

TECHNISCHE UNIVERSITÄT DRESDEN

**Entwicklung eines miniaturisierten Ionenfilters und
Detektors für die potentielle Anwendung in
Ionenmobilitätsspektrometern**

Alexander Graf

von der Fakultät Elektrotechnik und Informationstechnik der Technischen Universität
Dresden

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktoringenieurs
(Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. habil. René Schüffny

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Hubert Lakner

Prof. Dr. rer. nat. Wilfried Mokwa

Tag der Einreichung: 26.11.2014

Tag der Verteidigung: 19.02.2015

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Anstellung als Doktorand am Fraunhofer-Institut für Photonische Mikrosysteme (IPMS) in Dresden. In dieser Zeit konnte ich die für das IPMS neue und sehr interessante Thematik der Ionenmobilitätsspektrometrie von Beginn an bearbeiten und umsetzen.

Für das mir entgegengebrachte Vertrauen und die Möglichkeit, diese Thematik zu bearbeiten, möchte ich ganz besonders meinem Gruppenleiter Herrn Dr. Thilo Sandner danken. Die vielen fachlichen Diskussionen, die daraus hervorgegangenen Erkenntnisse sowie die Korrekturen bei der schriftlichen Ausarbeitung haben zu dieser Arbeit beigetragen. Mein Dank gilt ebenfalls Herrn Prof. Harald Schenk, der die Arbeit als Projektleiter intensiv begleitete.

Im Bereich der Technologieentwicklung danke ich Herrn Dr. Christian Kunath und Herrn Andreas Herrmann. Die anfangs nicht absehbaren Probleme bei der elektrischen Kontaktierung der verwendeten Wafer konnten nicht zuletzt durch die enge und andauernde Zusammenarbeit gelöst werden. Speziell für die Diskussionen über die Realisierungen von Metall-Halbleiter-Kontakten danke ich Herrn Dr. Arnd Hürriich und allen Kollegen, mit denen ich mich im Laufe der langwierigen Fehlersuche austauschen konnte und die mir Impulse gegeben haben.

Herrn Dr. Christian Drabe danke ich für seine Anregungen und Unterhaltungen bezüglich technologischer Möglichkeiten, Prozessabläufe sowie deren praktischen Umsetzungen.

Herrn Prof. Lakner und Herrn Prof. Mokwa danke ich für die Übernahme des Gutachtens meiner Arbeit.

Ebenfalls möchte ich meinen Eltern danken, die mir mein Studium ermöglichten und mich auf meinem Weg unterstützten. Meiner Freundin Annett danke ich für das Korrekturlesen sowie ihr Verständnis, für die Zeit, in der ich mich meiner Dissertation widmete.

Damit das Mögliche entsteht,
muss immer wieder das
Unmögliche versucht werden.

(Hermann Hesse)

Abstract

Die Ionenmobilitätsspektrometrie ermöglicht eine selektive Detektion von niedrigkonzentrierten Gasen in Luft. Darauf beruhende Analysegeräte können verhältnismäßig einfach umgesetzt werden und in vielfältigen mobilen Einsatzszenarien wie der Umweltanalytik Anwendung finden.

Die vorliegende Dissertation gibt einen Überblick über die Grundlagen der Ionenmobilitätsspektrometrie und setzt die funktionellen Teilkomponenten Ionenfilter und Ionendetektor mit Mikrosystemtechniken um. Dafür werden Möglichkeiten aus dem Stand der Technik vorgestellt und eine für die Umsetzung optimale Variante identifiziert. Ein Ionenfilter basierend auf der Differenzionenmobilitätsspektrometrie zeigt diesbezüglich ein sehr geeignetes Skalierungsverhalten.

Zur Integration in einen Demonstrator-Chip wird ein neuartiges Bauelementkonzept verfolgt, mit technologischen Vorversuchen untersetzt und erfolgreich in einen Gesamtstellungsablauf überführt.

Mit Hilfe von weiterführenden analytischen Untersuchungen werden spezifische Phänomene bei der elektrischen Kontaktierung der verwendeten BSOI-Wafer als Ausgangsmaterial hergeleitet und Empfehlungen zur Vermeidung gegeben.

Der Funktionsnachweis der Teilkomponente Ionendetektor wird anhand von hergestellten Demonstrator-Chips und mit Hilfe eines entwickelten Versuchsaufbaus begonnen. Es werden die weiteren Schritte zum Nachweis der Gesamtfunktionalität abgeleitet und festgehalten.

