrix beweglicher und daher maßgeblich für den Stromfluss bei erhöhter Temperatur verantwortlich.

Zunächst werden beim Bonden von Glas und Silizium die Substrate übereinander zwischen zwei Elektroden plaziert. Dann wird eine Spannung zwischen den Elektroden in der Weise angelegt, dass die Elektrode

<sup>1</sup>Borofloat 33 der Firma Schott Glas

auf der Glasseite die Kathode ist und das Siliziumsubstrat als Anode fungiert. Bedingt durch das elektrische Feld und unterstützt durch die erhöhte Temperatur wandern die  $\text{Na}^+$ -Ionen zur Kathode. Die  $\text{O}^{2-}$ -Ionen hingegen bleiben ortsfest in der Glasmatrix gebunden.

### 5.2.1.1 Kathodenreaktion

An der Kathode wird das Natrium zunächst neutralisiert und oxidiert durch die Reaktion mit dem Sauerstoff aus der Umgebung oder aus dem Glas zu  $\text{Na}_2\text{O}$ . Zusammen mit Wasser von der Oberfläche oder aus der Umgebung bildet sich Natriumhydroxid [79]:



Das Natriumhydroxid bleibt nach dem Bonden auf der Oberfläche zurück und kann z.B. in Wasser gelöst werden.

### 5.2.1.2 Anodenreaktion

An der Anode, also der Grenzfläche zwischen Glas und Silizium, entsteht durch die Drift der  $\text{Na}^+$ -Ionen eine Verarmungszone, die verglichen mit dem übrigen Glas einen sehr hohen Widerstand aufweist. Die gesamte Bondspannung  $U$  fällt daher über der Verarmungszone mit der spannungsabhängigen Dicke  $d$  ab. Die gebildete Sperrschichtkapazität kann als Plattenkondensator betrachtet werden, auf dessen Platten eine anziehende Kraft ausgeübt wird, die die Bindungspartner beider Substrate in engen Kontakt bringt [80]. Der wirkende Druck  $P$  kann zusammen mit der Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon_0\epsilon_r$  folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$P = \frac{1}{2} \epsilon_0\epsilon_r \frac{U^2}{d^2} \quad (5.2)$$

Bei einer Verarmungszone von  $d = 20$  nm und einer Spannung von  $U = 600$  V liegen die zu erwartenden Drücke bei  $\approx 40$  GPa. Der hohe Druck und die Temperatur bewirken ein beschleunigtes Fließen des Glases, so dass Unebenheiten, z.B. durch Verunreinigungen oder Oberflächenrauheiten, ausgeglichen werden können. Der anodische Bondprozess ist daher unkritischer als z.B. ein Silizium-Silizium-Direktbondverfahren.

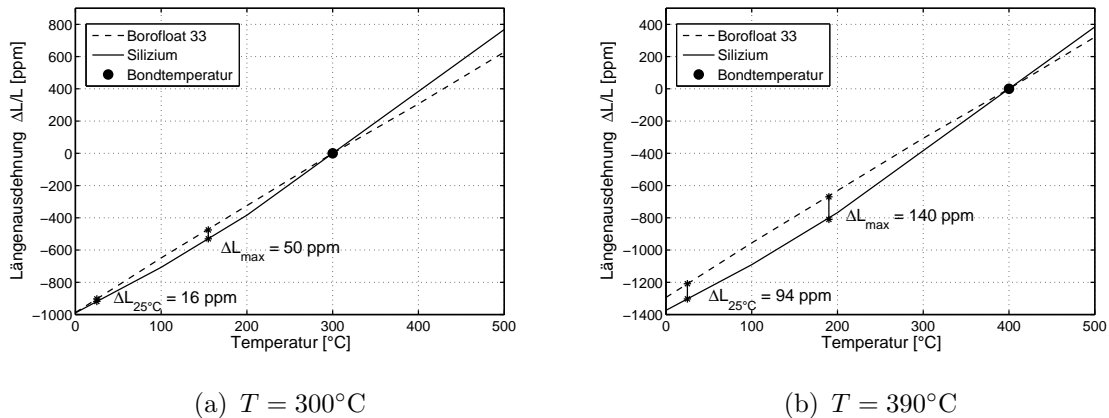
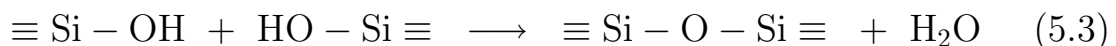


Abb. 5.8: Thermische Längenausdehnung von Borosilikatglas [78] und Silizium [79] im Vergleich bei verschiedenen Bondtemperaturen

An der Grenzfläche reagiert auf der Glasseite  $\text{SiO}_2$  zusammen mit  $\text{OH}^-$  aus der Dissoziation von Wasser zu gebundenen  $\equiv \text{Si} - \text{OH}$  Gruppen [81]. An der Siliziumoberfläche befinden sich durch Anlagerung von Wasser ebenfalls gebundene Siliziumhydroxydgruppen. Zusammen bilden sie unter Abspaltung von Wasser über die Grenzfläche eine dauerhafte und sehr beständige Sauerstoffbindung:



### 5.2.1.3 Wärmeausdehnung von Silizium und Borosilikatglas

Im heißen Zustand verbundene Substrate zeigen beim Abkühlen wegen ihrer unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten mechanische Spannungen, die zur Durchbiegung von Substraten bis hin zu Spannungsrissen führen können. Für erfolgreiche Bondungen ist es daher wichtig, dass über den relevanten Temperaturverlauf der Wärmeausdehnungskoeffizient von Glas an den des Siliziums angepasst ist.

Typische Bondtemperaturen liegen bei etwa  $300^{\circ}\text{C}$ . Wird mit dem temperaturabhängigen Ausdehnungskoeffizienten für Borosilikatglas und Silizium die thermische Längenänderung  $\frac{\Delta L}{L}$  berechnet, ergibt sich der in Abbildung 5.8 (a) gezeigte Verlauf. Die Substrate werden bei  $300^{\circ}\text{C}$

gebondet und weisen bei der Abkühlung ein unterschiedliches Ausdehnungsverhalten auf. Auf Grund des angepassten Wärmeausdehnungskoeffizienten von Borosilikatglas an Silizium bei weniger als 300°C ergibt sich nach dem Abkühlen ein rechnerischer Längenunterschied der Materialien von etwa 16 ppm. Der Unterschied während der Abkühlphase ist für die maximale Differenz  $\Delta L_{max}$  mit 25 ppm zu etwa 140 ppm noch deutlicher; es kommt somit nicht nur zur Durchbiegung der Substrate nach dem Abkühlen, sondern schon zu Spannungsrissen während des Abkühlvorgangs.

Werden die Substrate bei höheren Temperaturen gebondet als bei der Herstellung des eutektischen Kontakts im PIMMS, so erhöht sich der Längenunterschied nach der Abkühlung auf knapp 100 ppm. Die Folge sind beobachtete Spannungsrisse im unteren Glassubstrat. Um die bei einer Prozesstemperatur von 390°C auftretende Verspannung zu minimieren, wird beim Bonden des PIMMS mit einem stufenförmigen Temperaturprofil gebondet. Zunächst werden die Substrate auf 300°C erhitzt, die Bondspannung angelegt und einige Minuten verweilt, um die Substrate von der Mitte her anodisch zu bonden. Entstehende Bindungen bleiben auch bei einer weiteren Temperaturerhöhung stabil, so dass die Temperatur erst später auf 390°C erhöht wird, um die eutektischen Kontakte herzustellen, ohne weitere mechanische Spannungen nach dem Abkühlen zu erzeugen.

## 5.2.2 Eutektischer Kontakt

Die Materialeigenschaften von metallischen Legierungen weichen oftmals von denen der Bestandteile erheblich ab. Der Zustand einer Legierung ist abhängig von deren Temperatur und ihrer Zusammensetzung. Ein System nimmt immer den Zustand der niedrigsten Enthalpie an. Liegt bei einer Temperatur die Enthalpie des flüssigen Zustandes (L) niedriger als die des festen Zustandes, so ist die Legierung flüssig.

Im Folgenden wird das Zustandsdiagramm der Si-Au-Legierung, die für die Herstellung des PIMMS relevant ist, anhand der Enthalpieverläufe  $g$  für verschiedene Temperaturen  $T_1 > T_2 > T_3 > T_4$  hergeleitet. Abbildungen 5.9 (a-d) zeigen jeweils den Verlauf der Enthalpie über der Konzentration eines Leganden (Si) für verschiedene Tempera-

turen. Der Verlauf der Enthalpie hat im Allgemeinen einen hyperbolischen Verlauf. Bei Leganden mit unterschiedlicher Kristallstruktur in der festen Phase wird der Verlauf durch zwei hyperbolische Funktionen beschrieben. Es ergibt sich der in den Abbildungen gezeigte Verlauf der Enthalpie des festen Zustandes (Solidus-Linie) [82].

Bei der Temperatur  $T_1$  (Abbildung 5.9 (a)) liegt die Liquidus-Linie für alle Konzentrationen unterhalb der Solidus-Linie - das Legierungssystem ist bei dieser Temperatur flüssig.

Bei der Temperatur  $T_2$  (Abbildung 5.9 (b)) überschneiden sich die Linien für niedrige Si-Konzentrationen. Über die gemeinsame Tangentenregel werden jetzt drei Zustandsbereiche definiert. Links vom Schnittpunkt der gemeinsamen Tangente mit der Solidus-Linie liegt die Legierung in der kubisch-flächenzentrierten Kristallstruktur ( $\alpha$ -Phase) vor. Rechts des Schnittpunktes der gemeinsamen Tangente mit der Liquidus-Linie ist die Legierung flüssig. Zwischen den beiden Schnittpunkten gibt es ein Zwischenphasengebiet mit Entmischung. In diesem Zwischenphasengebiet befinden sich Au-Kristallite ( $\alpha$ -Phase) in einer gemischten Schmelze.

Bei der Temperatur  $T_3$  (Abbildung 5.9 (c)), der eutektischen Temperatur, liegt das Minimum der Liquidus-Linie auf der gemeinsamen Tangente. Zwischen den Bereichen der  $\alpha$ -Phase und  $\beta$ -Phase liegt ein Dreiphasenbereich.

Bei der Temperatur  $T_4$  (Abbildung 5.9 (d)) liegt die Liquidus-Linie oberhalb der gemeinsamen Tangente, d.h. die Legierung ist immer im festen Zustand, wobei es zwischen den Schnittpunkten wiederum einen Bereich der Entmischung in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase gibt.

Aus den Verläufen der Enthalpie bei verschiedenen Temperaturen kann das vollständige Phasendiagramm der Legierung Gold-Silizium (Abbildung 5.10 (a)) gewonnen werden. Das Diagramm zeigt, dass bei einem Mischungsverhältnis (Atomzahl) von 18,6 % Silizium in Gold die Schmelztemperatur der Legierung bei 363°C liegt. Die Einzelkomponenten hingegen haben wesentlich höhere Schmelzpunkte; Gold schmilzt bei 1064°C und Silizium bei 1414°C. Die Legierung ist nur unterhalb der waagrechten Linie (Solidus-Linie) bei 363°C vollständig fest. Am eutektischen Punkt bei 363°C und einer Konzentration von 18,6 % Silizium

in Gold, dem Schnittpunkt von Solidus- und Liquidus-Linie, geht die Legierung bei Erwärmung direkt vom festen in den vollständig flüssigen Zustand über. In den übrigen Bereichen oberhalb der eutektischen Temperatur liegt die Legierung in Mischphasen aus flüssigen und festen Bereichen vor.

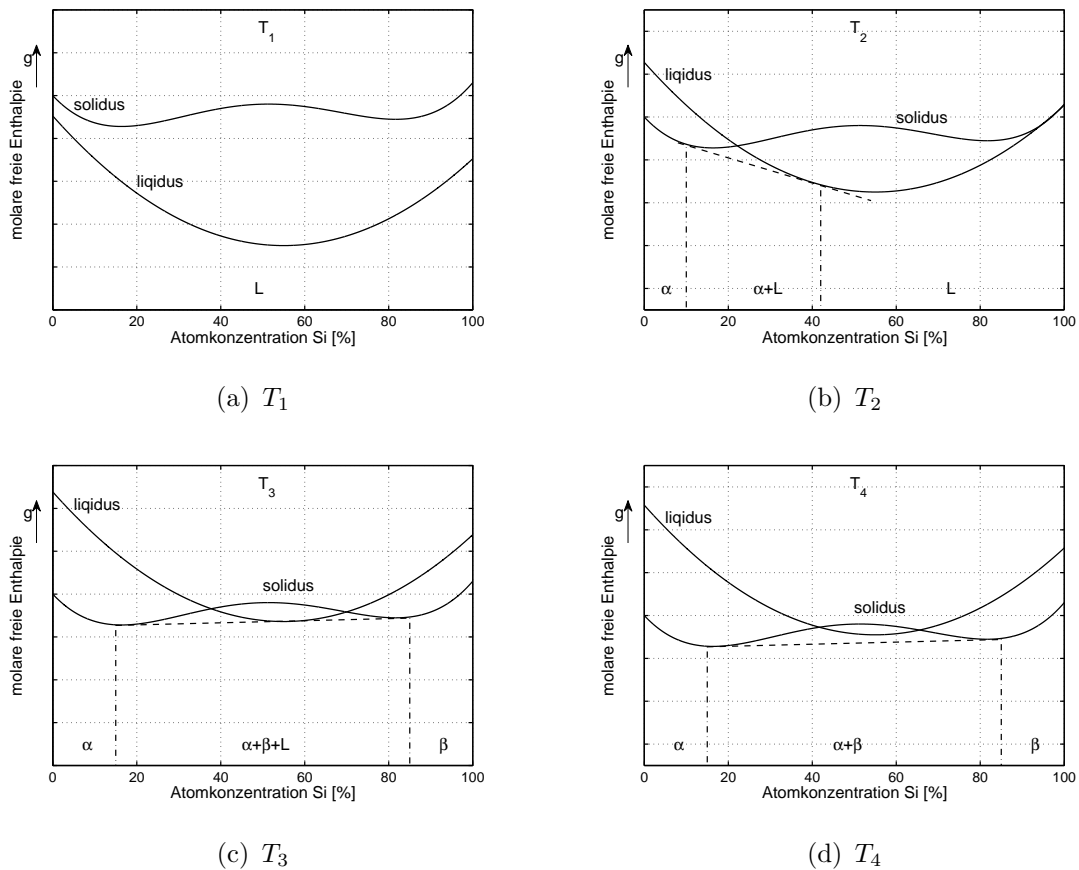


Abb. 5.9: Herleitung eines Phasendiagramms für  $T_1 > T_2 > T_3 > T_4$

Wird die Legierung am eutektischen Punkt abgekühlt, so entmischen sich bei langsamer Abkühlung die Phasen und es entstehen die zuvor beschriebenen Mischkristalle. Kühlt man die Legierung dagegen schnell ab, kann das Mischungsverhältnis bei entsprechenden Konzentrationsverhältnissen in einer amorphen Phase eingefroren werden [84].

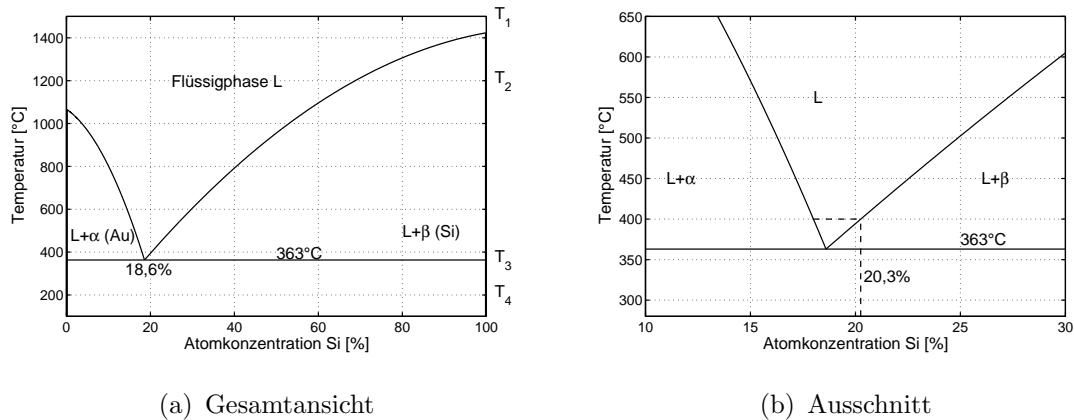


Abb. 5.10: Phasendiagramm der Legierung Au-Si [83].

### 5.2.2.1 Bildung des eutektischen Kontaktes

Da der eutektische Kontakt zwischen der Kontaktfläche auf der Leiterbahn und dem Silizium während des anodischen Bondens entstehen soll, kommt als binäre Legierung mit Silizium nur die Gold-Silizium-Legierung in Betracht, da einzig bei diesem System die eutektische Temperatur nur wenig oberhalb der üblichen Bondtemperatur liegt. In Kapitel 5.2.1.3 wurde die Problematik der unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen Silizium und Borosilikatglas bereits angesprochen und gezeigt, dass bei einer Bondtemperatur von rund  $300^{\circ}\text{C}$  die Differenz der Längenausdehnung am geringsten ist. Das in eben diesem Kapitel beschriebene Temperaturprofil gewährleistet Bondungen bis  $390^{\circ}\text{C}$ , ohne dass sich Spannungsrisse in den Substraten ausbilden.

Bei einer Bondtemperatur von  $390^{\circ}\text{C}$  diffundiert Gold in das Silizium, so dass sich eine flüssige Phase ausbilden kann. Das Gold wird sich auf Grund der verhältnismäßig geringen Menge verbrauchen, so dass diese flüssige Phase Au-Si eine Konzentration von etwa 20,3 Atom-% Silizium aufweisen wird, wie in Abbildung 5.10 (b) gezeigt [85, 86]. Ein rasches Abkühlen, welches den Zustand bei dieser Konzentration einfriert, ist bei dem im PIMMS durchgeführten Bondprozess nicht möglich. Daher wird sich an der Grenzfläche eine Zwischenschicht bilden, die aus kristallinen Bereichen reinen Siliziums bzw. Goldes be-

steht [87]. Über die Diffusion kann abgeschätzt werden, wie tief das Gold in das Silizium hinein diffundiert und eine Legierung mit diesem bilden kann.

### 5.2.2.2 Diffusionstiefe

Durch den hohen Anpressdruck, der beim anodischen Bonden entsteht, werden die Siliziumoberflächen und die Goldpads in sehr engen Kontakt gebracht, so dass die erhöhte Temperatur eine Diffusion zwischen Gold und Silizium bewirkt. Es bildet sich eine Mischkonzentration an der Grenzfläche zwischen Gold und Silizium aus, die unter den oben genannten Bedingungen eine flüssige Phase ausbildet, beim Abkühlen erstarrt und einen elektrischen Kontakt zwischen den Leiterbahnen und den Siliziumelektroden herstellt.