Auf Basis des umgesetzten Bauelement- und Technologiekonzepts und der vorliegenden Ergebnisse, wird das entwickelte und realisierte Gesamtkonzept als sehr aussichtsreich hinsichtlich der favorisierten Verwendung als Teilkomponente eines miniaturisierten Ionenmobilitätsspektrometers eingeschätzt.

Inhaltsverzeichnis

Zeichen, Benennungen und Einheiten	XI
Konstanten	XIV
Abkürzungsverzeichnis	XV
Abbildungsverzeichnis	XVII
Tabellenverzeichnis	XXI
1 Einleitung	1
1.1 Motivation und Zielstellung	2
1.2 Aufbau und Gliederung der Arbeit	5
2 Grundlagen zur Ionenmobilitätsspektrometrie	7
2.1 Grundprinzip der Ionenmobilitätsspektrometrie	7
2.2 Anwendungsfelder und Substanzen	8
2.3 Grundlagen der Ionenbewegung	10
2.4 Ionenquellen	13
2.4.1 Ionisation mittels radioaktiver Strahlungsquellen	13
2.4.2 Photoionisation	17
2.4.3 Weitere Ionenquellen	19
2.4.4 Vergleich von Ionenquellen	20
2.5 Ionendetektion	22
2.6 Bewertungskriterien Ionenmobilitätsspektrometer	22
3 Stand der Technik Ionenfilter	25
3.1 Überblick und Einteilung Ionenfilter	25
3.2 Zeitaufgelöste Detektion	26
3.3 Ortsaufgelöste Detektion	31
3.4 Differenz der Ionenmobilität	33
3.4.1 Differenzionenmobilitätsspektrometrie	34
3.4.2 Transversal Modulation Ionenfilter	38
3.5 Sonstige Filterrealisierungen	39
3.5.1 Ionenfilter mit Gegengasströmung	39
3.5.2 Travelling Wave Filter	41
3.6 Vergleich Ionenfilter für ein miniaturisiertes Ionenmobilitätsspektrometer	42
3.7 Konkretisierte Zielstellung der Arbeit	45

4	Konzeptionelle Vorarbeiten	49
4.1	Modellbildung und Dimensionierung des Ionenfilters	49
4.1.1	Allgemeine Lösung der Bewegungsgleichung	49
4.1.2	Lösung für den Spezialfall mit Rechteckanregung	53
4.1.3	Randbedingungen bei der Filterauslegung	53
4.1.4	Elektrische Simulation des Ionenfilters mit diskreten Elementen	58
4.1.5	Auslegung eines miniaturisierten Ionenfilters	61
4.2	Modellbildung und Auslegung des Ionendetektors	63
4.3	Ableitung eines relevanten Parameterraums	65
5	Voruntersuchungen und Empfehlungen zur technologischen Umsetzung	69
5.1	Herleitung des Bauelementkonzepts	69
5.1.1	Konzept 1 – Planar-Aufbau	69
5.1.2	Konzept 2 – Sandwich-Struktur	71
5.1.3	Konzept 3 – Erweiterte Tiefenstruktur	72
5.1.4	Ableitung des umzusetzenden Bauelementkonzepts	73
5.2	Konzept zur Herstellung der Ionenkanäle	75
5.2.1	Nasschemische Siliziumstrukturierung mit TMAH	75
5.2.2	Trockenchemische Siliziumstrukturierung mit DRIE	77
5.2.3	Durchführung und Ergebnisse des Vorversuchs	79
5.2.4	Schlussfolgerung und Ausblick für die Herstellung der Elektrodenkanäle	81
5.3	Konzept zur Realisierung der Elektrodenkontakte	81
5.3.1	Möglichkeiten zur Kontaktierung der Elektrodenstrukturen	82
5.3.2	Verfahren und Materialien für das Erzeugen von Isolationen	83
5.3.3	Verfahren und Materialien für das Abscheiden von Metallen	85
5.3.4	Besonderheiten beim Metall-Halbleiter-Kontakt	86
5.3.5	Ableiten eines Technologieablaufs und Durchführung eines Versuchs zur Herstellung der Rückseitenkontakte	89
5.3.6	Elektrische Charakterisierung der Rückseitenkontakte	91
5.3.7	Ausblick zur weiteren Bewertung der Rückseitenkontakte	92
5.4	Überblick über relevante Waferbondverfahren	93
5.5	Konzept für die Aufbau- und Verbindungstechnik	96
5.6	Integration der Vorversuche in ein erweitertes Bauelementkonzept	98
6	Bauelementauslegung für ein Ionenmobilitätsspektrometer	101
6.1	Voruntersuchungen für die Bauelementdimensionierung	101
6.1.1	Simulation des elektrischen Verhaltens mit einem erweiterten Ersatzschaltbild	101
6.1.2	Dimensionierung des Einströmbereichs und des Vorfilters	104
6.2	Zusammenfassung der Voruntersuchungen und Ableitung von Designvarianten	107