Das Konzentrationsprofil  $c(x, t)$  kann aus der orts- und zeitabhängigen Diffusionsgleichung (2. Fick'sches Gesetz) errechnet werden:

$$D(T) \frac{d^2 c}{dx^2} = \dot{c} \quad (5.4)$$

Es gelten die folgenden Randbedingungen, um die Gleichung zu lösen:

$$c(x, 0) = 0 \quad (5.5)$$

$$c(\infty, t) = 0 \quad (5.6)$$

Da die Anzahl der Teilchen konstant ist, gilt:

$$\int_0^\infty c(x, t) dx = \rho_a = konst. \quad (5.7)$$

Das Konzentrationsprofil, welches durch Einwirken der Temperatur  $T$  bei der Dauer  $t$  entsteht, kann nach Gauß als Exponentialfunktion beschrieben werden [84]:

$$c(x) = \frac{\rho_a}{\sqrt{\pi D(T)t}} e^{-\frac{x^2}{4D(T)t}} \quad (5.8)$$

Der temperaturabhängige Diffusionskoeffizient  $D(T)$  errechnet sich aus dem materialabhängigen Wert  $D_0$  und der Aktivierungsenergie  $W_{\text{diff}}$

durch folgende Exponentialfunktion:

$$D(T) = D_0 e^{-\frac{W_{\text{diff}}}{kT}} \quad (5.9)$$

Die Werte für  $D_0$  und  $W_{\text{diff}}$  einiger Elemente in kristallinem Silizium können Tabelle 5.1 entnommen werden.

Element	$D_0$ $10^{-3} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$	$W_{\text{diff}}$ eV
Al	80	3,47
As	0,2	3,56
Au	0,01	1,13
Ga	36	3,51
In	160	3,90
Li	0,02	0,66
Sb	56	3,94

Tabelle 5.1: Werte für den präexponentiellen Faktor  $D_0$  und die Aktivierungsenergie  $W_{\text{diff}}$  verschiedener Elemente in kristallinem Silizium [88].

Abbildung 5.11 stellt den Verlauf der Konzentration von Gold in Silizium bei verschiedenen Temperaturen gemäß Gleichung 5.8 graphisch dar. Für den verwendeten Bondprozess, bei einer Prozessdauer von etwa 30 Minuten einschließlich Aufheizen und Abkühlen, ergibt sich eine Tiefe des eindiffundierten Goldes von 2-3  $\mu\text{m}$ . Die Goldmenge des etwa 0,5  $\mu\text{m}$  dicken Pads ist zu gering, als dass sich eine eutektische Zwischenschicht bis zu der errechneten Tiefe bilden könnte, somit wird vielmehr eine dünne eutektische Schicht entstehen, während tiefer im Silizium bis zu der errechneten Tiefe ein Mischbereich zu erwarten ist [89].

### 5.2.3 Materialwahl für die Leiterbahnen

Das Material, aus dem die Leiterbahnen hergestellt werden, muss eine Reihe von Anforderungen erfüllen. Da es als Leiter genutzt wird, soll der spezifische Widerstand möglichst gering sein. In Kapitel 5.2.4 wird die Bedeutung der elektrischen Eigenschaft der Leiterbahn und des eutektischen Kontakts genauer beschrieben. Es muss durch nass- oder

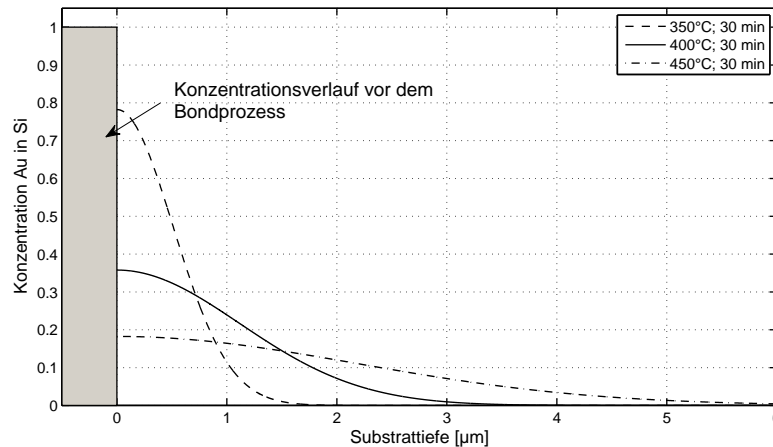


Abb. 5.11: Diffusionstiefe von Gold in Silizium bei verschiedenen Temperaturen und einer Prozesszeit von 30 Minuten (inkl. Aufheizen und Abkühlen)

trockenchemische Verfahren selektiv zu Gold strukturierbar sein, wobei als Maske zur Strukturierung konventionelle Fotolacke verwendet werden sollen. Es muss eine hohe Selektivität gegenüber dem Trockenätzverfahren mit Schwefelhexafluorid ( $\text{SF}_6$ ) aufweisen, da dieses zur Strukturierung des Siliziums bei der Herstellung der Elektroden genutzt wird und die Leiterbahnen bei der Grabenätzung dem  $\text{SF}_6$ -Plasma ausgesetzt sind. Da Gold zur Bildung des eutektischen Kontakts mit Silizium verwendet wird, darf das Material der Leiterbahn bei der verwendeten Bondtemperatur von  $390^\circ\text{C}$  keine Legierung mit Gold oder Silizium bilden und der Diffusionskoeffizient des Leiterbahnmaterials in Silizium und Gold muss bei der angegebenen Temperatur ausreichend gering sein.

### 5.2.3.1 Schichtsystem Aluminium / Titannitrid (Al / TiN)

Aluminium ist aus mehreren Gründen ein sehr geeignetes Material zur Herstellung der Leiterbahnen. Mit einem spezifischen elektrischen Widerstand von  $0,027 \frac{\Omega\text{mm}^2}{\text{m}}$  [90] ist dieser ausreichend gering zur Herstellung von elektrischen Leitern. Aluminium wird in der Mikrosystemtechnik auch als Maskierung beim Trockenätzen mit  $\text{SF}_6$  verwendet und

weist daher eine ausreichend hohe Selektivität gegenüber dem Silizium-Prozess auf. Außerdem ist es nasschemisch mit Secco-Ätze strukturierbar [91].

Allerdings lässt sich Aluminium (als Leiterbahn) mit Goldpads zur Bildung der eutektischen Kontakte auf Grund der schnellen Legierungsbildung zwischen Aluminium und Gold nicht ohne weitere Zwischenschicht als Diffusionsbarriere verwenden. Abschätzungen nach Referenz [92] zeigen, dass sich bereits bei 200°C in weniger als einer Minute eine Zwischenschicht mit durchschnittlich 70 Atom-% Gold gebildet hat, bei deren Bildung das gesamte Gold des 0,5 µm dicken Pads verbraucht wird. Das Gold würde vollständig in die Leiterbahn hindiffundieren und stünde somit nicht mehr zur Verfügung, um einen leitfähigen elektrischen Kontakt mit dem Silizium zu bilden.

In der Halbleiterherstellung hat sich Titanitrid (TiN) als sehr geeignete Diffusionsbarriere für hochintegrierte Bauelemente erwiesen. Es kann reaktiv gesputtert werden und weist abhängig von den Prozessparametern einen elektrischen Widerstand von 0,25-1,3  $\frac{\Omega\text{mm}^2}{\text{m}}$  auf [93, 94]. In der Literatur [95] finden sich Daten des Diffusionskoeffizienten für die Diffusion von Aluminium in TiN. Da in diesem Fall die Diffusion gering ist und sich das Aluminium praktisch nicht verbraucht, wird Gleichung 5.4 mit geänderten Randbedingungen gelöst. Es ist jetzt nicht die Teilchenzahl konstant, sondern die Konzentration an der Oberfläche ( $x = 0$ ) der TiN-Schicht:

$$c(0, t) = 1; \quad (5.10)$$

Unter Verwendung der Fehlerfunktion  $\text{erfc}()$  ergibt sich folgende Lösung der Differenzialgleichung:

$$c(x) = \text{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{D(T)t}} \right) \quad (5.11)$$

Wie die errechnete Eindringtiefe, graphisch dargestellt in Abbildung 5.12, zeigt, findet eine Diffusion von Aluminium in TiN bei 390°C nur in der obersten Atomlage der Verbindung statt. Die Rechnung zeigt, dass eine Barrierendicke von wenigen nm ausreichen müsste, um dem Bondprozess standzuhalten. In der Praxis hat sich jedoch gezeigt, dass bereits kleine Defekte in der Diffusionsbarriere eine vielfach höhere Diffusion

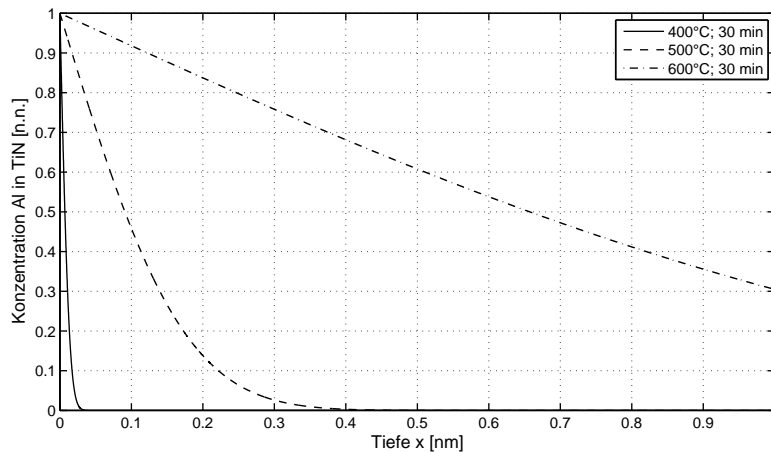


Abb. 5.12: Diffusionstiefe von Al in TiN bei verschiedenen Temperaturen und einer Einwirkzeit von 30 Minuten

zulassen und somit eine Diffusionsbarriere, die reaktiv gesputtert hergestellt wird, eine Dicke von 100-200 nm aufweisen sollte, um zuverlässig die gegenseitige Diffusion von Aluminium und Gold zu verhindern.

Weitere Metallschichten, die prinzipiell auch als Diffusionsbarriere geeignet sind, wie z.B. Wolfram, Nickel oder Tantal, erwiesen sich bei Testprozessen (500°C, 60 Min.) als nicht geeignet. Bei der Verwendung von 100 nm TiN als Diffusionsbarriere konnte nach 120 Minuten und 500°C keine Veränderung festgestellt werden, so dass diese Barriere für die Herstellung des PIMMS geeignet ist.

Abbildung 5.13 (a) zeigt den gesamten Schichtaufbau der Leiterbahn einschließlich des Goldpads. Das Schichtpaket bestehend aus etwa 500 nm Al, 100 nm TiN und 500 nm Au wird nacheinander auf das Glassubstrat aufgesputtert. Die Strukturierung erfolgt anschließend mit der Goldschicht beginnend nass- bzw. trockenchemisch für die TiN-Schicht. Da das TiN im Siliziumätzprozess angegriffen werden würde, wird es nach dem Ätzen des Goldes unter Verwendung derselben Maske mit  $SF_6$  trockenchemisch strukturiert. Auf diese Weise können auch Schichtspannungen auf Grund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten reduziert werden, da die TiN Schicht nicht die gesamten Al-Leiterbahnen bedeckt.

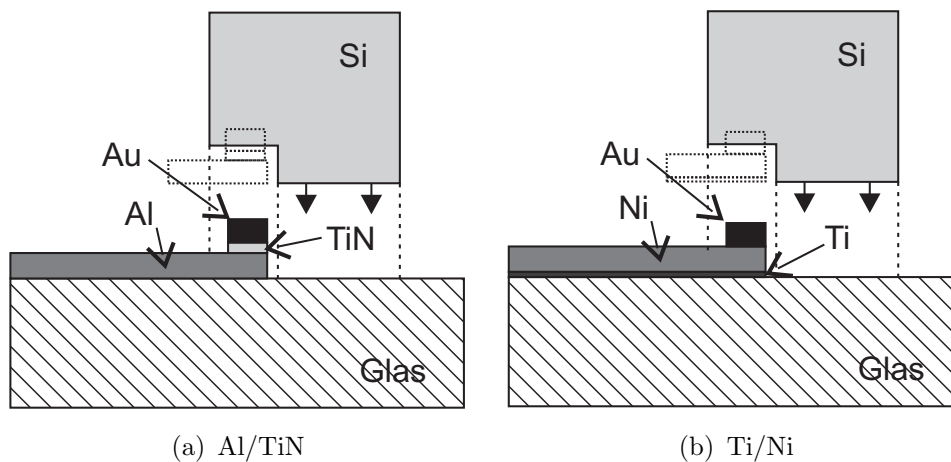


Abb. 5.13: Schichtaufbau der beiden vorgestellten Varianten zur Herstellung der Leiterbahnen

### 5.2.3.2 Schichtsystem Titan / Nickel (Ti / Ni)

Nickel erfüllt die zuvor formulierten Anforderungen an die Leiterbahnen weitgehend. Die Leitfähigkeit ist mit  $0,087 \frac{\Omega\text{mm}^2}{\text{m}}$  [90] etwas schlechter als bei Aluminium, dafür ist jedoch keine Diffusionsbarriere notwendig, da Gold und Nickel ausreichend langsam und erst bei höheren Temperaturen eine Legierung bilden. Nickel kann nasschemisch selektiv zu Gold strukturiert werden. Zur besseren Haftung des Nickels auf dem Glas wird allerdings eine Haftschiicht bestehend aus Titan benötigt. Eine solche Haftschiicht ist nur etwa 20 nm dick und wird mit der Maske zur Strukturierung des Nickels ebenfalls nasschemisch geätzt. Der Herstellungsaufwand des in Abbildung 5.13 (b) gezeigten Schichtaufbaus mit 20 nm Titan, 500 nm Ni und 500 nm Gold ist einfacher, da sich alle drei Schichten nacheinander nasschemisch strukturieren lassen. Dieser Schichtaufbau verzichtet auf reaktive Sputterprozesse, die im Allgemeinen einen etwas höheren Prozessaufwand bedeuten und schlechtere Reproduzierbarkeit aufweisen.

Die aus Literaturwerten [96] berechnete Diffusionstiefe beträgt, wie in Abbildung 5.14 graphisch dargestellt, für 390°C bei 30 Minuten etwa 50 nm.

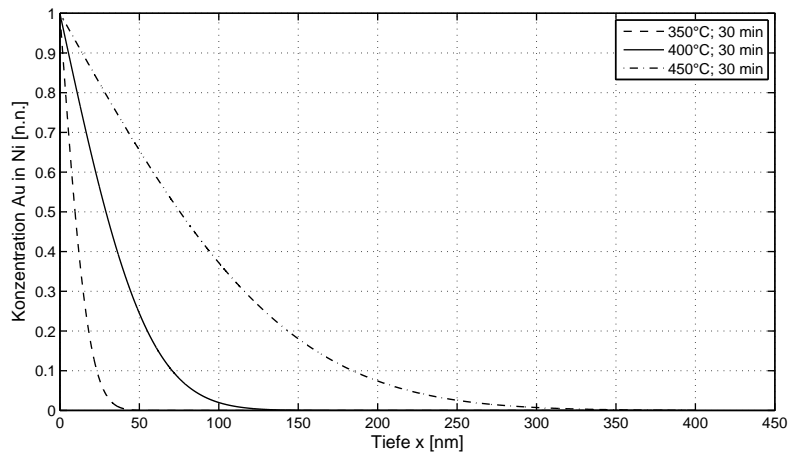


Abb. 5.14: Diffusionstiefe von Au in Ni bei verschiedenen Temperaturen und einer Einwirkzeit von 30 Minuten

#### 5.2.4 Elektrische Eigenschaften

Aus prozesstechnischer Sicht bedeutet die Variante mit Nickel als Leiterbahn und zusätzlicher Haftschiicht aus Titan weniger Aufwand in der Realisierung. Dass der Serienwiderstand der Leiterbahn höher liegt als bei der Aluminium-Variante, ist für die Verwendung als Zuleitung zu den Separatorelektroden, die mit Frequenzen von bis zu 50 MHz umgeladen werden müssen (siehe Kapitel 3.1.4.2), jedoch unkritisch, wie die folgende Abschätzung zeigt. Für die mittlere Zuleitungslänge von 3,5 mm beträgt der Widerstand einer Nickel-Leiterbahn bei  $R_{Leiter} \approx 6,0 \Omega$  und lässt sich durch Verwendung von Aluminium auf  $1,9 \Omega$  reduzieren.

Einen weiteren Beitrag zum Zuleitungswiderstand leistet der Übergangswiderstand zwischen Metall und Halbleiter. Ladungsträger müssen beim Übergang zwischen Metall und Halbleiter eine Energiebarriere überwinden, wodurch die Strom- Spannungskennlinie des Kontakts nicht linear wird und ähnlich einer Diode eine Sperr- und eine Flussrichtung aufweist. Dieser Effekt wurde im Jahre 1938 von Schottky untersucht und beschrieben [97, 98]. Die Barrierenhöhe  $V_B$  beträgt für den Übergang Gold in Silizium 0,79 eV für n-dotiertes und 0,25 eV für p-dotiertes Silizium [99]. Abhängig ist die Barrierenhöhe von der Austrittsarbeit

des Metalles und der Lage des Leitungs- bzw. Valenzbandes im Halbleiter. Da die Sperrschichtweite im Halbleiter mit zunehmender Dotierung ab- und mit abnehmender Weite die Tunnelwahrscheinlichkeit von Ladungsträgern durch die Barriere hindurch zunimmt, kann über eine hohe Dotierung des Halbleiters ein ohmscher Metall-Halbleiterkontakt mit linearer Strom- Spannungskennlinie erzielt werden. Es gilt für den Kontaktwiderstand  $R$  im n-Halbleiter mit der Dotierung  $N_d$  [99]:

$$\ln(RA) \propto \frac{1}{\sqrt{N_d}} \quad (5.12)$$

Bei der Herstellung des PIMMS wurde n-dotiertes Silizium mit einer Leitfähigkeit von 0,001-0,002  $\Omega$  cm verwendet, um einen ohmschen Kontakt mit niedrigem Widerstand herzustellen. Bei einer Kontaktfläche  $A$  von 0,01 mm<sup>2</sup> beträgt der gemessene Kontaktwiderstand an den Elektroden des Separators  $R_{Kontakt} \approx 2,2 \Omega$ .

Die Kapazität der Elektroden kann grob durch die einzelnen Kapazitäten zu den jeweils benachbarten Elektroden und zu der Gegenelektrode abgeschätzt werden. Sie beträgt im Vakuum  $C_{Elektroden} < 0,1$  pF. Der Kapazitätsbelag der Zuleitung auf dem Chip kann als Koplanarleitung angenähert werden und beträgt für die gesamten Leiterlänge  $C_{Leitung} < 0,2$  pF. Die 3dB Grenzfrequenz der Zuleitung zu den Elektroden beträgt für die Nickelleiterbahnen somit:

$$f_{Grenz} > 64 \text{ GHz} \quad (5.13)$$

Das Ergebnis wurde durch praktische Vergleiche bestätigt und zeigt, dass beide Leiterbahnsysteme im PIMMS eingesetzt werden können, ohne Auswirkung auf die Funktion des Chips zu haben.

### 5.3 Seitenwandbeschichtung

Wechselwirkungen der Seitenwände mit dem Probengas können das Messergebnis beeinflussen und insbesondere die elektrischen Eigenschaften der Silizium-Oberflächen verändern. Eine Seitenwandbeschichtung der Elektrode mit einem inerten Metall, wie z.B. Platin, verringert die

Wechselwirkungen und kann optional - je nach Anwendung und Probegas - auf die Siliziumstrukturen aufgebracht werden.