7	Technologische Umsetzung und Untersuchung der Kontaktproblematik	111
7.1	Umsetzung Filter- und Detektordemonstrator	111
7.1.1	Auswahl der Metallisierung	111
7.1.2	Erstellen eines detaillierten Gesamttechnologieablaufs	114
7.1.3	Verifikation des umgesetzten Herstellungsprozesses an den realisierten Demonstrator-Chips	114
7.2	Untersuchung Metall-Halbleiter-Kontakt	116
7.2.1	Untersuchung Metall-Halbleiter-Interface	117
7.2.2	Einfluss des Ausheilschritts auf das Kontaktverhalten	118
7.2.3	Untersuchung des Dotierungs- und Leitfähigkeitsprofils	122
7.2.4	Herleitung einer möglichen Ursachenkette für die Bor-Kontamination	124
7.2.5	Gegenprüfung der Ursachenkette und Schlussfolgerung	130
7.3	Zusammenfassung Technologieablauf	130
8	Charakterisierung der Teilkomponenten	133
8.1	Konzeptionelle Vorarbeiten zum Versuchsaufbau	133
8.1.1	Methoden zur Testgaserzeugung	133
8.1.2	Integration des IMS-Chips in die Gasversorgung	135
8.1.3	Elektronikanbindung	138
8.2	Versuchsaufbau und Versuchsplanung	139
8.2.1	Beschreibung Versuchsaufbau	140
8.2.2	Planung der Versuche für Bewertung Ionendetektor	140
8.2.3	Planung der Versuche für Bewertung Ionenfilter	144
8.3	Versuche und Bewertung Ionendetektor	145
8.3.1	Versuchsdurchführung	145
8.3.2	Auswertung Ionendetektor	147
8.4	Zusammenfassung und Ausblick der Charakterisierung	152
9	Zusammenfassung und Ausblick	155
	Literaturverzeichnis	161
A	Zusammenfassung von Eigenschaften relevanter Substanzen	179

Zeichen, Benennungen und Einheiten

Zeichen	Benennung	Einheit
a	geometrische Länge, Abmessung	m
b	geometrische Länge, Abmessung	m
b_{Fi}	Filterbreite	m
b_{El}	Elektrodenbreite	m
c	Ionenkonzentration	mol/m ³
d	geometrischer Abstand	m
d_{h}	hydraulischer Durchmesser	m
d_{El}	Elektrodenabstand	m
d_{Ion}	Abstand Ion zu Elektrode	m
f	Frequenz	1/s
f_{Gr}	Grenzfrequenz	1/s
j	elektrische Stromdichte	A/m ²
h	Hilfsvariable zur Beschreibung des Filtersignals	1
k	Rückwirkungskoeffizient	1
m	Masse, Ionenmasse	kg
n	Stoffmenge	mol
n_{f}	Anzahl Feldzyklen bei Filterauslegung	1
$n_{\text{PI}}, n_{\text{RPI}}$	Anzahl von Produkt-/Reaktant-Ionen	1
p	Druck	N/m ²
q	Ladung, Ionenladung	A s
$q \phi_{\text{M}}$	Austrittsarbeit Metall	eV
$q \chi$	Elektronenaffinität	eV
r_{R}	normierter Widerstand	1
t	Zeit	s
t_{d}	Driftzeit	s
t_{g}	Toröffnungszeit bei Flugzeit-Ionenmobilitätsspektrometern	s
u	Fluidgeschwindigkeit	m/s
u	Wechselspannung	V
u_{Fi}	Filtersignal	V
v	Geschwindigkeit	m/s
v_0	Anfangsgeschwindigkeit	m/s
v_{d}	Driftgeschwindigkeit der Ionen im elektr. Feld	m/s
v_{Ion}	Ionengeschwindigkeit	m/s
v_{Pot}	Geschwindigkeit bewegter Potentialwall	m/s

Zeichen, Benennungen und Einheiten

Zeichen	Benennung	Einheit
x_m	mittlere, durch Drift zurückgelegte Strecke	m
z	Anzahl der Elementarladungen pro Ion	1
A	Gasparameter zur Berechnung elektr. Durchschlag	bar/mm
A_\bullet	Filterquerschnittsfläche	m ²
B	Gasparameter zur Berechnung elektr. Durchschlag	kV/mm bar
C	elektrische Kapazität	F
C_{BOX}	Kapazität vergrabene Oxidschicht	F
C_{Fi}	Filterkapazität	F
D	Diffusionskoeffizient	m ² /s
E	elektrische Feldstärke	V/m
E_d	Driftfeldstärke	V/m
E_A	Deflektorfeldstärke	V/m
E_C	Lage der Leitbandkante im Bänderdiagramm	eV
E_{Det}	Detektorfeldstärke	V/m
E_F	FERMIE-Energie im Bänderdiagramm	eV
E_V	Lage der Valenzbandkante im Bänderdiagramm	eV
F	Kraft	N
FWHM	Halbwertsbreite	
I	elektrischer Strom	A
I_D	elektrischer Strom am Ionendetektor	A
IP	Ionisierungspotential	eV
J	Ionenflussdichte	mol/s m ²
K	Ionenmobilität	cm ² /V s
K_0	normierte Ionenmobilität	cm ² /V s
K_C	Grenzionenmobilität	cm ² /V s
Kn	KNUDSEN-Zahl	1
L	Induktivität	m
L_d	Driftlänge	m
L_e	Einströmlänge	m
L_{Det}	Detektorlänge	m
L_{Fi}	Filterlänge	m
M	Masse neutrales Driftgas	kg
MTTF	mittlere Zeit bis zum Ausfall	s
N	Gasdichte der neutralen Moleküle	1/m ³
N	Ionendichte	1/m ³
N	Teilchenanzahl	1
N_D	Donatorenkonzentration im Halbleiter	1/cm ³
PA	Protonenaffinität	kJ/mol
Q	Gasvolumenstrom	m ³ /s
Q_D	am Ionendetektor hinzu- bzw. abgeführte Ladungsmenge	C
R	Selektivität, Auflösung	1

Zeichen	Benennung	Einheit
R	Rohrradius	m
R	Widerstand	Ω
R_C	spezifischer Kontaktwiderstand	Ω
R_D	Selektivität Flugzeit-Ionenmobilitätsspektrometer durch Diffusion	1
R_{EI}	Elektrodenwiderstand	Ω
R_G	Selektivität Flugzeit-Ionenmobilitätsspektrometer durch Toröffnungszeit	1
R_{Gr}	Grenzwiderstand	Ω
R_{M-HL}	Widerstand Metall-Halbleiter-Kontakt	Ω
R_{TOF}	Selektivität Flugzeit-Ionenmobilitätsspektrometer	1
Re	REYNOLDS-Zahl	1
Re_{krit}	kritische REYNOLDS-Zahl	1
S	Ionendichte bezogen auf eine Fläche	mol/m ²
S_e	Vorfaktor zur Bestimmung der Einströmlänge	1
S_f	Sicherheitsfaktor zur Auslegung Filterfrequenz	1
T	Temperatur	K
U	elektrische Spannung	V
U	Umfang	m
U_d	Driftspannung	V
U_d	Durchschlagspannung	V
U_A	Deflektorspannung	V
U_{Det}	Detektorspannung	V
U_F	Spannung bei Flusspolung	V
U_R	Spannung bei Sperrpolung	V
U_{Komp}	Kompensationsspannung	V
W_D	Breite Raumladungszone	m
α	Korrekturfaktor für die Dimensionierung der Ionenmobilität	1
γ	Rückwirkungskoeffizient	1
ϵ_r	relative Permeabilität	1
ϵ_{HL}	relative Permeabilität eines Halbleiters	1
λ	mittlere freie Weglänge	m
μ	effektive Masse	kg
μ	dynamische Viskosität	Pa s
ν	kinematische Viskosität	m ² /s
ρ	Dichte	kg/m ³
ρ_{Si}	spezifischer Widerstand Siliziumsubstrat	Ω m
τ	Tastverhältnis	1
ϕ_n, ϕ_p	Abstand FERMI-Potential zum Leitungsband im n- bzw. p-Halbleiter	V

Zeichen, Benennungen und Einheiten

Zeichen	Benennung	Einheit
$\phi_{\text{Bn0}}, \phi_{\text{Bp0}}$	Höhe der Potentialbarriere zwischen n- bzw. p-Halbleiter und Metall im thermodynamischen Gleichgewicht	V
ω	Kreisfrequenz	1/s
Ψ_{bi}	Verkrümmung der Energiebänder im Halbleiter beim Metall-Halbleiter-Kontakt	V
Ω_{D}	Kollisionsquerschnitt	m ²