Für die Wahl des Abscheideprozesses der Metallbeschichtung ist die jeweilige Kantenabdeckung bedeutend. Im Gegensatz zum Hochvakuumaufdampfen erfolgt beim Sputtern eine moderate Abscheidung auf den Seitenwänden. Die Materialquelle beim Hochvakuumaufdampfen ist punktförmig und das Substrat in einigem Abstand angebracht, so dass die Winkelverteilung der auftreffenden Teilchen gering ist. Während des Transportvorgangs der abzuscheidenden Teilchen von der Quelle zum Substrat finden beim Hochvakuumaufdampfen durch den geringen Druck keine Stöße statt, so dass keine Streuung der Teilchen erfolgt. Beim Sputtern hingegen ist die Quelle (Target) flächenförmig und im Abstand von einigen Zentimetern parallel zum Substrat angebracht. Üblicherweise schlagen Argon-Ionen Teilchen des Targets aus den obersten Atomlagen heraus, wodurch es bereits im Target zu einer Streuung der Teilchen kommt [100], so dass die Teilchen die Targetoberfläche ungerichtet verlassen. Der Transport der Teilchen vom Target zum Substrat kann bei niedrigem Argondruck nahezu ballistisch erfolgen, wobei keine bis wenig Stöße stattfinden. Bedingt durch einen hohen Druck und einer daraus resultierenden geringen mittleren freien Weglänge der Teilchen ist die Wechselwirkung mit dem Argon so groß, dass die Teilchen auf ihrem Weg zum Substrat weiter gestreut werden und somit, wie Abbildung 5.15 (b) darstellt, auch die Seitenwände der Strukturen mit hohem Anisotropieverhältnis beschichten.

Das Platin wird anschließend mit einem rein physikalischen Ätzprozess strukturiert. Der gerichtete Ionenbeschuss ätzt die Schicht derart, dass die Ätzrate auf den Flächen, welche senkrecht zur Ionenrichtung liegen, wesentlich größer ist als auf den Flächen, die parallel ausgerichtet sind (siehe Abbildung 5.15 (c)). Ein geringer Druck beim Ätzen reduziert die Zahl der Stöße der Ionen untereinander, so dass die Streuung der Ionen sehr gering ist und somit folglich kein Ionenbeschuss auf den Seitenwänden zu beobachten ist. Das Platin wird also auf allen Flächen vollständig entfernt, nur auf den Seitenwänden bleibt eine Schicht stehen. Da der rein physikalische Ätzprozess auch die übrigen Oberflächen inklusiv der Leiterbahnen angreift, ist ein Überätzen der Strukturen unbedingt zu vermeiden, um Schäden an den Leiterbahnen und Kontakten zu verhindern.

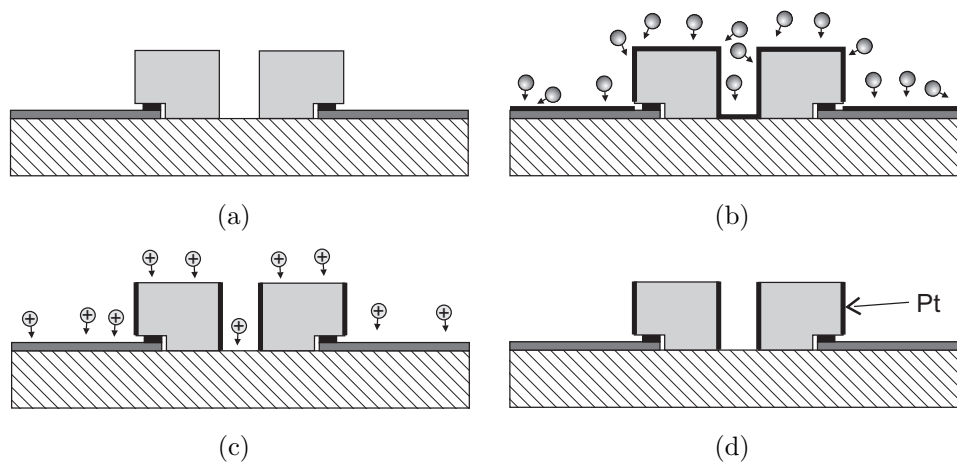


Abb. 5.15: Seitenwandbeschichtung: (a) Elektroden des Massenseparators im Querschnitt (b) Mittels Sputtern erfolgt eine moderate Kantenabdeckung. (c) Der Ionenbeschuss beim anschließenden physikalischen Ätzen ist gerichtet. (d) Da die Ätzrate an den Seitenwänden geringer ist, bleibt das Platin dort erhalten.

## 5.4 Anodisches Bonden des oberen Glases

Die gefertigten Siliziumstrukturen auf dem unteren Glas werden vor dem Vereinzeln der Systeme mit einer Abdeckung - dem oberen Glas - versehen. Das obere Glassubstrat enthält auch einige Leiterbahnen und Metallflächen, die die Ionenflugbahn im PIMMS beeinflussen. Die Herstellung dieser Leiterbahnen erfolgt analog zur Herstellung des unteren Substrates. Um die Metallflächen elektrisch zu kontaktieren, werden auch beim oberen Substrat eutektische Kontakte benötigt, die durch eine isotrope Stufenätzung von etwa 700 nm Tiefe in das Silizium, gemäß Abbildung 5.16 (a), vorbereitet werden müssen. Die Tiefe der Stufenätzung ergibt sich, wie bei den bereits beschriebenen Kontakten, aus den Metallthicken auf dem Glas. Nach dem anodischen Bonden bei erhöhter Temperatur, während dem sich zwischen Gold und Silizium ein Eutektikum bildet (vgl. dazu Kapitel 5.2), sind auch die oberen Metallflächen mit den Siliziumstrukturen elektrisch verbunden, wie Abbildung 5.16 (b) zeigt.

Der Bondprozess für das obere Glassubstrat wird in etwas abgeänder-

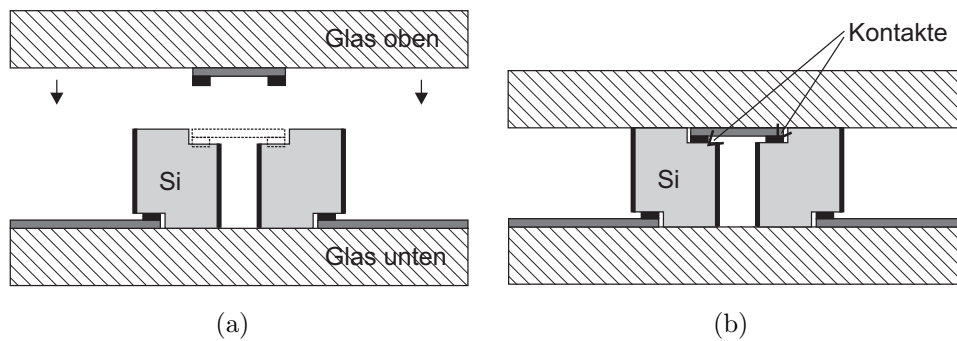


Abb. 5.16: Bonden des oberen Glases: (a) Die Siliziumstrukturen werden mit einer Ätzung vorbereitet, um den Kontakt aufzunehmen. (b) Nach dem Bonden sind die Silizium-Elektroden über die Leiterbahn auf dem oberen Glas elektrisch miteinander verbunden.

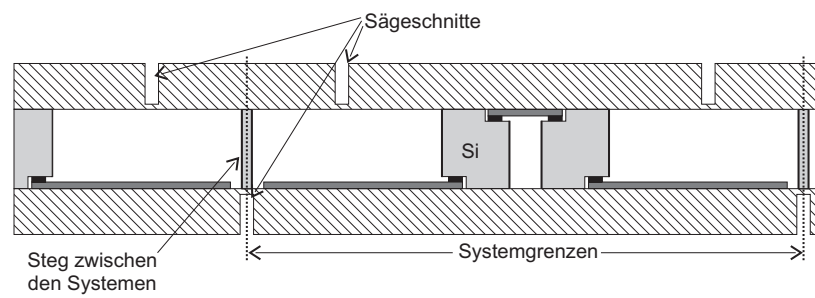
ter Form ausgeführt. Die Bondspannung wird, verglichen mit dem ersten Bondprozess, zwischen dem unteren Glas und dem strukturierten Siliziumsubstrat von 600 auf 1.000 V erhöht, um den Spannungsabfall an dem zusätzlichen Glassubstrat auszugleichen [79]. Auf Grund der stark unterschiedlichen Flächengrößen im Zentrum des Substrates, verglichen mit den Außenbereichen, wird schrittweise von innen nach außen gebondet. Im Zentrum des Substrates sind die Bondflächen sehr gering und werden lediglich durch die Elektroden und die übrigen Strukturen repräsentiert. Im Außenbereich des Siliziumsubstrates bleibt ein Ring von einigen Millimetern Breite stehen, der den gebondeten Substraten genügend Halt für die Handhabung gibt und die Hohlräume zwischen den Strukturen nach außen hin dicht abschließt (siehe Kapitel 5.5). In Abbildung 5.18 zeigen die dunklen Bereiche die Silizium-Strukturen und die Elektroden, die hellen Bereiche sind die durch das entfernte Silizium gebildeten Hohlräume zwischen den Substraten. Die ungleichmäßige Stromverteilung auf Grund der unterschiedlichen Flächenverteilung lässt die Bondfront zeitlich von außen nach innen verlaufen, was zu hohen mechanischen Spannungen im Zentrum führt [101]. Das Ergebnis einer solchen Bondung ist ein kreisförmiger Bruch des oberen Glassubstrates bis hin zur vollständigen Zerstörung der gesamten Systeme durch sich ausbreitende Risse. Ein schrittweises Vergrößern der Kathode durch den Einsatz unterschiedlich großer Graphitelektroden kann die unterschiedliche Strom-

verteilung ausgleichen und stellt den Verlauf der Bondfront, die sich vom Zentrum nach außen ausbreitet, sicher. Entstehende mechanische Spannungen können sich so einfacher ausgleichen. Siliziumstege zwischen den einzelnen Systemen, wie sie Abbildung 5.18 (b) zeigt, geben den gebondeten Substraten zusätzliche Stabilität.

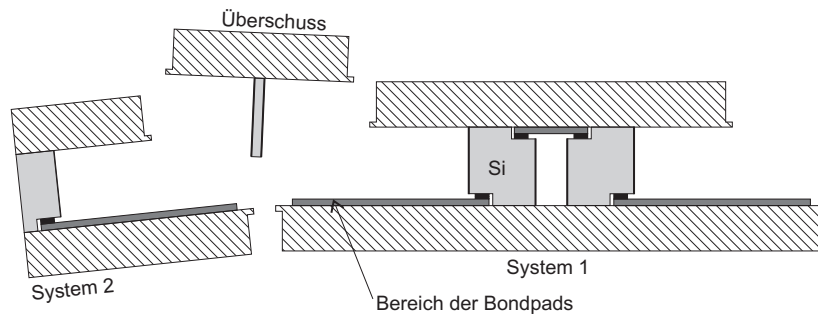
## 5.5 Vereinzeln der Systeme

Die Systeme sind in der Weise aufgebaut, dass sie durch Sägen der beiden Glassubstrate vereinzelt werden können. Das Sägeraster unterscheidet sich auf den beiden Substratseiten, da die obere Abdeckung kleiner dimensioniert sein muss, um die Bondpads auf dem unteren Glas erreichen zu können. Abbildung 3.18 zeigt die unterschiedliche Größe der Gläser des PIMMS-Chips und die Lage der Bondpads.

Um die Partikelbelastung so gering wie möglich zu halten, werden die Gläser, wie aus Abbildung 5.17 (a) ersichtlich ist, lediglich bis auf  $20\mu\text{m}$  eingesägt. Kühlwasser, das beim Sägen von Glas und Silizium zwingend benötigt wird, kann weder vom Rand der Substrate noch durch den Sägeschnitt in die Systeme gelangen, so dass eine Beeinträchtigung der Systeme durch Partikel ausgeschlossen wird. Nach dem Brechen der Substrate entlang der Sägelinien werden die Systeme vereinzelt und die Stege an den Systemgrenzen können mitsamt dem überflüssigen Glas, welches über den Bondpads liegt, entfernt werden. Abbildung 5.17 (b) zeigt, wie die Systeme vereinzelt werden.



(a) Einbringen der Sägeschnitte an der Systemgrenze von oben und unten



(b) Vereinzeln der Systeme und Entfernen der überflüssigen Glasteile

Abb. 5.17: Sägen und Vereinzeln der Systeme

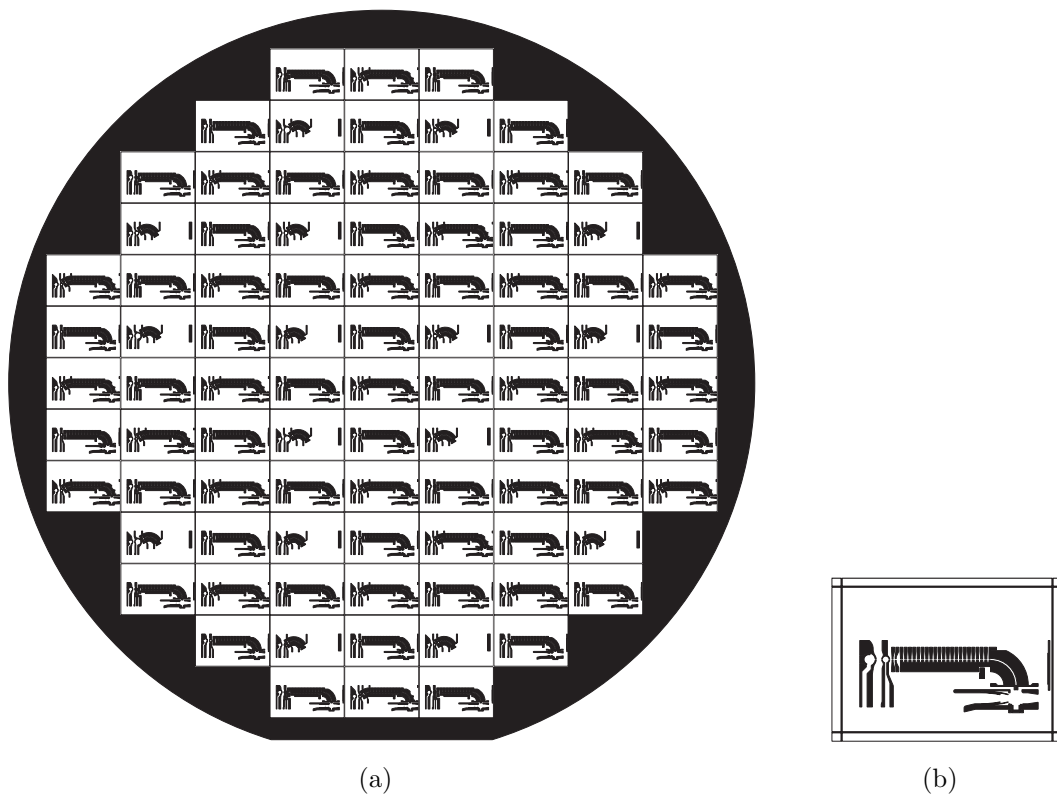


Abb. 5.18: Bondflächen: (a) Die ringförmigen Silizium-Strukturen im äußeren Bereich sorgen für die nötige Stabilität. (b) Einzelsystem mit umgebenden Silizium-Stegen



# Kapitel 6

## Charakterisierung

### 6.1 Messaufbau

Messungen mit dem PIMMS werden unter Vakuum bei einem Druck von  $< 1 \text{ Pa}$  durchgeführt. Das System ist zu den Seiten hin offen, so dass ein Evakuieren zwischen den beiden Glassubstraten möglich ist. Hierzu wird das System in einem Vakuumrezipienten untergebracht. Sowohl die Medienzuführung als auch die gesamten elektrischen Signale zur Ansteuerung des PIMMS werden über vakuumdichte Verbindungen in das Gehäuse hineingeführt. Auf Grund der Vielzahl an Signalen und Anforderungen ist der gesamte Aufbau vollautomatisiert und wird mit einem PC als Benutzerschnittstelle gesteuert. Im Wesentlichen werden zwei verschiedene Realisierungen verfolgt. Die erste ist ein stationärer Aufbau, der sehr flexibel ist, über eine eigene Einrichtung zur Mischung von Probengasen verfügt und bei dem Werte wie Druck und Fluss - sowohl des Probengases als auch des Edelgases für die Plasmakammer - überwacht und eingestellt werden können. Im Folgenden wird dieser Aufbau als „experimenteller Aufbau“ bezeichnet. Der zweite Aufbau ist anwendungsorientiert, er wird im Folgenden als „anwendungsorientierter Aufbau“ bezeichnet. Er ist kleiner, transportabel und im Vergleich zu dem vorgenannten Aufbau im Hinblick auf die Probenzuführung einfacher realisiert. Durch individuelle Anpassung muss dieser Messaufbau an die Druckverhältnisse der Messaufgabe angepasst werden.

In den folgenden Unterkapiteln werden das Konzept und die Reali-

sierung des Messrezipienten, der Elektronik und der Software beschrieben. Die meisten der verwendeten Komponenten wurden eigens für das PIMMS entwickelt, um den Anforderungen gerecht zu werden, Messungen in Echtzeit zu ermöglichen und den Aufbau so einfach und effizient wie möglich zu gestalten. Da die mikrosystemtechnische Realisierung des PIMMS-Chips im Rahmen dieser Arbeit im Mittelpunkt steht, wurde auf die Miniaturisierung der Peripherie verzichtet. Auf Möglichkeiten der Miniaturisierung wird im Einzelnen in den jeweiligen Unterkapiteln hingewiesen.

### 6.1.1 Aufbau und Verbindungstechnik

Um die Messungen durchführen zu können, wurde eine Systemplatine entwickelt, auf die der PIMMS-Chip plaziert wird, welche zum einen eine bequeme Handhabung gewährleistet und zum anderen einen schnellen Wechsel der Systeme ermöglicht, so dass Tests an verschiedenen Systemen und Strukturvariationen einfach durchgeführt werden können. Durch das angewendete Wedge-Wedge-Bondverfahren [21] werden die Nickelbondpads des Systems mit den Kupferflächen auf der Platine durch Aluminiumdraht mit einem Durchmesser von  $50\ \mu\text{m}$  elektrisch verbunden. Um mit der keilförmigen Bondnadel die Bondpads des Systems zu erreichen, müssen diese von oben frei zugänglich sein. Da sich die Bondpads auf dem unteren Glas befinden, dürfen diese nicht durch Siliziumstrukturen abgedeckt werden. Durch den in Kapitel 5.5 beschriebenen Vereinzelungsvorgang ist das obere Glas derart gebrochen worden, dass ein freier Zugang zu den Bondpads gewährleistet ist.