Konstanten

Konstante	Wert	Bezeichnung
e	$1,602\,176\,565 \cdot 10^{-19} \text{ C}$	Elementarladung
h	$4,135\,667\,516 \cdot 10^{-5} \text{ eV s}$	PLANCKSches Wirkungsquantum
k_{B}	$1,380\,648\,8 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$	BOLTZMANN-Konstante
F	96 485,3365 C/mol	FARADAY-Konstante
ε_0	$8,854\,187\,817 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$	Dielektrizitätskonstante des Vakuums

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
APCI	atmospheric pressure chemical ionization
API	atmospheric pressure ionization
APPI	atmospheric pressure photoionization
BOX	buried oxide, vergrabene Oxidschicht bei BSOI-Wafern
BSOI	bonded silicon on insulator, Wafermaterial bestehend aus zwei Siliziumschichten, zwischen denen sich eine vergrabene Oxidschicht (BOX) bestehend aus SiO ₂ befindet
CIMA	counterflow ion mobility, Bauform von speziellen Ionenfiltern
CMOS	complementary metal-oxide-semiconductor, Herstellungstechnologie zur Erzeugung integrierter Schaltungen
CVD	chemical vapor deposition, chemische Gasphasenabscheidung
DMA	differential mobility analyzer, Bauform von speziellen Ionenfiltern
DMS	Differenzionenmobilitätsspektrometer
DRIE	deep reactive ion etching, Trockenätzverfahren zur Strukturierung von Silizium zur Umsetzung von Strukturen mit großen Aspektverhältnissen
FAIMS	field asymmetric ion mobility spectrometry
ESI	Elektrospray-Ionisation
Fraunhofer IPMS	Fraunhofer-Institut für Photonische Mikrosysteme
IMS	Ionenmobilitätsspektrometer
IMS-Chip	der im Rahmen dieser vorliegenden Arbeit entwickelte und umgesetzte Demonstrator-Chip mit integriertem Ionenfilter und Detektor für die potentielle Anwendung in Ionenmobilitätsspektrometern
LOCOS	local oxidation of silicon, Technologie zur lokal begrenzten thermischen Oxidation von Silizium mittels spezieller Abdeckschichten
MEMS	micro-electro-mechanical system
MOEMS	micro-opto-electro-mechanical system
PI	Produkt-Ionen

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
PID	Photoionisationsdetektor
PIP	Produkt-Ionen-Peak
RIE	reaktives Ionenätzen
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RI	Reaktant-Ionen
RIP	Reaktant-Ionen-Peak
SIMS	Sekundärionen-Massenspektrometrie
SRP	Spreading-Resistance-Profilng
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
UV-Strahlung	Ultraviolettstrahlung mit einer Wellenlänge zwischen 100 nm und 380 nm
VOC	volatile organic compounds, Gruppe der flüchtigen organischen Verbindungen
VUV-Strahlung	Vakuultraviolettstrahlung als Teilbereich der UV-Strahlung mit einer Wellenlänge unterhalb von 200 nm, die in normaler Luft absorbiert wird

Abbildungsverzeichnis

1.1	Arbeitsfelder der vorliegenden Dissertation im Rahmen der Umsetzung eines miniaturisierten Ionenmobilitätsspektrometers.	4
2.1	Teilkomponenten eines Ionenmobilitätsspektrometers sowie die Kapitel bzw. Abschnitte in denen die Grundlagen erläutert werden.	8
2.2	Mögliche Anwendungsfelder und Anwendungen von Ionenmobilitätsspektrometern.	8
2.3	Einfluss der Diffusion führt zu einem mit der Zeit t abflachenden Konzentrationsprofil.	11
2.4	Ionenmobilitätsspektrum und massenspektrometrische Untersuchung zur Darstellung des Reaktant-Ionen-Peaks RIP und des Produkt-Ionen-Peaks in Form eines Monomers und Dimers am Beispiel von Aceton.	16
2.5	Qualitative Darstellung der Intensität des Reaktant-Ionen-Peaks und Produkt-Ionen-Peaks in Abhängigkeit der Konzentration der Analytmoleküle.	17
2.6	Schematische Darstellung der Spray-Ionisation am Beispiel der Elektrospray-Ionisation ESI.	20
2.7	Einfaches Sensormodell mit Eingang, Störgrößen und Ausgang.	23
2.8	Beispielpeak eines idealisiert dargestellten Spektrums mit der Peakposition x_0 und der Halbwertsbreite FWHM zur Bestimmung der Selektivität.	24
3.1	Einteilung bestehender Wirkprinzipien für die Umsetzung eines Filters für ein Ionenmobilitätsspektrometer.	26
3.2	Prinzipieller Aufbau eines Flugzeit-Ionenmobilitätsspektrometers basierend auf der zeitaufgelösten Detektion der Ionen.	27
3.3	Qualitative Darstellung der Selektivität eines Flugzeit-Ionenmobilitätsspektrometers in Abhängigkeit (a) der Driftlänge L_d bei konstanter Driftfeldstärke E_d und (b) der Driftspannung U_d	29
3.4	Prinzipieller Aufbau eines Ionenmobilitätsspektrometers basierend auf der räumlichen Aufteilung der Ionen.	32
3.5	Idealer Spannungsverlauf für den Betrieb eines Ionenfilters basierend auf der Differenzionenmobilitätsspektrometrie mittels einer unsymmetrischen Rechteckspannung.	36
3.6	Elektrodenanordnung von Ionenfiltern basierend auf der Differenzionenmobilitätsspektrometrie und Darstellung der vereinfachten Filterwirkung.	37
3.7	Darstellung des Ionenfilters basierend auf der in <i>Cohn und Bromberg</i> [117] beschriebenen Anordnung.	39

3.8	Prinzipaufbau für einen Ionenfilter mit Gegenströmung für (a) DMA (Differential Mobility Analyzer) und (b) CIMA (counterflow ion mobility analysis) mit perforierten Elektroden, durch die eine Strömung \mathbf{u} strömt und ein elektrisches Feld \mathbf{E} vorliegt.	40
3.9	Teilkomponente perforierte Elektrode des Filteraufbaus mit Gegengasströmung	41
3.10	Aufbau eines Ionenfilters, bei dem zeitlich verändernde Potentiale zum Einsatz kommen.	42
3.11	Darstellung bestehender Umsetzungen eines Differenzionenmobilitätsspektrometers.	44
3.12	Ableitung der in dieser Arbeit in den Chip zu integrierenden Teilkomponenten eines zukünftigen Ionenmobilitätsspektrometers als Grundlage für die detaillierte Zielstellung der vorliegenden Dissertation.	46
4.1	Definition von Geometrieparametern für die Beschreibung der Ionenbewegung anhand einer idealisierten Ionenbahn zwischen den Filterelektroden.	50
4.2	Ionenbahnen und dazugehörige Spannungsverläufe für die Anregung eines Ionenfilters auf Grundlage der Differenzionenmobilitätsspektrometrie.	52
4.3	Typische Geschwindigkeitsprofile für Fluidströmungen.	56
4.4	Einfluss der Fluidik-Randbedingungen auf die Ionenbahn.	58
4.5	Einfache Ersatzschaltung eines Ionenfilters für ein Differenzionenmobilitätsspektrometer mit Hilfe eines $R-C$ -Glieds.	58
4.6	Einfluss des Widerstands und des Signalverlaufs auf das Übertragungsverhalten eines $R-C$ -Glieds.	60
4.7	Definition von Geometrieparametern für die Beschreibung der Ionenbewegung innerhalb des Detektors.	65
4.8	Gegenüberstellung der Arbeitspunkte vorhandener Realisierungen von Ionenfiltern basierend auf der Differenzionenmobilitätsspektrometrie mit dem empfohlenen Parameterraum und gewählten Arbeitspunkt der vorliegenden Arbeit.	66
5.1	Darstellung der planaren Filteranordnung für die Umsetzung eines miniaturisierten Differenzionenmobilitätsspektrometers.	70
5.2	Möglichkeit zur Realisierung eines Filters basierend auf der Differenzionenmobilitätsspektrometrie und eines Ionendetektors mit planarem Aufbau als Erweiterung des DRAPER-Ansatzes nach <i>Miller et al.</i> [107, 128].	71
5.3	Möglichkeit zur Realisierung eines Filters basierend auf der Differenzionenmobilitätsspektrometrie und eines Ionendetektors mit einer Sandwich-Struktur.	72
5.4	Möglichkeit zur Realisierung eines Filters basierend auf der Differenzionenmobilitätsspektrometrie und eines Ionendetektors mit einer Tiefenstruktur als Erweiterung des OWLSTONE-Designs nach <i>Wilks et al.</i> [108] und <i>Shvartsburg et al.</i> [109].	73
5.5	Vereinfachter Herstellungsprozess und Prinzipaufbau eines BSOI-Wafers.	74