Für die Gaszuführung werden kunststoffummantelte Glaskapillaren in die entsprechende Aufnahme des Systems eingeklebt. Der Außendurchmesser der verwendeten Anschlusskapillaren darf auf Grund der Dimensionierung der Aufnahme maximal  $250\ \mu\text{m}$  betragen. Der Innendurchmesser und die Länge der Kapillare bestimmen ihren Flusswiderstand, der je nach verwendetem Messaufbau an die jeweilige Messaufgabe angepasst ist und über die in Kapitel 3.2.2.1 beschriebenen Gleichungen dimensioniert werden kann. Durch die Variation der Länge und durch die Vielzahl an verfügbaren Innendurchmessern der Kapil-

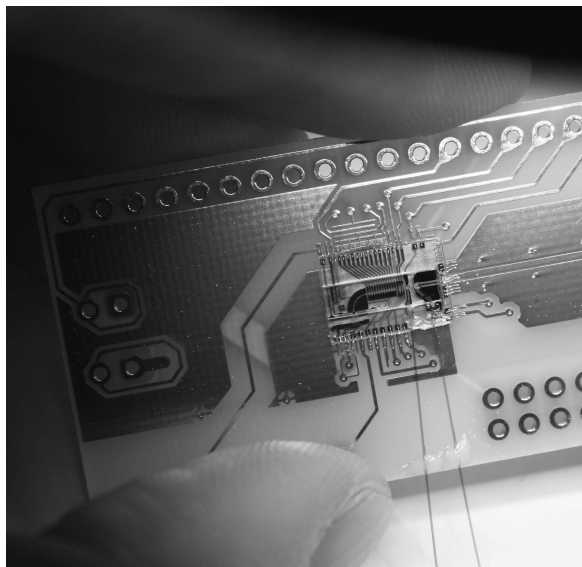


Abb. 6.1: Drahtgebondetes PIMMS auf der steckbaren Systemplatine.

laren lassen sich nahezu alle benötigten Druck- und Flussverhältnisse der Anwendung einstellen.

Abbildung 6.1 zeigt einen PIMMS-Chip mit Systemplatine. Nach unten zeigend sind die Kapillaren für das Probengas sowie die der Gaszuführung der Plasmakammer zu sehen. Nach rechts abgänglich vom System liegt eine Streifenleitung für die Mikrowellenzuführung der Plasmakammer. Die zahlreichen Anschlüsse im oberen sowie im unteren Bereich dienen den Gleichspannungspotenzialen der Ionenoptik und Wechsellspannungssignalen des Massenanalysators.

## 6.1.2 Vakuumrezipient

Der Vakuumrezipient des anwendungsorientierten Aufbaus ist aus Aluminium gefertigt und verfügt über eine ausreichende Anzahl an Vakuumflanschen, die flexibel für elektrische und Gas-Zuführungen genutzt und angepasst werden können. Die Systemplatine wird auf eine mehrlagige Platine aufgesteckt, die durch einen Schlitz in einer der Seitenwände hindurchragt und vakuumdicht dort eingeklebt ist. Nahezu alle elektrischen Signale werden durch die inneren Lagen der Platine aus dem Vakuum herausgeführt und können mittels Steckverbindun-

gen an die Elektronik angeschlossen werden. Die Mikrowellenleistung der Plasmakammer und die Hochspannung der MCP werden in diesem Aufbau über separate Flansche zugeführt. Über ein Sichtfenster kann das System im Betrieb beobachtet werden, um z.B. den korrekten Betrieb der Plasmakammer sicherzustellen.

Die Kapillaren der Gaszuführungen werden im Inneren des Rezipienten an eine Rohrdurchführung angeschlossen, außen erfolgt die weitere Gasversorgung über Edelstahlrohrleitungen.

Dieser Aufbau ist sehr flexibel und kann auf einfache Weise an die Bedürfnisse neuartiger Systeme angepasst werden, da sämtliche Anschlüsse über die Platine erfolgen. Der Nachteil dieses flexiblen Systems sind die, durch Bauart und Größe des Rezipienten bedingten, langen elektrischen Zuführungen. Induktivitäts- und Kapazitätsbelag der Leitungen führen insbesondere bei der Übertragung der Wechselspannungssignale des Massenanalysators zu einer frequenzabhängigen Dämpfung und somit zu einer Vergrößerung der An- und Abfallzeiten der Signale, sowie zu einer Erhöhung der Welligkeit.

Der experimentelle Aufbau hingegen besteht aus einer gefrästen Aluminiumabdeckung, die vakuumdicht auf eine ebenfalls mehrlagige Platine geschraubt wird. Die Abdeckung verfügt lediglich über einen Anschluss für die Vakuumpumpe und ein optionales Sichtfenster, durch das das System im Betrieb beobachtet werden kann. Einschrauber in der Platine ermöglichen die Durchführung der Kapillaren, so dass die Systemplatine zunächst auf die Vakuumplatine aufgesteckt wird, dann die Kapillaren an die Einschrauber angeschlossen werden und im letzten Schritt die Abdeckung auf die Vakuumplatine aufgesetzt wird. Die elektrischen Bauelemente der letzten Verstärkerstufe werden über minimale Leitungslängen direkt an die Kontakte der Systemplatine herangeführt, wodurch sich eine optimale Signalübertragung realisieren lässt [102]. Kritische Schaltungsteile befinden sich systemnah an oder auf der Rückseite der Vakuumplatine.

Die Vakuumerzeugung erfolgt bei dem anwendungsorientierten Aufbau über eine konventionelle Turbomolekularpumpe zusammen mit einer mehrstufigen Drehschieberpumpe. Um auch bei höheren Betriebsdrücken, wie z.B. bei den geforderten  $0,1 - 1 \text{ Pa}$ , messen zu können, ist der Aufbau für ein zusätzliches Drosselventil vorgesehen, mit dem der

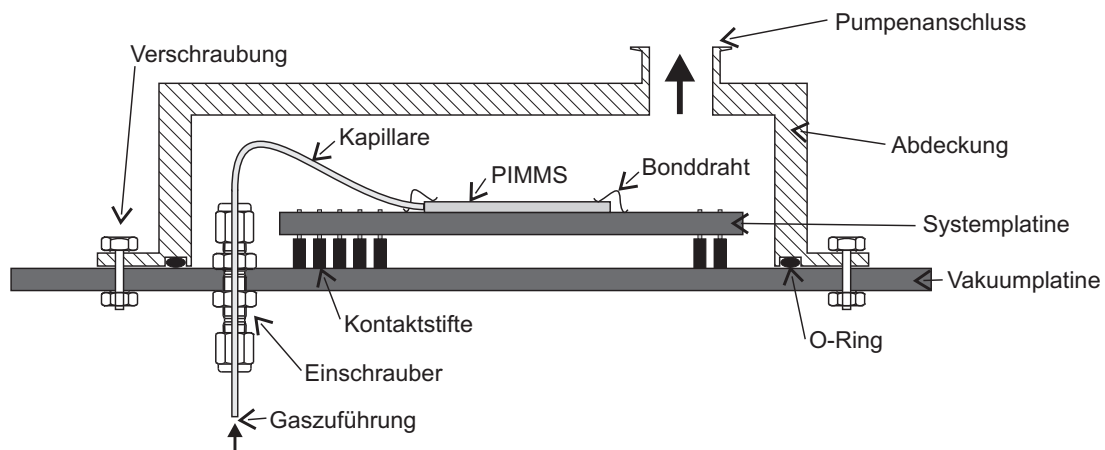


Abb. 6.2: Aufbau des experimentellen Rezipienten

Druck geregelt werden kann.

Die Vakuumerzeugung des experimentellen Rezipienten, der transportabel ist, erfolgt über eine ölfreie Turbomolekular-Drag-Pumpe<sup>1</sup> in Kombination mit einer Membranpumpe<sup>2</sup>. Beide Pumpen lassen sich mit 24 V Versorgungsspannung betreiben und bilden zusammen eine kompakte Einheit. Eine Druckregelung im Rezipienten ist über die einstellbare Drehzahl der Turbomolekular-Drag-Pumpe möglich. Der erreichte Enddruck des beschriebenen Aufbaus liegt bei etwa  $10^{-2}$  Pa.

Zur Druckmessung wird für einen Druckbereich zwischen 10 Pa und  $10^{-3}$  Pa ein gasunabhängiges Messverfahren mit einem temperaturkompensierten Membrandruckaufnehmer<sup>3</sup> verwendet.

### 6.1.3 Gaszuführung

#### 6.1.3.1 Druckgeregeltes Einlasssystem

Der experimentelle Messaufbau verfügt über ein Gasmischsystem mit nachgeschalteter Druckregelung, um einen konstanten Vordruck  $P_{vor}$  auf die Kapillare zu geben. In der Plasma- sowie in der Ionisationskam-

<sup>1</sup>Modell TPD011 der Firma Pfeiffer Vacuum

<sup>2</sup>Modell MVP006 der Firma Pfeiffer Vacuum

<sup>3</sup>Ceravac CTR91 der Firma Oerlikon Lybold Vacuum

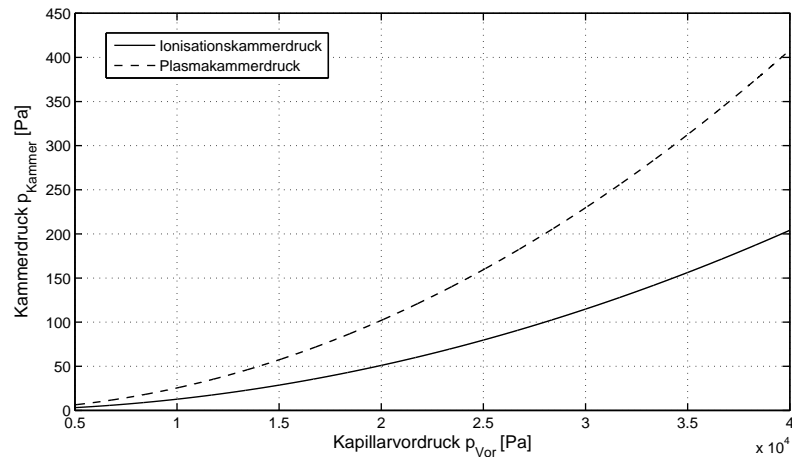


Abb. 6.3: Zusammenhang zwischen Kapillarvordruck und Plasma- bzw. Ionisationskammerdruck bei den verwendeten Kapillaren (Länge 100 mm, Durchmesser 100  $\mu\text{m}$ ) für Argon.

mer stellt sich durch die in Kapitel 3.2.2.1 beschriebene Druckbilanz ein vom Vordruck abhängiger Druck  $P_{Kammer}$  ein. Es wurden Kapillaren der Länge 100 mm mit einem Innendurchmesser von 100  $\mu\text{m}$  für den Anschluss des PIMMS an den Messaufbau verwendet. Abbildung 6.3 zeigt den Zusammenhang zwischen Vordruck und Kammerdruck für Ionisations- und Plasmakammer am Beispiel von Argon.

Die beiden Druckregelkreise sind gemäß Abbildung 6.4 aufgebaut: die Kapillare, die verglichen mit den übrigen Komponenten einen sehr großen Flusswiderstand darstellt, ist an ein Volumen angeschlossen, in dem der Druck geregelt wird. Das Volumen wird durch die verwendeten Edelstahlrohrleitungen gebildet. Ein Drucksensor erfasst den Druck in der Rohrleitung und gibt diesen als Regelgröße an den Regler weiter, welcher in einem Mikrocontroller realisiert ist. Die Stellgröße des Reglers steuert die im Zufluss befindlichen Massenflussregler. Für die Druckregelung des Plasmakammervordruckes wird lediglich Argon benötigt. Der Ionisationskammervordruck kann sich hingegen aus einer Mischung von bis zu vier Gasen, darunter Argon und Neon, zusammensetzen. Der Wert der Stellgröße wird daher entsprechend der gewünschten Massenzusammensetzung auf die jeweiligen Massenflussregler aufgeteilt. Der Fluss durch die Kapillare liegt je nach Druckbereich bei

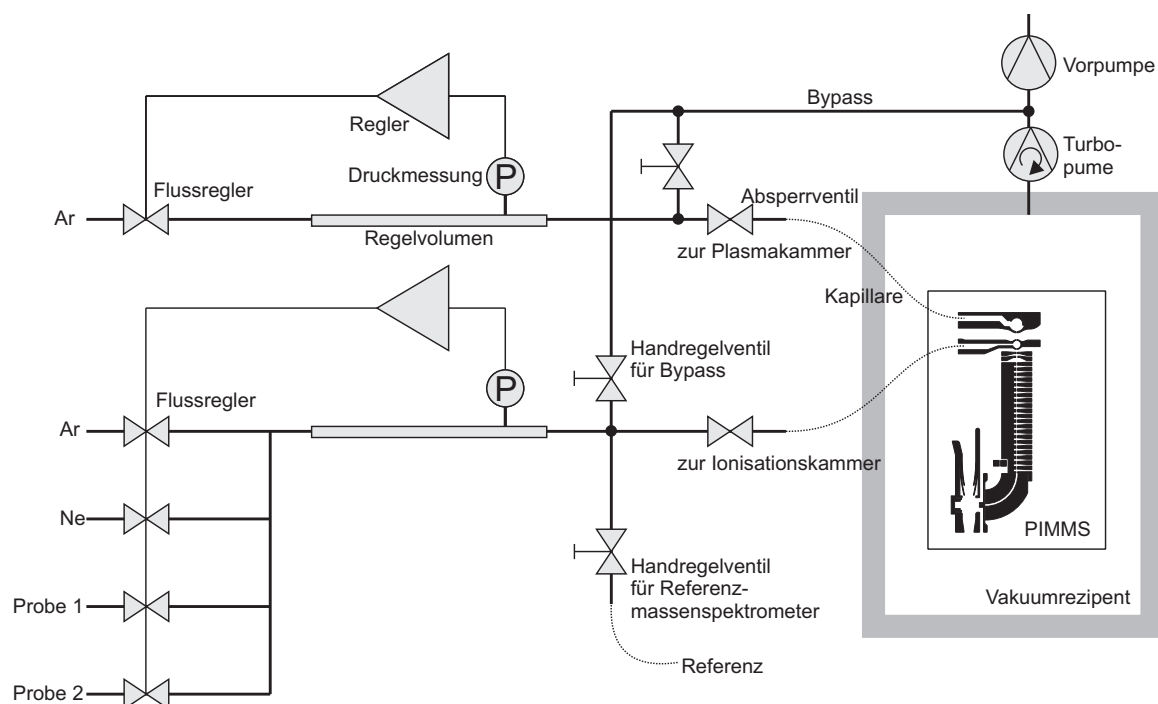


Abb. 6.4: Aufbau der Vordruckregler mit Gasmischung für Plasma- und Ionisationskammervordruck

etwa 0,1 sccm. Um die verwendeten Massenflussregler mit einem Maximalfluss von 5 sccm im günstigen Arbeitsbereich zu betreiben und um die Totzeit bei Änderung der Zusammensetzung so gering wie möglich zu halten, verfügt jeder Druckregelkreis zusätzlich über ein handbetriebenes Regelventil im Bypass. Der Fluss durch den Bypass ist wesentlich größer eingestellt als der Fluss durch die Kapillare hindurch in das System. Im PIMMS enden die Kapillaren jeweils an den Gaseinlässen der Plasma- und Ionisationskammer, die wiederum gegenüber dem Vakuum durch eine Druckblende (siehe Kapitel 3.2.2.1) abgetrennt sind.

Die Probengaszuführung enthält zusätzlich eine Anschlussmöglichkeit für eine weitere Kapillare, die an ein Referenzmassenspektrometer angeschlossen ist.

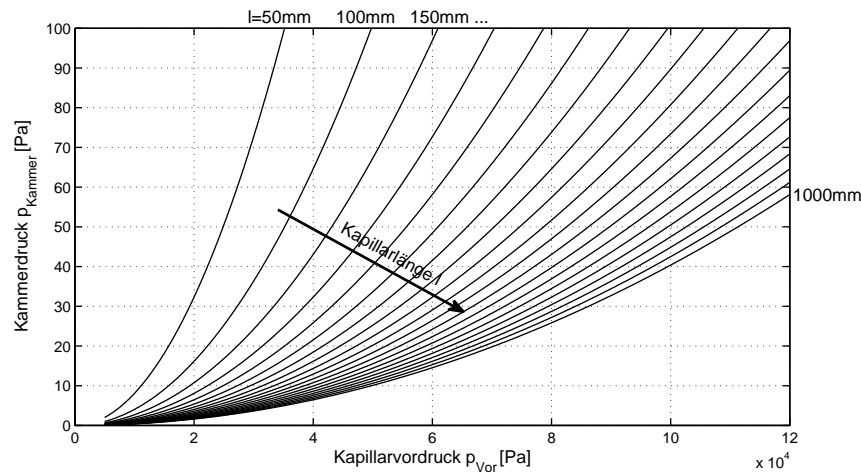


Abb. 6.5: Kapillarauswahl zur Einstellung des Ionisationskammerdruckes für Kapillaren mit einem Innendurchmesser von  $75 \mu\text{m}$  (Argon).

### 6.1.3.2 Einlasssystem für konstanten Druck

Für den anwendungsorientierten Messaufbau ist keine Druckregelung vorgesehen. Das gesamte Einlasssystem vereinfacht sich damit zu einer einfachen Kapillare, die in Länge und Durchmesser der jeweiligen Messanwendung angepasst wird. Die Kapillare wird mit Hilfe der in Abbildung 6.2 gezeigten Verschraubung durch die Rezipientenwand hindurchgeführt und kann auf beliebige Weise direkt mit dem Messobjekt oder auch mit dem druckgeregelten experimentellen Messplatz verbunden werden.

Sind der Vordruck und der optimale Ionisationsdruck bekannt, kann die benötigte Kapillare, wie Abbildung 6.5 beispielhaft für Argon und einem Kapillardurchmesser von  $75 \mu\text{m}$  zeigt, ermittelt werden.

Das Argon für die Plasmakammer wird von einer Druckdose mit einem Volumen von 1 l bereitgestellt. Argon kann bei einem konstanten Druck von  $1,5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  (abs.) entnommen werden. Der Anschluss erfolgt über zwei Kapillaren verschiedener Durchmesser, die über ein Umschaltventil mit geringem Totvolumen umgeschaltet werden können, so dass die Kammer zunächst bei einem erhöhten Druck von  $> 500 \text{ Pa}$

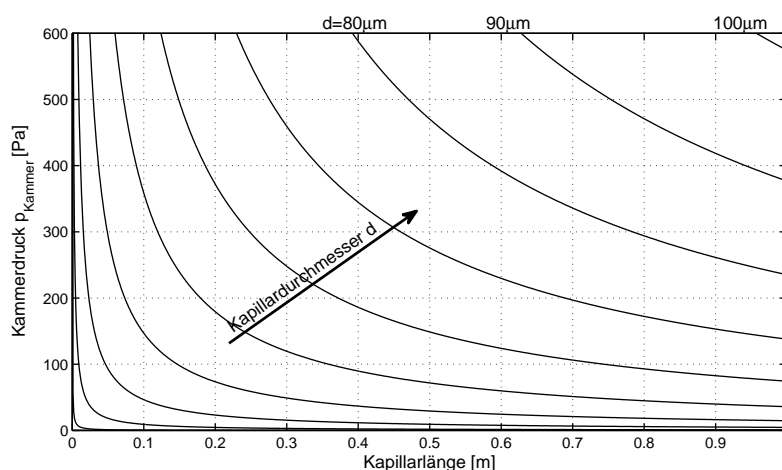


Abb. 6.6: Kapillarauswahl zur Einstellung des Plasmakammerdruckes für einen Vordruck von  $1,5 \cdot 10^5$  Pa (abs.) bei Argon.

gezündet und anschließend der Druck auf den Betriebsdruck von  $< 200$  Pa abgesenkt werden kann. Anhand von Abbildung 6.6 können entsprechend der Drücke zwei Kapillaren ausgewählt werden, z.B. eine 400 mm lange Kapillare mit  $60 \mu\text{m}$  Durchmesser für den Betriebsdruck und eine weitere Kapillare mit identischer Länge und  $80 \mu\text{m}$  Durchmesser zur Realisierung des höheren Zünddruckes. Auch hier ist die alternative Verwendung der Gasversorgung des druckgeregelten experimentellen Messaufbaus möglich. Den Berechnungen liegen die in Kapitel 3.2.2.1 beschriebenen Formeln und Werte zu Grunde.

## 6.1.4 Elektrische Signale

### 6.1.4.1 Gleichspannungsquellen

Eine Vielzahl von Gleichspannungsquellen, die jeweils mit den Siliziumstrukturen des PIMMS verbunden sind, werden benötigt, um die Ionen und auch die Elektronen zu manipulieren und von ihrer Entstehung bis zum Ziel zu bewegen. Die gesamten Spannungen beziehen sich jeweils auf das Erdpotenzial, das dem Detektorpotenzial und schaltungstechnisch bedingt auch dem Potenzial der Plasmakammer entspricht. Die Spannungen einzelner Elektroden, z.B. der Ionenoptik, zeigt Abbil-

dung 3.5. Insgesamt verfügt die Elektronik über 12 unabhängig voneinander einstellbare Spannungsquellen von  $-230\text{ V}$  bis  $+230\text{ V}$ , bei einem Maximalstrom von  $\pm 1\text{ mA}$ . Die Quellen sind geregelt und verfügen über einen zusätzlichen Spannungsmonitor, der eine kontinuierliche Funktionsüberwachung ermöglicht.

#### 6.1.4.2 Hochspannung

Ein Hochspannungsmodul<sup>4</sup> versorgt den Sekundärelektronenvervielfacher detektorseitig mit bis zu  $-3\text{ kV}$  bei einer maximalen Leistung von  $10\text{ W}$ . Entscheidungskriterien für die Auswahl dieser Komponente sind eine geringe Restwelligkeit mit  $< 25\text{ mV}_{\text{pp}}$ , eine hohe Genauigkeit von  $< 0,001\%$  vom Endwert, sowie eine gute Stabilität von  $< 0,01\%$  pro Stunde vom eingestellten Wert. Die Erfüllung dieser Kriterien ist für den Betrieb eines Sekundärelektronenvervielfachers auf Grund der nichtlinearen Kennlinie bedeutend, um die Signalintensität mit dem Ionenstrom zu korrelieren. Eine einstellbare und schnelle Strombegrenzung schützt die angeschlossene Messtechnik und das PIMMS bei Fehlfunktionen, wie z.B. einem Spannungsdurchbruch durch unzureichendes Vakuum beim Betrieb des Sekundärelektronenvervielfachers.

#### 6.1.4.3 Mikrowellenleistung

Die Mikrowellenleistung mit  $2,45\text{ GHz}$  für die Plasmakammer wird über einen externen Generator erzeugt. Zum Schutz des Generators sind ein Zirkulator und eine  $\frac{\lambda}{4}$  Stichleitung in die Zuleitung eingesetzt. Die Anpassung des Mikroplasmas an die  $50\ \Omega$  Ausgangsimpedanz des Plasmas erfolgt in beiden Aufbauten über einen „Stub-Tuner“ [46].

#### 6.1.4.4 Wechselfeldsignale für den SIS-Analysator

Die Wechselfeldsignale des SIS-Massenanalysators werden im anwendungsorientierten Messaufbau durch einen Funktionsgenerator<sup>5</sup> er-

---

<sup>4</sup>Modell MPS3N10/24 der Firma Spellman

<sup>5</sup>Modell AFG3102 der Firma Tektronix

zeugt. Der verwendete Generator verfügt lediglich über 2 Kanäle, daher wurde im anwendungsorientierten Messaufbau nur jede zweite Elektrode des Massenfilters abwechselnd jeweils mit den beiden Kanälen verbunden. Die Elektroden dazwischen wurde jeweils auf das Gleichspannungspotenzial der Gegenelektrode gelegt, so dass sich diese neutral verhalten. Die Maximalfrequenz für beliebige Wellenformen beträgt bei dem Gerät 50 MHz bei einer Amplitude von  $10 V_{pp}$ . Die erreichbare Anstiegs- und Abfallzeit beträgt  $0,4 \frac{ns}{V}$  bei einer Last von 1 pA. Die am PIMMS anliegenden Signale  $S_1$  und  $S_2$  für den Generator im experimentellen Aufbau zeigt Abbildung 6.7 (a). Die Abweichung von der idealen Signalform ist bei 50 MHz, wie Abbildung 3.9 zeigt, deutlich.

Für den experimentellen Aufbau wurde ein Generator mit 4 Kanälen entwickelt, der die Anforderungen des PIMMS bezüglich Welligkeit und Anstiegs- bzw. Abfallzeit der Signale erfüllt. Die Grundsignale mit der spezifischen Frequenz und Phasenlage zueinander werden mit einem DDS-Chip (Direct Digital Synthesis) erzeugt und mit einem Komparator, über dessen Referenzsignal ein variables Tastverhältnis der erzeugten Signale eingestellt werden kann, verglichen. Mit einem nachgeschalteten Differenzenverstärker beträgt die Signalamplitude  $10 V_{pp}$  mit einer Anstiegszeit von  $< 0,1 \frac{ns}{V}$  [102]. Durch die Realisierung des Generators als Karte, die mittels Steckverbinder direkt auf die Vakuumplatine des experimentellen Aufbaus gesteckt werden kann und bei der die Leitungslänge zwischen Generator und PIMMS zur Übertragung der Signale minimal ist, konnten zusätzliche Lastkapazitäten und leitungsbedingte Induktivitäten weitgehend vermieden werden. Das Ergebnis des Generators im experimentellen Messaufbau zeigt Abbildung 6.7 (b). Hier ist bei 50 MHz noch eine ausreichende Übereinstimmung der Signale mit den idealen Signalen gegeben.

### 6.1.5 Software

Die Steuerung des gesamten Messaufbaus und des PIMMS kann in zwei Ebenen aufgeteilt werden. Die Hardware-Ebene ist realisiert durch einen Mikrocontroller, der die systemnahe Steuer-, Mess- und Regelungstechnik in Echtzeit anspricht. Er kommuniziert mit den einzelnen Komponenten der Elektronik über einen Datenbus, über den Soll-

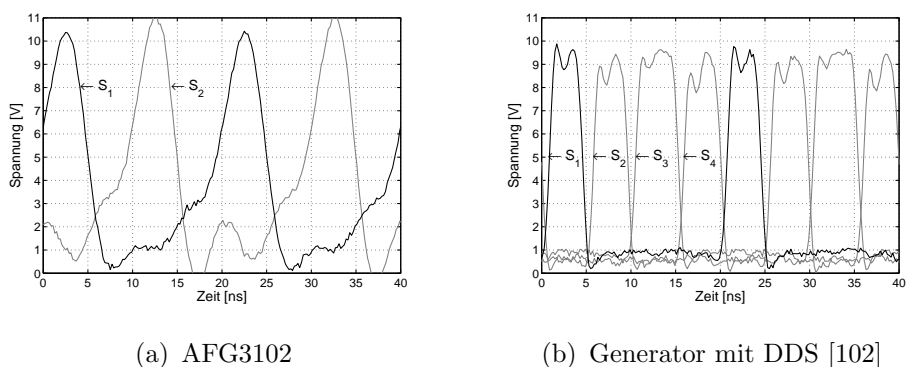


Abb. 6.7: Vergleich beider Signalgeneratoren mit angeschlossenem PIMMS am experimentellen Messaufbau bei einer Signalfrequenz von 50 MHz

Werte, z.B. für Spannungsquellen, vorgegeben und Messwerte zurück an den Mikrocontroller übertragen werden. Abbildung 6.8 stellt auf der rechten Seite die systemnahe Kommunikation des Mikrocontrollers mit den einzelnen, zuvor beschriebenen Geräten über einen Bus dar.

Die übergeordnete Ebene dient dem Benutzer als Schnittstelle. Hier werden Parametereinstellungen und Messprogramme verwaltet die durch den Benutzer aufgerufen werden können. Die Software, die im Rahmen dieser Arbeit mit der objektorientierten Programmiersprache Borland Delphi<sup>®</sup> erstellt worden ist, kommuniziert über eine serielle Verbindung mit dem Mikrocontroller, sowie über einen eigenen Datenbus mit einigen Geräten, die nicht für die Mikrocontrollersteuerung vorgesehen sind. Der linke Teil der Abbildung 6.8 zeigt die auf einem PC laufende Software mit dem entsprechenden Datenbus. Angeschlossen sind hier das Referenzmassenspektrometer<sup>6</sup>, welches Proben aus der Probengasversorgung des druckgeregelten Einlasssystems (siehe Kapitel 6.1.3.1) entnehmen kann und parallel zum PIMMS auswertet, und der Generator zur Erzeugung der Signale für den Massenanalysator im anwendungsorientierten Messaufbau. Der Generator des anwendungsorientierten Messaufbaus (siehe Kapitel 6.1.4.4) ist bereits für die direkte Kommunikation mit dem Mikrocontroller vorgesehen, so dass alle elektronischen Komponenten des PIMMS direkt über den Mikrocontroller

<sup>6</sup>Modell Quadruvac der Firma Leybold

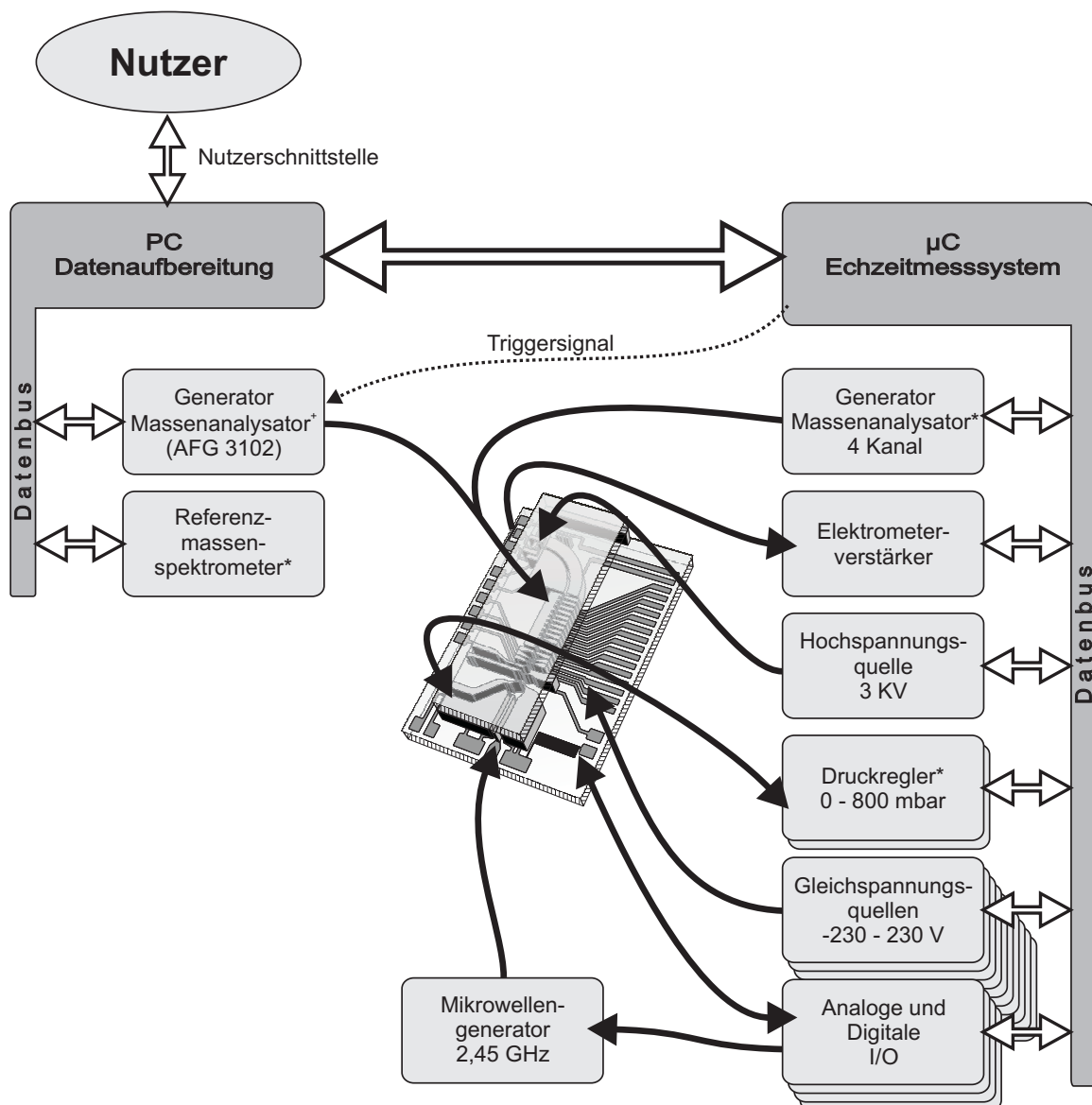


Abb. 6.8: Flussdiagramm der Daten und Informationen bei der Messung mit dem PIMMS. Die mit \* gekennzeichneten Blöcke sind nur im anwendungsorientierten Aufbau, die mit + gekennzeichneten nur im experimentellen Aufbau vorhanden.

kommunizieren.

Es sind drei unterschiedliche Messmodi realisiert worden, die im Folgenden kurz erläutert werden:

### 6.1.5.1 Standby-Modus

Der Standby-Modus dient zur Überwachung und manuellen Fehlersuche im System. Sämtliche Messwerte des gesamten Messaufbaus werden regelmäßig erfasst und angezeigt. Alle einstellbaren Parameter können unabhängig voneinander manuell geändert und damit die Wirkung der Änderung direkt überprüft werden. Verlässt ein Messwert einen Toleranzbereich, der für jeden Wert einzeln definiert werden kann, wird der Benutzer darüber optisch informiert. Der Modus dient außerdem zur Vorbereitung einer Messung; Parameter wie die Gaszusammensetzung des Probengases, der Ionisationsdruck, die Elektronenenergie und die Ionenenergie können geändert werden. Eine Änderung dieser Parameter hat Auswirkungen auf zahlreiche weitere Parameter, so müssen z.B. bei einer Änderung der Ionenenergie sämtliche Spannungen aller Elektroden nach der Ionenextraktion angepasst werden. Sind alle Parameter im Toleranzbereich und stabil, kann mit der Messung in einem der anderen Modi begonnen werden.

### 6.1.5.2 Einzelschritt-Modus

Dieser Modus dient einfachen und zeitunkritischen Messungen. Bei diesen Messungen kann der Benutzer eine oder mehrere Größen auswählen, die zeitlich koordiniert verändert werden sollen, und den Bereich und die Schrittweite der Variation angeben. Die Steuerung der einzelnen Schritte und die Synchronisation der Messung erfolgen dabei durch die oberste Ebene der Software. Ein einzelner Schritt besteht immer aus dem Einstellen der Parameter und dem anschließenden Erfassen aller Messwerte. Die Koordination der Messung durch die oberste Ebene und die Erfassung aller Messwerte in jedem Schritt machen eine aufwändige bidirektionale Kommunikation zwischen allen Ebenen notwendig, so dass für den verwendeten Aufbau eine maximale Messgeschwindigkeit von 20 Messzyklen pro Sekunde erreicht werden kann. Der Vorteil dieser Messmethode liegt in ihrer Flexibilität, da ohne Programmieraufwand eine Messung über jeden beliebigen Parameter durchgeführt werden kann und sich durch die Erfassung aller verfügbaren Messwer-

te die Auswirkung der Änderung auf das gesamte System beobachten lässt.

### 6.1.5.3 MS-Modus

Dieser Modus ist für spezielle und zeitkritische Messaufgaben, wie das Aufnehmen eines Massenspektrums, vorgesehen. Sollen Massenspektren aufgenommen werden, so muss der Benutzer lediglich den Massenbereich, sowie einige Randbedingungen der Messung angeben. Für die Messung eines Massenspektrums wird der Ionenstrom am Detektor während der Variation der Frequenz des Feldes im Massenanalysator gemessen. Zunächst werden alle Startparameter eingestellt und die Software übermittelt dem Generator vor der Messung das Messrezept in Form von Startfrequenz, Stoppfrequenz, Zeit und Auflösung der Frequenzvariation. Der Mikrocontroller erhält die benötigten Informationen über die Abtastrate des Stromsignals. Die Synchronisation der Ionenstrommessung zur Frequenzvariation erfolgt über ein direktes Triggersignal zwischen Mikrocontroller und Generator. Die Daten der Strommessung werden direkt an den PC übermittelt und dort abgespeichert. Es können in diesem Modus 200 Messwerte in der Sekunde aufgenommen werden, die Geschwindigkeit der Kommunikation ist auf die Abtastrate der Strommessung abgestimmt.

## 6.2 Messungen

Folgende Messungen zeigen die Funktion des Systems und verdeutlichen an einfachen Messaufgaben aus den Anwendungen Relevanz und Möglichkeiten dieser Technologie.

Die Messungen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt worden sind, beschränken sich auf gasförmige Proben, bzw. Proben, die zunächst in die Gasphase überführt worden sind. Als Einlasssystem wurde eine der in Kapitel 6.1.3 beschriebenen Alternativen gewählt. Die hier gezeigten Messungen wurden mit dem System V010 2E durchgeführt. Dieses System weist eine MCP und zusätzlich zum Haupt-

energiefilter hinter dem Massenanalysator einen zweiten Energievorfilter auf.

### 6.2.1 Systemkalibrierung

Der Ätzprozess zur Herstellung der Elektroden weist geringe Schwankungen auf, wodurch es geringe Abweichungen der Elektrodenform einzelner Systeme gibt. Diese geringen Abweichungen können durch eine Korrektur der Spannungen an den Elektroden ausgeglichen werden. Um für ein System die optimalen Betriebsbedingungen zu ermitteln, wird vor der ersten Messung eine Kalibrierung des Systems durchgeführt. Dazu wird bei ausgeschaltetem Massenanalysator ein geeignetes Potenzial an den Fokuselektroden  $\Phi_{Fo}$  angelegt, und mit einer mehrdimensionalen Optimalwertfindung das Optimum der Energiefilterspannungen zwischen inneren und äußeren Elektroden  $\Phi_{sa} - \Phi_{si}$  sowie der Fokusspannung  $\Phi_{Fo}$  ermittelt.