5.6	Allgemeiner Ablauf zur Maskierung von Oxiden mittels Photolithographie.	75
5.7	Typische Strukturen, die bei der Ätzung von (a) (100)- und (b) (110)-Silizium entstehen.	76
5.8	Beispielhafte REM-Aufnahme eines am Fraunhofer-Institut für Photonische Mikrosysteme entwickelten Mikroscoannerspiegels als Beispielanwendung für das tiefe reaktive Ionenätzen (DRIE).	79
5.9	Beispielhafter Überblick über die Anordnung von Testkanälen sowie Ergebnisse der DRIE-Testätzung.	80
5.10	Konzept zur Kontaktierung der Elektrodenstrukturen mit Hilfe eines Rückseitenkontakts im Querschnitt.	82
5.11	Energiebänder für verschiedene Systeme am Beispiel des SCHOTTKY-Kontakts.	87
5.12	Ein Konzept für die technologische Umsetzung eines Rückseitenkontakts eines BSOI-Wafers über eine TMAH-Grube.	90
5.13	Schnitt durch eine Kontaktgrube, die nach dem technologischen Ablauf nach Abbildung 5.12 hergestellt wurde.	91
5.14	Teststrukturen zur Bewertung des Kontaktverhaltens.	92
5.15	Bespielhafte Kontaktkenlinien, die mit den Teststrukturen aus Abbildung 5.14 bestimmt wurden.	93
5.16	Überblick und Einteilung von Waferbondverfahren, die in der Mikrosystemtechnik Anwendung finden.	94
5.17	Konzept zur Chipvereinzelung über Wäfersägen entlang eines vorgegebenen Sägegrabens im Chipbereich.	96
5.18	Ein beispielhaftes Ergebnis der Vorversuche zur Chipvereinzelung durch Wäfersägen entlang vorgegebener Sägefugen nach Abbildung 5.17.	97
5.19	Erweitertes Bauelementkonzept basierend auf der Sandwich-Struktur nach Abbildung 5.3.	98
6.1	Überführung der Elektrodenanordnung gemäß Bauelementkonzept in ein elektrisches Ersatzschaltbild mit diskreten Elementen.	103
6.2	Ergebnis der Schaltungssimulation mit (a) sperrendem und (b) idealem Kontaktverhalten bei einer Frequenz von 16 MHz.	104
6.3	Strömungstechnische Auslegung und Integration von Vorfilter, Ionenfilter und Ionendetektor in ein Bauelement.	106
7.1	Technologieablauf zur Herstellung von Demonstrator-Chips (IMS-Chips) mit integriertem Ionenfilter und Detektor basierend auf dem in dieser Arbeit abgeleiteten Filter-, Bauelement- und Technologiekonzept.	115
7.2	Untersuchung der Grenzschicht zwischen Metall und Halbleiter zeigt keine Hinweise auf parasitäre Schichten.	118
7.3	Simuliertes Dotierungsprofil nach der Implantation und nach dem Ausheilschritt.	119
7.4	Einfluss der technologischen Versuche A bis E gemäß Tabelle 7.3 auf die Kontaktkenlinien.	121

7.5	Prinzipanordnungen für die Oberflächenanalyse.	122
7.6	Untersuchung des Dotier- und Leitfähigkeitsprofils von Versuch A gemäß Tabelle 7.3.	123
7.7	Umverteilung von Fremdatomen durch thermische Oxidation.	126
7.8	Simulation des sich durch Temperung ergebenden Diffusionsprofils bei 1100 °C mit einer initialen Bor-Konzentration im Oxid von $1 \cdot 10^{19} \text{ 1/cm}^3$	127
7.9	Aufnahme des Dotierungsprofils für Phosphor und des Leitfähigkeitsprofils an Proben vom Versuch F.	129
7.10	Nach dem entwickelten Technologieablauf hergestellte IMS-Chips mit integriertem Vorfilter, Ionenfilter und Detektor.	131
8.1	Überblick über gebräuchliche Methoden zur Erzeugung von Testgasen.	134
8.2	Schematische Darstellung der Probengaserzeugung für Testgasherstellung basierend auf (a) Permeation unter Verwendung von Permeationsröhrchen in einer temperierten Umgebung und (b) exponentieller Verdünnung aus einem vorgegebenen Volumen heraus.	136
8.3	Bewertung der Klebedichtung mit einem optisch transparenten Chipträger.	137
8.4	Möglichkeiten zur Generierung von Signalen zur Betreibung eines Ionenfil- ters basierend auf der Differenzionenmobilitätsspektrometrie.	139
8.5	Versuchsaufbau zur Integration des entwickelten IMS-Chips mit integrier- tem Ionenfilter und Detektor in die Gaszufuhr und Elektronik.	140
8.6	Verbindung von Verdrahtungsebene und Demonstrator-Chip (IMS-Chip)	142
8.7	Gemessenes Stromsignal und in der Chipumgebung gemessene Luftfeuch- tigkeit zeigen eine direkte Abhängigkeit.	146
8.8	Zeitlicher Verlauf des gemessenen Detektorstroms für verschiedene Testfelder.	147
8.9	Messkette des Versuchsaufbaus für die Messung des Stroms am integrierten Ionendetektor.	148
8.10	Einfluss der Reinigung des UV-Fensters von Gasentladungslampen auf das Ausgangssignal bei Photoionisationsdetektoren (PID).	150
8.11	Seiteneinschüsse verursacht durch den Trockenätzprozess DRIE bei Her- stellung der Ionenkanäle.	151