Abbildung 6.9 (a) zeigt den Verlauf des Ionenstroms bei der Optimierung der Energiefilter, wobei jeweils die Fokusspannung und der andere Filter mit optimaler Spannung betrieben werden. In Abbildung 6.9 (b) wird die Optimierung der Fokusspannung bei optimaler Energiefilterspannung gezeigt. In Tabelle 6.1 sind die Bedingungen der durchgeführten Messung aufgelistet. Die Steilheit der Stromverläufe lässt erkennen, dass für eine mehrdimensionale Optimierung die Startwerte insbesondere bei dem schmalbandigen Hauptfilter in der Nähe des Optimums liegen müssen, da andernfalls kein Ionenstrom messbar ist. Die Startwerte für die Energiefilter werden aus den in Kapitel 3.1.5 dargestellten Gleichungen berechnet. Der Startwert der Fokusspannung hingegen ist unkritisch, so kann die Optimierung hier bei einem niedrigen Wert beginnen. Ausgehend von den Startwerten wird zunächst bei dem schmalbandigen Hauptfilter begonnen eine optimale Einstellung zu finden. Nacheinander folgen die Optimierungen des Vorfilters, der auf Grund der geringeren Länge breitbandiger ist, und der Fokusspannung. Die Optimierungen werden nacheinander solange unter Halbierung der Schrittweite und des Suchintervalles durchgeführt, bis die formulierte Abbruchbedingung erfüllt ist. Diese ist erfüllt, wenn der Gradient des Ionenstroms der einzelnen Optimierungsdurchläufe unter eine einstell-

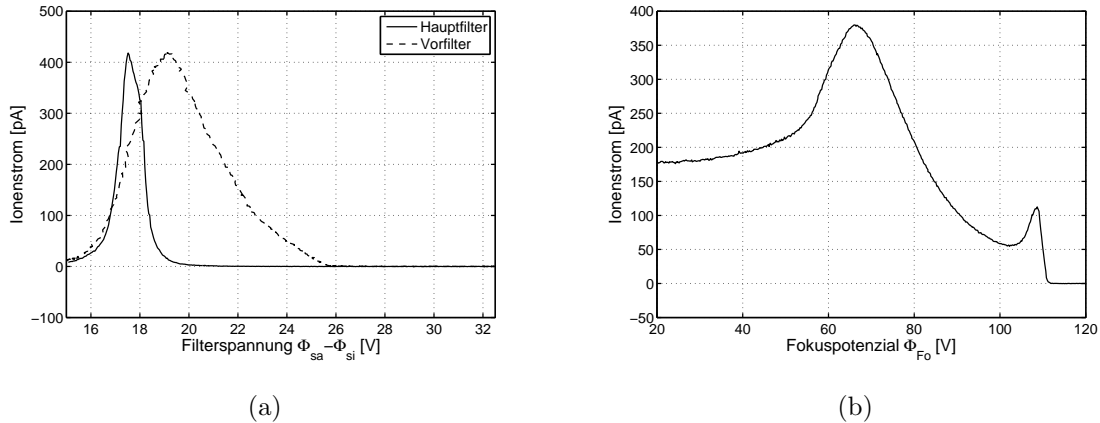


Abb. 6.9: Systemkalibrierung: Der Ionenstrom wird bei ausgeschaltetem Massenanalysator durch Variation der (a) Filterspannung und (b) der Fokusspannung optimiert.

bare Schwelle fällt und somit keine nennenswerte Verbesserung mehr erreicht wird.

Parameter	Filter	Fokus
System	V010 E2	V010 E2
Probengas	Methan	Methan
Ionisationsdruck	320 Pa	320 Pa
Elektronenenergie	100 eV	100 eV
Ionenenergie	100 eV	100 eV
Fokusspannung $\Phi_{Fo}$	66 V	variabel
Filterspannung Vor-/Hauptfilter	variabel	19,2 V / 17,2 V
MCP-Spannung	850 V	850 V

Tabelle 6.1: Bedingungen für Filter- bzw. Fokuso Optimierung

Der Verlauf des Ionenstroms bei Variation der Fokusspannung ist charakteristisch für die Ionenoptik, wie Simulationen zeigen [5]. Die beiden Energiefilter weisen eine unterschiedliche Dimensionierung auf. Gleichung 3.32 zeigt, dass die Filterbreite  $\Delta U_a$  proportional zur Länge des Sektorfeldes  $\Phi$  ist.

### 6.2.2 Massenkalibrierung

Argon, welches aus der Plasmakammer durch die Blendenöffnungen in die Ionisationskammer driftet und dort ionisiert wird, zeigt sich im Massenspektrum als Peak bei  $\frac{m}{z} = 40$  und bei  $\frac{m}{z} = 20$  für das doppelt ionisierte Argon. Anhand dieser beiden Peaks, die abhängig vom Ionisationsdruck mehr oder weniger ausgeprägt sind, kann das Spektrum stets kalibriert werden. Auf diese Weise kann z.B. eine temperaturinduzierte Drift der Spannungsquellen und damit eine Drift der Ionenenergie korrigiert werden.

Um den Argon-Partialdruck abschätzen zu können, wurde eine Messung mit  $\text{CO}_2$  ( $\frac{m}{z} = 44$ ) bei niedrigem Ionisationsdruck durchgeführt (Messbedingungen siehe Tabelle 6.2). Argon und  $\text{CO}_2$  haben bei einer Ionisationsenergie von 100 eV ähnliche Ionisierungsquerschnitte, weshalb die Intensität zum Partialdruck direkt ins Verhältnis gesetzt werden kann. Argon hat einen Ionisationsquerschnitt von  $A_i = 2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$  [103]. Bei  $\text{CO}_2$  liegt dieser mit  $A_i = 2,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$  [104] nur geringfügig höher.

Abbildung 6.10 zeigt das Peakhöhenverhältnis  $\delta = \frac{I_{Ar}^{max}}{I_{CO_2}^{max}} \cdot I_{Ar}^{max}$  und  $I_{CO_2}^{max}$  sind jeweils die Peakmaxima von Ar respektive  $\text{CO}_2$  im Massenspektrum.

Der Partialdruck des in die Ionisationskammer diffundierenden Argons beträgt bei einem Plasmakammerdruck von 94 Pa etwa 6 Pa. Die Peaks von einfach und zweifach ionisiertem Argon sind somit stets messbar und können zur Massenklibrierung herangezogen werden.

### 6.2.3 Reproduzierbarkeit der Messung am Beispiel Luft

Das folgende Beispiel zeigt das mit dem PIMMS gemessene Massenspektrum von Luft und Ausatemluft eines Menschen unter den in Tabelle 6.3 aufgelisteten Bedingungen. Die Rohdaten der Massenspektren von Luft und Ausatemluft sind in Abbildung 6.11 gezeigt. Deutlich zu sehen sind der gestiegene  $\text{CO}_2$ - und  $\text{H}_2\text{O}$ -Anteil in der ausgeatme-

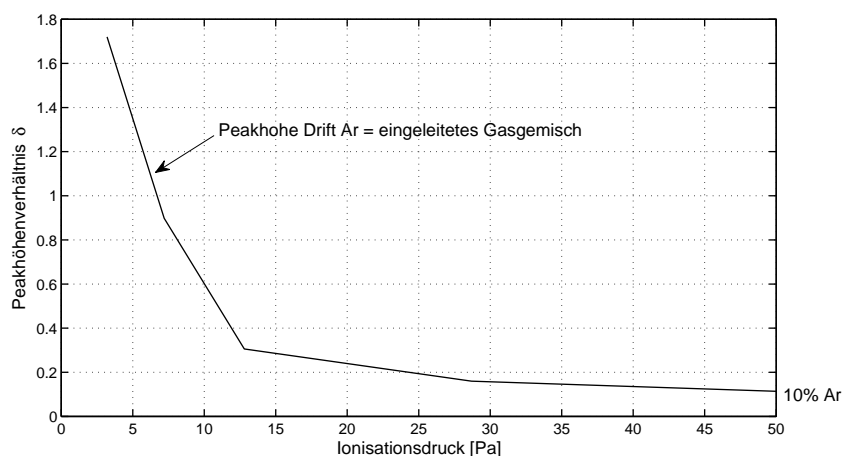


Abb. 6.10: Peakhöhenverhältnis von Argon und  $CO_2$  bei verschiedenen Ionisationsdrücken

Parameter	Wert
System	V010 E2
Probengas	10 % Ar 90 $CO_2$
Ionisationsdruck	variabel
Plasmakammerdruck	94 Pa
Elektronenenergie	100 eV
Ionenenergie	100 eV
MCP-Spannung	850 V

Tabelle 6.2: Messbedingungen zur Bestimmung des Peakhöhenverhältnisses

ten Luft. Da der Anteil an  $N_2$  in der Ein- bzw. Ausatemluft identisch ist, kann über die entsprechende Peakhöhe die Reproduzierbarkeit des Systems abgelesen werden. Das gezeigte Massenspektrum ist auf Argon normiert. Die Reproduzierbarkeit beträgt gemäß Abbildung 6.11  $< 0,6\%$ .

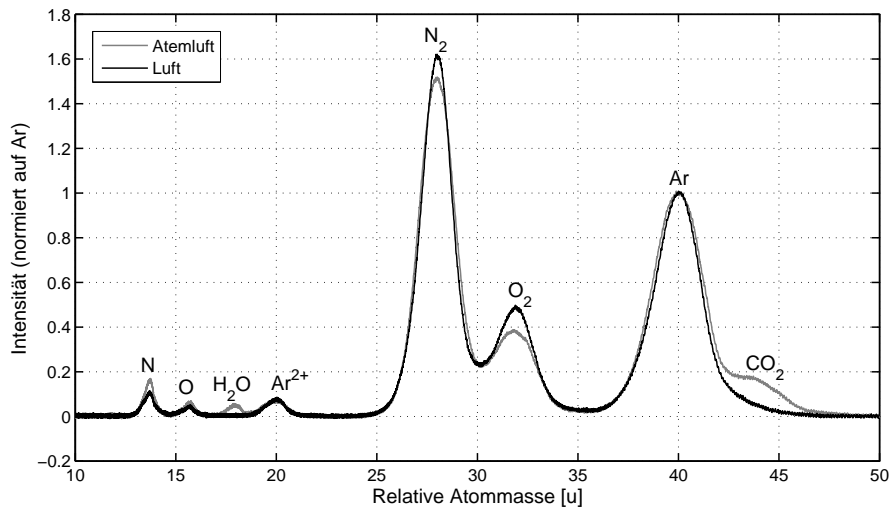


Abb. 6.11: Messung von Luft und Atemluft im Vergleich

Parameter	Wert
System	V010 E2
Probengas	Luft / Atemluft
Ionisationsdruck	13 Pa
Elektronenenergie	100 eV
Ionenenergie	100 eV
MCP Spannung	900 V

Tabelle 6.3: Messbedingungen Luft / Atemluft

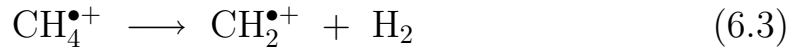
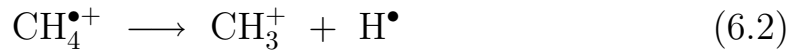
### 6.2.4 Massenauflösung am Beispiel Methan

Bei der Ionisierung von Methan sind im Spektrum neben der üblichen Fragmentierung auch Protonisierung und Adduktion zu erkennen. Es tritt beispielsweise die folgende Ionisierungsreaktion auf [53]:

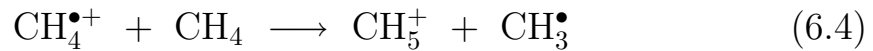


Das entstehende Ion ergibt einen Molekülpeak bei der Masse 16 u. Durch die folgenden wichtigsten Ionisierungsreaktionen werden die Frag-

mente des Methans mit den Massen 15 u und 14 u gebildet.



Die Wahrscheinlichkeit, dass ein gebildetes Ion mit einem Methan-Molekül zusammenstößt, ist am größten. Es findet daher unter Bildung eines Ions mit der Masse 17 u Protonisierung nach folgender Reaktion statt:



Durch Anlagerung können auch größere Moleküle mit Massen 27 u bis 29 u entstehen. Die dazugehörigen Reaktionsgleichungen lauten wie folgt:

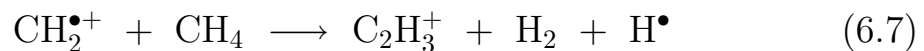
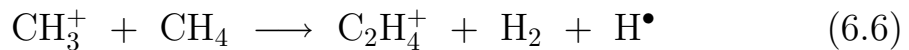
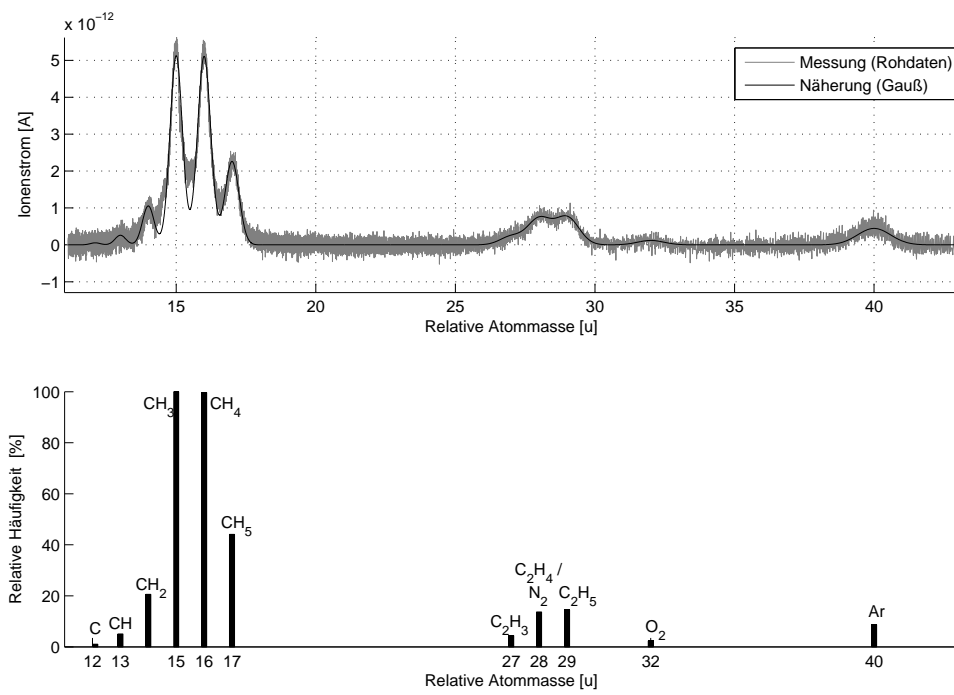


Abbildung 6.12 zeigt das mit dem PIMMS gemessene Spektrum von Methan unter den in Tabelle 6.4 aufgelisteten Bedingungen. Alle oben beschriebenen Fragmente und gebildeten Moleküle sind im Massenspektrum deutlich zu erkennen.

Parameter	Wert
System	V010 E2
Probengas	Methan $\text{CH}_4$
Ionisationsdruck	17 Pa
Elektronenenergie	100 eV
Ionenenergie	100 eV
MCP-Spannung	600 V

Tabelle 6.4: Messbedingungen Methan

Die Auflösung des verwendeten PIMMS wird nach dem „Full Width at Half Maximum“ (FWHM)-Kriterium anhand des gemessenen Spektrums von Methan nach Abbildung 6.13 bestimmt.  $\Delta m$  ist dabei die Peakbreite bei halber Peakhöhe. Nach dieser Definition ist eine Trennung der Massen im Rahmen der nach dem FWHM-Kriterium bestimmten Auflösung sichergestellt [53]. Bei der Masse  $m = 15$  u ist der

Abb. 6.12: Messung von Methan (CH<sub>4</sub>)

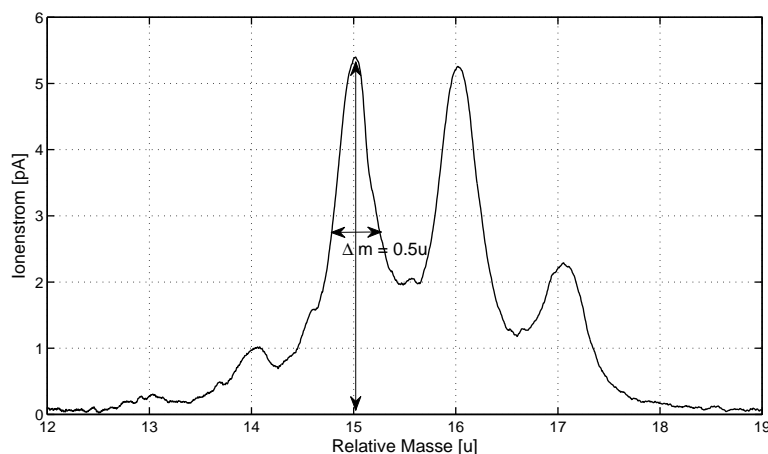


Abb. 6.13: Auszug aus dem gezeigten Methan-Spektrum (Abbildung 6.12) und Bestimmung des Auflösungsvermögens nach dem FWHM-Kriterium

Peak auf halber Höhe  $\Delta m = 0,5 u$  breit. Die Auflösung des PIMMS beträgt danach  $\frac{m}{\Delta m} = 30$ , so dass in dem gezeigten Massenbereich eine atomare Auflösung des PIMMS sichergestellt ist.

### 6.2.5 Messbereich am Beispiel FC43

Zur Kalibrierung wird in der Massenspektrometrie häufig Perfluorotributylamin (FC43) verwendet. Das unter Normalbedingungen flüssige FC43, welches im experimentellen Messaufbau unter Vakuum verdampft wurde, hat die Summenformel  $(CF_3(CF_2)_3)_3N$  mit einer Molekülmasse von 671 u.

Abbildung 6.14 zeigt das mit dem PIMMS gemessene Spektrum von FC43. Zur Messung unter den in Tabelle 6.5 aufgelisteten Bedingungen wurde die Probe aus der Gasphase über der Flüssigkeit entnommen und in das PIMMS eingeleitet. Der Massenbereich wurde hierbei von 10 bis 240 u gescannt. Im Vergleich zur Messung mit dem PIMMS zeigt Abbildung 6.15 das entsprechende Referenzspektrum des Herstellers der Chemikalie.

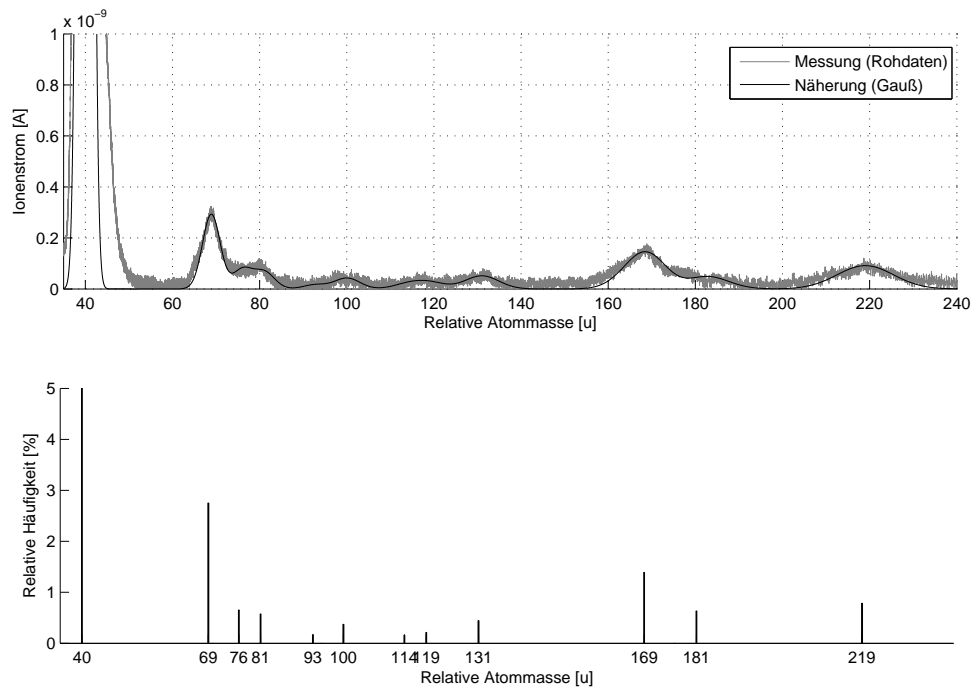


Abb. 6.14: FC43 gemessen mit dem PIMMS

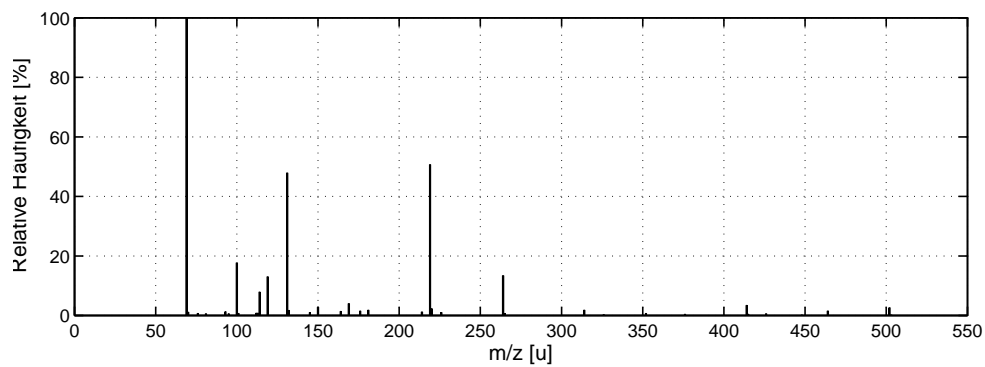


Abb. 6.15: Referenz FC43 (mit freundlicher Genehmigung der Firma Scientific Instrument Services, Ringoes, NJ, USA)

<b>Parameter</b>	<b>Wert</b>
System	V010 E2
Probengas	Perfluorotributylamin (CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N
Ionisationsdruck	18 Pa
Elektronenenergie	100 eV
Ionenenergie	100 eV
MCP-Spannung	1000 V

Tabelle 6.5: Messbedingungen

Die vom Referenzspektrum abweichende Intensitätsverteilung bei dem mit dem PIMMS gemessenen Spektrum deutet auf ein abweichendes Ionisierungsverhalten hin. Der höhere Druck im Ionisationsbereich führt vermutlich zu einer stärkeren chemischen Ionisation, so dass einige Fragmente häufiger und andere weniger häufig auftreten. Eine Betrachtung unterschiedlicher Quellen zeigt, dass die Intensitätsverteilung stark mit unterschiedlichen Ionisationsmethoden variiert, so dass ein direkter quantitativer Vergleich hier nicht möglich ist.



# Kapitel 7

## Zusammenfassung und Ausblick

### 7.1 Zusammenfassung

Im Rahmen des von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) geförderten Projektes „Integriertes Massenspektrometer in Mikrosystemtechnik“ wird erstmalig ein vollständiges Massenspektrometer in Mikrosystemtechnik aufgebaut. Alle Baugruppen, die zum Betrieb eines Massenspektrometers benötigt werden - hierzu zählen die Ionenquelle, die Ionenoptik, der Massenanalysator und der Detektor - wurden planar auf einem Chip aus Silizium und Glas aufgebaut. Zusätzlich wurde eine Plasma-Elektronenquelle für die Elektronen-Ionisation und ein Energiefilter in das System integriert. Durch die Herstellung in Mikrosystemtechnik müssen Einschränkungen im Design hingenommen werden, da die Strukturen zweidimensional mittels Fotolithographie übertragen werden. Es ist im Rahmen dieses Projektes gelungen, ein Konzept zu entwickeln und umzusetzen, welches es ermöglicht, alle funktionellen Strukturen in einem einzigen Ätzschritt herzustellen. Der Aufbau lässt sich somit auch industriell umsetzen, was für die kommerzielle Nutzung des PIMMS von großer Bedeutung ist.

Die eigens für das PIMMS entwickelte Elektronenquelle erlaubt den Betrieb des Systems im Druckbereich von 0,1-1 Pa. Konventionelle ther-

mische Elektronenquellen werden hingegen im Ultrahochvakuum betrieben, so dass sie sich für eine Miniaturisierung nicht eignen. Der Probeneinlass des entwickelten Systems ist ausschließlich für gasförmige Proben geeignet und durch Kapillaren, die richtig dimensioniert an den Druckbereich der zu messenden Anwendung angepasst werden können, realisiert.

Zwei verschiedene Massenanalytoren, die prinzipiell beide für die Miniaturisierung geeignet sind, wurden untersucht und aufgebaut. Der erste ist ein Flugzeitanalysator mit einer Flugstrecke von nur wenigen Millimetern Länge. Die Funktion dieses Massenfilters in Mikrosystemtechnik konnte gezeigt werden. Um jedoch Auflösung und Empfindlichkeit zu verbessern, wurde ein spezielles Separationsprinzip entwickelt, welches in seinem Aufbau für die Herstellung in Mikrosystemtechnik geeignet ist. Dieses zweite Prinzip arbeitet ausschließlich mit veränderbaren elektrischen Feldern. Ein Ion, das sich synchron mit dem Feld bewegt, ist in der Lage, den Separator zu passieren, schnellere oder langsamere Ionen hingegen werden durch die elektrischen Felder abgelenkt. Auf Grund der Funktionsweise wurde dieser Massenfilter „Synchronous Ion Shield“ (SIS)-Separator genannt.

Um die Eignung des PIMMS weiter zu verbessern, wurde ein Sekundärelektronenvervielfacher in dem Massenspektrometer eingesetzt. Verschiedene Konzepte wurden untersucht und die Micro-Channel-Plate als geeignetste Bauweise eines Sekundärelektronenvervielfachers für ein Mikromassenspektrometer ausgewählt. Mit Hilfe dieses Vervielfachers ist es möglich, den Ionenstrom um den Faktor 1.000 zu verstärken. Die genutzte Fläche der Micro-Channel-Plate ist lediglich  $100 \times 300 \mu\text{m}$  groß, so dass bei diesen besonderen Bedingungen die Auswahl einer geeigneten Micro-Channel-Plate von großer Bedeutung ist. Um die Micro-Channel-Plate in dem System erfolgreich nutzen zu können, war es nötig, eine Haltestruktur zu entwickeln. Federn aus Silizium geben der Micro-Channel-Plate zum einen mechanischen Halt und kontaktieren sie zum anderen, so dass die für den Betrieb benötigte Spannung angelegt werden kann.

Das gesamte Massenspektrometer hat eine Fläche von  $7 \times 10 \text{ mm}^2$ . Mit dem beschriebenen SIS-Massenanalysator wurde eine Massenauflösung von  $\frac{m}{\Delta m} = 30$  erreicht. Getestet wurde das System mit einer

Reproduzierbarkeit von  $< 0,6\%$  bis zu einer maximalen Masse von 219 u.

## 7.2 Ausblick

Die gesamte Peripherie des Massenspektrometers wurde im Rahmen des Projektes entwickelt, der Schwerpunkt lag jedoch auf der Miniaturisierung des PIMMS-Chips. Verkleinerungs- und Verbesserungspotenzial gibt es in Zukunft hauptsächlich in der Peripherie. Durch den Einsatz eines besser angepassten Generators zur Erzeugung der Analysatorsignale lassen sich z.B. idealere Signale erzeugen, so dass eine verbesserte Auflösung allein dadurch erreicht werden kann.

Zur Peripherie eines Massenspektrometers gehört auch eine geeignete Pumpe, die den Innenraum zwischen den beiden Glassubstraten des Massenspektrometers evakuieren kann. Diese sollte bezüglich der Technologie und der Größe dem PIMMS entsprechen. Wie in Kapitel 3.2.2.3 bereits erwähnt, gibt es Entwicklungen auf diesem Gebiet; der geforderte Enddruck von 0,1-1 Pa wurde von einer Pumpe in Mikrosystemtechnik bisher jedoch noch nicht erreicht.

Vorstellbar für zukünftige Entwicklungen wäre auch die Messung von flüssigen Proben über einen integrierten Verdampfer. Um das Einlasssystem so flexibel wie möglich zu gestalten, ist auch die Integration von Ventilen denkbar. Über einstellbare Restriktionen kombiniert mit Flussensoren lassen sich z.B. Massenflussregler in den Zuführungen realisieren. Der Aufbau eines solchen Einlasssystems kann dabei integriert oder auch hybrid erfolgen.

Weitere zukünftige Untersuchungen sollten die Realisierbarkeit eines Sekundärelektronenvervielfachers mit diskreten Dynoden prüfen. Hierzu können z.B. Dynoden direkt aus Silizium gefertigt werden. Durch eine geeignete Beschichtung und Anordnung der Dynoden sind Verstärkungen von  $10^6 - 10^8$ , wie bei konventionellen Vervielfachern, zukünftig möglich. Auch kann überlegt werden, mehrere Micro-Channel-Plates in Chevron- oder Z-Anordnung zu kombinieren.



# Anhang A

## Prozessparameter

Vorbereitung Glas unten / oben

### Sputtern der Leiterbahnen

Anlage:	Leybold Z550
Prozessdruck:	20 Pa
<b>Material:</b>	<b>Titan</b>
Plasma:	500 W (DC)
Zeit:	30 s
Schichtdicke:	20 nm
<b>Material:</b>	<b>Nickel</b>
Plasma:	350 W (HF)
Zeit:	45 min., rotierend
Schichtdicke:	500 nm
<b>Material:</b>	<b>Gold</b>
Plasma:	350 W (HF)
Zeit:	7 min.
Schichtdicke:	550 nm

## Fotoprozess Goldpads

Lack:	HPR504
Aufschleudern:	2000 rpm, 20 s
Softbake:	Hotplate 105 °C, 50 s
Belichtung:	100 mJ, EVG
Entwicklung:	20 s, wässrige NaOH (0,5 %), 25 °C
Postbake:	-

## Strukturierung der Goldpads

Nasschemisches Ätzen:	Iod-Kaliumiodid-Lösung
Zusammensetzung:	$I_2$ 0,09 $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$ , KI 0,6 $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$
Zeit:	5-7 min.

## Fotoprozess Nickel-Leiterbahnen

Lack:	HPR504
Aufschleudern:	2000 rpm, 20 s
Softbake:	Hotplate 105 °C, 50 s
Belichtung:	100 mJ, EVG
Entwicklung:	20 s, wässrige NaOH (0,5 %), 25 °C
Postbake:	-

## Strukturierung der Nickel-Leiterbahnen

Nasschemisches Ätzen:	Ammoniumperoxodisulfat / Eisen(III)chlorid-Lösung
Zusammensetzung:	$(NH_4)_2S_2O_8$ 0,8 $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$ , $FeCl_3$ 0,09 $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$
Zeit:	4-5 min.

## Strukturierung der Titan-Haftschrift

Nasschemisches Ätzen:	wässrige Fluorwasserstoffsäure
Zusammensetzung:	HF 0,4 $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$
Zeit:	1 min.

## Vorbereitung Silizium

### Fotoprozess 600 nm Stufe unten

Dehydrieren:	Hotplate 120 °C, 10 min
Primer:	TI-Prime, 2000 rpm, 20 s
Lack:	AZ6632
Aufschleudern:	2000 rpm, 20 s
Softbake:	Hotplate 105 °C, 180 s
Belichtung:	550 mJ, EVG
Entwicklung:	30 s, wässrige NaOH (0,5 %), 25 °C
Postbake:	-

### Strukturierung der 600 nm Stufe unten

Anlage:	STS Multiplexcluster 031
Prozess:	Isotrop Schwefelhexafluorid SF <sub>6</sub>
Leistung induktiv:	75 W
Leistung kapazitiv:	5 W
Druck:	3,3 Pa
Prozessgas:	130 sccm SF <sub>6</sub> , 13 sccm O <sub>2</sub>
Ätzrate:	140 $\frac{\text{nm}}{\text{min}}$

## Fotoprozess 8 $\mu\text{m}$ Stufe unten

Dehydrieren:	Hotplate 120 °C, 10 min
Primer:	TI-Prime, 2000 rpm, 20 s
Lack:	AZ6632
Aufschleudern:	2000 rpm, 20 s
Softbake:	Hotplate 105 °C, 180 s
Belichtung:	550 mJ, EVG
Entwicklung:	30 s, wässrige NaOH (0,5 %), 25 °C
Postbake:	-

## Strukturierung der 8 $\mu\text{m}$ Stufe unten

Anlage:	STS Multiplexcluster 031
Prozess:	ASE
Prozessschritte:	20
<b>Ätzschritt:</b>	
Zeit:	15 s
Leistung induktiv:	350 W
Leistung kapazitiv:	13 W
Druck:	3 Pa
Prozessgas:	130 sccm SF <sub>6</sub> , 13 sccm O <sub>2</sub>
<b>Passivierschritt:</b>	
Zeit:	8 s
Leistung induktiv:	350 W
Leistung kapazitiv:	-
Druck:	2,4 Pa Pa
Prozessgas:	85 sccm C <sub>4</sub> F <sub>8</sub>
Ätzrate:	400 $\frac{\text{nm}}{\text{Stufe}}$

## Fotoprozess 600 nm Stufe oben

Dehydrieren:	Hotplate 120 °C, 10 min
--------------	-------------------------

Primer:	TI-Prime, 2000 rpm, 20 s
Lack:	AZ6632
Aufschleudern:	2000 rpm, 20 s
Softbake:	Hotplate 105 °C, 180 s
Belichtung:	550 mJ, EVG
Entwicklung:	30 s, wässrige NaOH (0,5 %), 25 °C
Postbake:	-

## Strukturierung 600 nm Stufe oben

Dehydrieren:	Hotplate 120 °C, 10 min
Primer:	TI-Prime, 2000 rpm, 20 s
Lack:	AZ6632
Aufschleudern:	2000 rpm, 20 s
Softbake:	Hotplate 105 °C, 180 s
Belichtung:	550 mJ, EVG
Entwicklung:	30 s, wässrige NaOH (0,5 %), 25 °C
Postbake:	-

## Nasschemische Reinigung

<b>Schritt 1:</b>	
Chemikalie:	HNO <sub>3</sub> (rauchend)
Zeit:	10 min
<b>Schritt 2:</b>	
Chemikalie:	HF (50 %)
Zeit:	2 min

## Chipherstellung

### Anodisches Bonden unten

Anlage:	EVG 501
Druck:	1 Pa
Anpressdruck:	2000 N
Spannung:	600 V
Temperatur:	390 °C
Gesamtprozesszeit:	30 min
Verweiltemp.:	390 °C
Verweilzeit:	5 min

### Fotoprozess Grabenätzung

Dehydrieren:	Hotplate 120 °C, 10 min
Primer:	TI-Prime, 2000 rpm, 20 s
Lack:	AZ9260
Aufschleudern:	1800 rpm, 20 s
Softbake:	Hotplate 110 °C, 330 s
Belichtung:	1200 mJ, EVG
Entwicklung:	45 s, wässrige NaOH (1 %), 25 °C
Postbake:	-

### Grabenätzung

Anlage:	STS Multiplexcluster 031
Prozess:	ASE
Prozessschritte:	600
<b>Ätzschritt:</b>	
Zeit:	13 s
Leistung induktiv:	275 W
Leistung kapazitiv:	13 W

Druck:	3 Pa
Prozessgas:	130 sccm SF <sub>6</sub> , 13 sccm O <sub>2</sub>
<b>Passivierschritt:</b>	
Zeit:	7 s
Leistung induktiv:	350 W
Leistung kapazitiv:	-
Druck:	2,4 Pa Pa
Prozessgas:	85 sccm C <sub>4</sub> F <sub>8</sub>
Ätzrate:	550 $\frac{\text{nm}}{\text{Stufe}}$

## Anodisches Bonden oben

Anlage:	EVG 501
Druck:	1 Pa
Anpressdruck:	200 N
Spannung:	1000 V
Temperatur:	390 °C
Gesamtprozesszeit:	30 min
Verweiltemperatur:	390 °C
Verweilzeit:	5 min



# Literaturverzeichnis

- [1] G. Knoll, F. Schlerege, G. Matz, S. Krause, W. Thiemann, P. von Hollen, and A. Robota. Ölemission eines Ottomotors - Verfahrensentwicklung zur Messung und Simulation. *Motortechnische Zeitschrift*, 70(2):166–173, 2009.
- [2] S. Krause. *Massenspektrometrisches Verfahren zur Charakterisierung der Ölverdampfung im Brennraum von Ottomotoren - Dissertation*. Technische Universität Hamburg-Harburg, Hamburg, 2009.
- [3] U. Lehmann. *Miniaturisierter Gaschromatograph basierend auf einer plasmapolymersierten stationären Phase - Dissertation*. Technische Universität Hamburg-Harburg, 2008.
- [4] C2V (Concept to Volume BV). *Produktinformation: C2V-200 Micro GC: Fast, Reliable, Simple and Cost Efficient*. 2009.
- [5] J. P. Hauschild. *Planar integriertes Mikromassenspektrometer: Simulation, Ansteuerung und Charakterisierung - Dissertation*. Technische Universität Hamburg-Harburg, 2009.
- [6] I. W. Griffiths. J.J. Thomson - the Centenary of His Discovery of the Electron and of His Invention of Mass Spectrometry. *Rapid Communication in Mass Spectrometry*, 11:2–16, 1997.
- [7] H. Kienitz, editor. *Massenspektrometrie*. Verlag Chemie, 1968.
- [8] W. Paul and M. Raether. Das elektrische Massenfilter. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 140(3):262–273, 1955.

- [9] H. G. Dehmelt. Radiofrequency Spectroscopy of Stored Ions II: Spectroscopy. In D. R. Bates, editor, *Advances in Atomic and molecular Physics*, volume 5, pages 109–154. Academic Press, London, New York, 1969.
- [10] J. T. Watson. *Introduction to mass spectrometry: Instrumentation, applications, and strategies for data interpretation*, volume 4. ed., reprint. with corrections. Wiley, Chichester u.a, 2008.
- [11] A. G. Marshall. Milestones in Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry technique development. *International Journal of Mass Spectrometry*, 200:331–356, 2000.
- [12] A. Makarov, E. Denisov, O. Lange, and S. Horning. Dynamic Range of Mass Accuracy in LTQ Orbitrap Hybrid Mass Spectrometer. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 17(7):977–982, 2006.
- [13] J. Mattauch and R. Herzog. Über einen neuen Massenspektrographen. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 89(11-12):786–795, 1934.
- [14] P. H. Dawson. Quadrupole mass analyzers: Performance, design and some recent applications. *Mass Spectrometry Reviews*, 5(1):1–37, 1986.
- [15] J. H. Gross. *Mass spectrometry: A textbook*. Springer, Berlin, 2004.
- [16] R. D. Andresen and D. E. Page. on the Ions Produced by a Straight Channel Multiplier. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 94:429–433, 1971.
- [17] G. W. Fraser. Microchannel Plate Detector. In P. Murdin, editor, *Encyclopedia of astronomy and astrophysics*. Inst. of Physics Publ. [u.a.], Bristol, 2001.
- [18] J. L. WIZA. Microchannel Plate Detectors. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 162:587–601, 1979.
- [19] Werner Krause. *Konstruktionselemente der Feinmechanik*, volume 3., stark bearb. Aufl. Hanser, München, 2004.