Tabellenverzeichnis

2.1	Vergleich radioaktiver Strahlungsquellen für gebräuchliche Materialien Nickel, Tritium und Americium.	14
2.2	Vergleich von kommerziell verfügbaren VUV-Gasentladungslampen.	18
2.3	Vergleich von Ionenquellen für die Verwendung in miniaturisierten Ionenmobilitätsspektrometern.	21
3.1	Vergleich der in der Literatur beschriebenen miniaturisierten Ionenfilter basierend auf der Messung der Flugzeit.	31
3.2	Überblick und Darstellung von Signalverläufen, die für die Anregung eines Ionenfilters für ein Differenzionenmobilitätsspektrometer relevant sind	35
3.3	Vergleich der beschriebenen Ansätze zur Umsetzung eines Filters für ein miniaturisiertes Ionenmobilitätsspektrometer.	43
3.4	Zusammenfassung der aus der konkretisierten Aufgabenstellung und dem Stand der Technik abgeleiteten Zielvorgaben.	47
4.1	Gaskonstanten für homogene Felder zur Abschätzung der elektrischen Durchschlagspannung.	55
4.2	Übersichtstabelle zur Dimensionierung eines Ionenfilters für ein Differenzionenmobilitätsspektrometer in Abhängigkeit des Elektrodenabstands d_{E1} und der maximalen elektrischen Feldstärke E_{max}	64
4.3	Geometrische, elektrische und weitere Parameter bestehender Umsetzungen von Differenzionenmobilitätsspektrometern aus der Literatur im Vergleich zur vorliegenden Arbeit.	67
5.1	Vergleich von relevanten Isolationsmaterialien als Auswahlmöglichkeit für die Umsetzung des angestrebten Bauelementkonzepts.	84
5.2	Vergleich der Verfahren Sputtern und Dampfen für das Abscheiden von Metallen.	85
6.1	Übersicht über die zu realisierenden Designvarianten.	109
7.1	Gegenüberstellung der identifizierten technologischen Teilkomponenten als Grundlage für die Umsetzung des Gesamttechnologieablaufs.	112
7.2	Auszug der Schritte aus dem initialen Technologieablauf zur Realisierung ohmscher Kontakte.	117
7.3	Überblick und Ergebnisse der technologischen Versuche zur Behebung der Metall-Halbleiter-Kontaktprobleme.	120

8.1	Vergleich der Beständigkeiten von Fluorkunststoffen gegenüber verschiedenen relevanten Stoffgruppen.	137
8.2	Überblick über genutzte Materialien, Geräte und Gase im Versuchsaufbau für die Charakterisierung des integrierten Ionenfilters und Detektors. . .	141
A.1	Ionisierungspotential und Elektronenaffinität von relevanten Substanzen.	179
A.2	Eigenschaften ausgewählter Ionen zur Beschreibung der feldabhängigen Ionenmobilität $K(E)$	180

1 Einleitung

Der Nachweis von gesundheitsgefährdenden Substanzen, die Überwachung von Prozessgasen oder die Identifizierung von Sprengstoffen sind exemplarische und derzeit weit verbreitete Anwendungsfelder, bei denen vielfältige chemische Sensoren zum Einsatz kommen. Die Bandbreite an Geräten reicht von relativ einfachen Umsetzungen, z. B. in Form von Einwegtests, bis hin zu hochkomplexen und aufwändigen Laboranalysetechniken. Einen relevanten Teilbereich stellt der direkte Nachweis von Gasen in Luft dar, wofür das Sinnesorgan Nase als Vorlage aus der