- [20] K. A. Pratt, J. E. Mayer, J. C. Holecek, R. C. Moffet, R. O. Sanchez, T. P. Rebotier, H. Furutani, and M. Gonin. Development and Characterization of an Aircraft Aerosol Time-of-Flight Mass Spectrometer. *Analytical Chemistry*, 81(5):1792–1800, 2009.
- [21] W. Menz. *Microsystem technology*. Wiley-VCH, Weinheim, 2001.
- [22] M. J. Madou. *Fundamentals of microfabrication: The science of miniaturization*, volume 2. ed. CRC Press, Boca Raton, 2002.
- [23] D. Janasek, J. Franzke, and A. Manz. Scaling and the design of miniaturized chemical-analysis systems. *Nature*, 442:374–380, 2006.
- [24] M. Kasper. *Mikrosystementwurf: Entwurf und Simulation von Mikrosystemen; mit 44 Tabellen*. Springer, Berlin, 2000.
- [25] D. Li. *Encyclopedia of microfluidics and nanofluidics: With 152 tables*. Springer reference. Springer, New York, NY, 2008.
- [26] C. Sun. *Microengineered Sensor Devices with Field Emission Electron Sources: Dissertation*. PhD thesis, New Jersey Institute of Technology, Newark, NJ, USA, 1998.
- [27] N. Sillon and R. Baptiste. Micromachined Mass Spectrometer. *Sensors and Actuators B*, 83:129–137, 2002.
- [28] C. B. Freidhoff and et al. Chemical Sensing Using Nonoptical Microelectromechanical Systems. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 17(4):2300–2307, 1999.
- [29] C. B. Freidhoff, R. M. Young, and S. Siriam. Solid state Micro-Machined Mass Spectrograph Universal Gas Detection Sensor.
- [30] H. J. Yoon and et al. Fabrication of a Novel Micro Time-of-Flight Mass Spectrometer. *Sensors and Actuators A*, 97-98:441–447, 2002.
- [31] P. H. Dawson. *Quadrupole mass spectrometry and its applications*. American Vacuum Society classics. AIP Press, Woodbury, NY, 1995.

- [32] R. R. A. Syms, T. J. Tate, M. M. Ahmad, and S. Taylor. Design of a Microengineered Electrostatic Quadrupole Lens. *IEEE Transaction on Electron Devices*, 45(11):2304–2311, 1998.
- [33] R. R. A. Syms, T. J. Tate, M. M. Ahmad, and S. Taylor. Fabrication of a Microengineered Quadrupole Electrostatic Lens. *Electronic Letters*, 32(22):2094–2095, 1996.
- [34] M. Gear, R. R. A. Syms, S. Wright, and A. S. Holmes. Monolithic MEMS Quadrupole Mass Spectrometers by Deep Silicon Etching. *Journal of Micromechanical Systems*, 14(5):1156–1166, 2005.
- [35] J. M. Ramsey and et al. Microfabricated Quadrupole Ion Trap for Mass Spectrometer Applications. *Physical Review Letters*, 96:120801, 2006.
- [36] M. G. Blain and et al. 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.
- [37] M. G. Blain, D. Cruz, and J. G. Flemming. *Micro Mass Spectrometer on a Chip: Sandia Report*. PhD thesis, Sandia National Laboratories, Albuquerque, NM, USA, 2005.
- [38] R. T. Short and et al. A Microfabrication Strategy for Cylindrical Ion Trap Mass Spectrometer Arrays. In *Proceedings of IEEE sensors 2002*, pages 651–655, Piscataway, NJ, 2002. IEEE Operations Center.
- [39] A. van Chaudhary, F. H. W. Amerom, R. T. Short, and S. Bhanjali. Fabrication and Testing of a Miniature Cylindrical Ion Trap Mass Spectrometer Constructed from Low Temperature co-Fired Ceramics. *International Journal of Mass Spectrometry*, (251):32–39, 2006.
- [40] O. Kornienko, P. T. A. Reilly, W. B. Whitten, and J. M. Ramsey. Micro IonTrap Mass Spectrometry. *Rapid Communication in Mass Spectrometry*, 13:50–53, 1999.

- [41] V. Relling. *Untersuchungen zum Aufbau eines Mikromassenspektrometers - Dissertation*. Technische Universität Hamburg-Harburg.
- [42] P. Siebert. *Plasmagestützte Ionenquelle in Mikrosystemtechnik für den Einsatz in einem miniaturisierten Massenspektrometer - Dissertation*. Shaker, Aachen, 2001.
- [43] J. Selig. *Freitragende Metallstrukturen in der Mikroanalytik - Diplomarbeit*. Technische Universität Hamburg-Harburg, 2008.
- [44] J. A. Bittencourt. *Fundamentals of plasma physics*, volume 3. ed. Springer, New York, NY, 2004.
- [45] M. A. Lieberman. *Principles of plasma discharges and materials processing*. Wiley, New York, NY, 1994.
- [46] R. M. R. Wong. *Optimisation of a Microplasma for the Application in a Micro Mass Spectrometer - Diplomarbeit*. Technische Universität Hamburg-Harburg.
- [47] K. Blaum, C. Geppert, P. Müller, W. Nörtershäuser, E. W. Otten, A. Schmitt, N. Trautmann, K. Wendt, and B. A. Bushaw. Properties and performance of a quadrupole mass filter used for resonance ionization mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry*, 181:67–87, 1998.
- [48] P. Siebert, G. Petzold, A. Hellenbart, and J. Müller. Surface microstructure / miniature mass spectrometer: processing and applications. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 67(2):155,160, 1998.
- [49] E. Wapelhorst, J. P. Hauschild, and J. Müller. Complex MEMS:A Fully Integrated TOF Micro Mass Spectrometer. *Sensors and Actuators A*, 138(1):22–27, 2007.
- [50] J. P. Hauschild, E. Wapelhorst, and J. Müller. Mass spectra measured by a fully integrated MEMS mass spectrometer. *International Journal of Mass Spectrometry*, 264(1):53–60, 2007.

- [51] J. P. Hauschild, E. Wapelhorst, and J. Müller. Ein tragbares Massenspektrometer in MEMS-Technologie. *Technisches Messen*, 75(2):129–134, 2008.
- [52] U. Hahn. *Physik für Ingenieure*. Oldenbourg, München, 2007.
- [53] Edmond de Hoffmann. *Mass spectrometry: Principles and applications*, volume 3. ed., reprinted. Wiley, Chichester, 2008.
- [54] Max Wutz. *Handbuch Vakuumtechnik: Theorie und Praxis ; mit 74 Tabellen*. Vieweg, Braunschweig, 7., erw. Aufl. edition, 2000.
- [55] B. Gänger. *Der elektrische Durchschlag von Gasen*. Springer, Heidelberg, 1953.
- [56] M. Doms. *Treibmittel - Vakuumpumpe in Mikrosystemtechnik - Dissertation*. Technische Universität Hamburg-Harburg, Hamburg.
- [57] M. Doms and J. Müller. A Micro Vapour-Jet Pump. *Sensors and Actuators A*, 119(2), 2005.
- [58] M. Krummen, D. G. Burgess, E. Wapelhorst, and J. B. Schwieters. Argon isotope ratio measurements using different detector strategies. *Goldschmidt Conference Abstracts*, page 91, 2009.
- [59] H. Seiler. Einige aktuelle Probleme der Sekundärelektronenemission. *Zeitschrift für angewandte Physik*, 22(3):249–263, 1967.
- [60] W. Brauer and O. Hachenberg. Der gegenwärtige Stand der Theorie der Sekundärelektronenemission. *Fortschritte der Physik*, 1(1):439–485, 1953.
- [61] D. A. Bryant and A. D. Johnstone. Gain of a Channel Multiplier. *Review of Scientific Instruments*, 36:1662, 1965.
- [62] C. Bouchard and J. D. Carette. The Surface Potential Barrier in Secondary Emission from Semiconductors. *Surface Science*, 100:251.268, 1980.
- [63] D. G. Fisher, R. E. Enstrom, J. S. Escher, and B. F. Williams. Photoelectron surface escape probability of (Ga,In)As:Cs-O in

- the 0.9 to 1.6m range. *Journal of Applied Physics*, 43(9):3815–3823, 1972.
- [64] A. Authinarayanan and R. W. Dudding. Changes in Secondary Electron Yield from Reduced Lead Glasses. *Advances in Electronics and Electron Physics*, 40A:167–181, 1976.
- [65] A. M. Then and C. G. Pantano. Formation and Behavior of Surface Layers on Electron Emission Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 120:178–187, 1990.
- [66] E. Gatti, K. Oba, and P. Rehak. Study of the Electric Field Inside Microchannel Plate Multipliers. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 30(1):461–468, 1983.
- [67] H. O. Funsten, D. M. Suszcynsky, and R. W. Harper. Mean secondary electron yield of avalanche electrons in the channels of a microchannel plate detector. *Review of Scientific Instruments*, 67(10), 1996.
- [68] W. Baumgartner and J. Schmid. Space-charge saturation in Channel Electron Multipliers. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 5:1769–1779, 1972.
- [69] W. Baumgartner and B. Gilliard. Space Charge in Channel Multipliers. *Advances in Electronics and Electron Physics*, 40A:113–122, 1976.
- [70] J. F. Pearson, G. W. Fraser, and M. J. Whiteley. Variation of Microchannel Plate Resistance with Temperature and Applied Voltage. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 258:270–274, 1987.
- [71] P. Roth and G. W. Fraser. Microchannel Plate Resistance at Cryogenic Temperatures. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 439:134–137, 2000.
- [72] G. W. Fraser, J. F. Pearson, and J. E. Lees. Dark Noise in Microchannel Plate X-Ray Detectors. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 254:447–462, 1987.

- [73] J. Adams and B. W. Manley. The Mechanism of Channel Elektron Multiplication. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 13(3):88–99, 1966.
- [74] J. C. Arnold and H. H. Sawin. Charging of pattern features during plasma etching. *Journal of Applied Physics*, 70(10):5314–5317, 1991.
- [75] K. Ishihara, C. F. Yung, A. A. Ayon, and M. A. Schmidt. An Inertial Sensor Technology Using DRIE and Wafer Bonding with Interconnecting Capability. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 8(4):403.408, 1999.
- [76] M. Wasilik and A. P. Pisano. Low Frequency Process for Silicon On Insulator Deep Reactive Ion Etching. *SPIE International Symposium on Microelectronic and Micro-Electro-Mechanical Systems, Adelaide*, 2001.
- [77] A. Rickard and M. McNie. Characterisation and optimisation of deep dry etching for MEMS application. *SPIE International Conference on "Microelectronic & MEMS Technologies", Edinburgh (UK)*, 2001.
- [78] Produktionformation: Schott Borofloat 33, 2008.
- [79] Jan A. Dziuban. *Bonding in Microsystem Technology*. Springer, Dordrecht, 24 edition, 2006.
- [80] H. Baumann, S. Mack, and H. Münzel. Bonding of Structured wafers. *Electrochemical Society Proceedings*, 95(7):471–487, 1995.
- [81] B. Schmidt, P. Nitzsche, K. Lange, I. S. Grigull, U. Kreissig, B. Thomas, and K. Herzog. In situ investigation of ion drift processes in glass during anodic bonding. *Sensors and Actuators A*, 67:191–198, 1998.
- [82] Konrad Kopitzki and Peter Herzog. *Einführung in die Festkörperphysik*. B.G. Teubner GmbH Wiesbaden, Wiesbaden, 6., überarbeitete Auflage. edition, 2007.
- [83] T. B. Massalski. *Binary alloy phase diagrams*. ASM International, Materials Park, Ohio, 1990.

- [84] Hanno Schaumburg. *Werkstoffe: Mit 54 Tabellen*. Teubner, Stuttgart, 1 edition, 1990.
- [85] R. F. Wolffenbuttel. Low-temperature intermediate Au-Si wafer bonding; eutectic or silicide bond. *Sensors and Actuators A*, 62:680–686, 1997.
- [86] R. F. Wolffenbuttel and K. D. Wise. Low-temperature silicon wafer-to-wafer bonding using gold at eutectic temperature. *Sensors and Actuators A*, 43:223–229, 1994.
- [87] T. Adachi. Eutectic reaction of gold thin-films deposited on silicon surface. *Surface Science*, 506:305–312, 2002.
- [88] Charles Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*, volume 12., vollst. überarb. und aktual. Aufl. Oldenbourg, München, 1999.
- [89] P. H. Chang, G. Berman, and C. C. Shen. Transmission electron microscopy of gold-silicon interactions on the backside of silicon wafers. *Journal of Applied Physics*, 63:1473–1477, 1988.
- [90] Horst Kuchling. *Taschenbuch der Physik: Mit 550 Bildern*, volume 14., neubearb. Aufl. Fachbuchverl., Leipzig, 1994.
- [91] Michael Köhler. *Ätzverfahren für die Mikrotechnik*. Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
- [92] C. Xu, T. Sritharan, and S. G. Mhaisalkar. Interface transformations in thin film aluminum–gold diffusion couples. *Thin Solid Films*, 515:5454–5461, 2007.
- [93] M. A. Nicolet. Diffusion Barriers in Thin Films. *Thin Solid Films*, 52:415–443, 1978.
- [94] J. Tao, N. W. Cheung, and C. Hu. Electromigration Characteristics of TiN Barrier Layer Material. *IEEE Electron Device Letters*, 16(6):230–232, 1995.
- [95] J. S. Chun, P. Desjardins, I. Petrov, J. E. Greene, C. Lavoie, and C. Cabral. Interfacial reaction pathways and kinetics during annealing of epitaxial Al/TiN(001) model diffusion barrier systems. *Thin Solid Films*, 391:69–80, 2001.

- [96] M. J. H. van Dal, M. C. L. P. Pleumeekers, A. A. Kodentsov, and F. J. J. van Loo. Diffusion studies and re-examination of the Kirkendall effect in the Au–Ni system. *Journal of Alloys and Compounds*, 309:132–140, 2000.
- [97] W. Schottky. Halbleitertheorie der Sperrschicht. *Naturwissenschaften*, 26(52):843, 1938.
- [98] W. Schottky. Zur Halbleitertheorie der Sperrschicht- und Spitzengleichrichter. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 113(5-6):367–414, 1939.
- [99] Umesh K. Mishra. *Semiconductor Device Physics and Design*. Springer, Dordrecht, 2007.
- [100] Friedemann Völklein. *Praxiswissen Mikrosystemtechnik: Grundlagen, Technologien, Anwendungen; mit 55 Tabellen*, volume 2., vollst. überarb. und erw. Aufl. Vieweg, Wiesbaden, 2006.
- [101] M. Harz. Anodic bonding for the third dimension. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2(3):161–163, 1992.
- [102] G. Quiring. *Entwicklung eines Wanderfeldgenerators für ein Mikro-Massenspektrometer - Diplomarbeit*. Technische Universität Hamburg-Harburg, Hamburg.
- [103] Gorur Govinda Raju. *Gaseous electronics: Theory and practice*, volume 128 of *Electrical and computer engineering*. CRC/Taylor & Francis, Boca Raton, Fla., 2006.
- [104] A. Crowe and J. W. McConkey. Dissociative ionization by electron impact III. O<sup>+</sup>, CO<sup>+</sup> and C<sup>+</sup> from CO<sub>2</sub>. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 7(349-361), 1974.

# 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 002008101669: Mass Spectrometer
- WO 002009109288: Micro-Fixture

## Veröffentlichungen von Inhalten der vorliegenden Arbeit

### Zeitschriftenartikel

- J.-P. Hauschild, E. Wapelhorst and J. Müller, *The novel synchronous ion shield mass analyzer*, Journal of Mass Spectrometry, Jahrgang 44, Band 9, Seiten 1330-1337, Wiley Interscience, 2009
- J.-P. Hauschild, E. Wapelhorst und J. Müller, *Ein tragbares Massenspektrometer in MEMS-Technologie*, Technisches Messen, Sonderheft, Jahrgang 75, Band 2, Seiten 129-134, Oldenbourg-Verlag, 2008

- E. Wapelhorst, J.-P. Hauschild and J. Müller, *Complex MEMS: A Fully Integrated TOF Micro Mass Spectrometer*, Sensors and Actuators A 138 (physical), Jahrgang 138, Band 1, Seiten 22-27, Elsevier, 2007
- J.-P. Hauschild, E. Wapelhorst and J. Müller, *Mass spectra measured by a fully integrated MEMS mass spectrometer*, International Journal of Mass Spectrometry, Jahrgang 264, Band 1, Seiten 53-60, Elsevier, 2007

## Konferenzbeiträge

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

- J.-P. Hauschild, 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
- J.-P. Hauschild, E. Wapelhorst and J. Müller, *Ein Mikromassenspektrometer in MEMS Technologie für mobile und stationäre Anwendungen*,  
VDE Mikrosystemtechnik Kongress, 15.-17.10.2007, Dresden
- E. Wapelhorst, 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 ( $\mu$ -TAS), 7.-11.10.2007, Paris, Frankreich
- J.-P. Hauschild, 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
- E. Wapelhorst, 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
- E. Wapelhorst, J.-P. Hauschild and J. Müller, *A One-Chip Solution of a Mass Spectrometer*,  
Transducer Conference, 10.-14.6.2007, Lyon, Frankreich
- J.-P. Hauschild, E. Wapelhorst and J. Müller, *Planar Integrated Micro Mass Spectrometer*,  
DGMS Tagung, 11.-14.3.2007, Bremen
- E. Wapelhorst, J.-P. Hauschild und J. Müller, *Planar integriertes Mikromassenspektrometer*,  
IGAMED Workshop ([www.igamed.org](http://www.igamed.org)), 25.4.2007, Schwerin

- J.-P. Hauschild, E. Wapelhorst and J. Müller, *A Mass Spectrometer on a Chip*,  
Smart Systems Integration, 27.-28.3.2007, Paris, Frankreich
- E. Wapelhorst, 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
- E. Wapelhorst, J.-P. Hauschild und J. Müller, *A Fully Integrated Micro Plasma Electron Source in Silicon*,  
AVS 52nd International Symposium 30.10.-4.11.2005, Boston, Massachusetts, USA
- J.-P. Hauschild, 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 ( $\mu$ -TAS), 9.-13.10.2005, Boston, Massachusetts, USA
- E. Wapelhorst, J.-P. Hauschild und J. Müller, *Vollständig Integrierte Plasma Elektronenquelle für ein Mikromassenspektrometer*,  
Mikrosystemtechnik Kongress 2005, 10.-12.19.2005, Freiburg
- E. Wapelhorst, J.-P. Hauschild und J. Müller, *A Fully Integrated Micro Mass Spectrometer*,  
5th Workshop on Harsh-Environment Mass Spectrometry, 20.-23.9.2005, Sarasota, Florida, USA

## Weitere Veröffentlichungen des Autors

- M. Krummen, D.G. Burgess, E. Wapelhorst, D. Hamilton und J.B. Schwieters, *Argon isotope ratio measurements using different detector strategies*,  
Goldschmidt, 21.-26.6.2009, Davos, Schweiz
- J. Glatz-Reichenbach, J.H. Fabian, E. Wapelhorst, M. Abplanalp, H. Fuhrmann und S. Kotilainen, *Electrical conducting CNT/metal-interfaces*,

International Conference on the Science and Application of Nanotubes, 19.-24.7.2004, San Luis Potos, Mexico

- J.H. Fabian, K. Niayesh, S. Kotilainen, E. Wapelhorst, L. Niemeyer, und R. Strümpfer, *Matrix Combination of MEMS Relays*, 17th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems, 25.-29.1.2004, Maastricht, Niederlande

# 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

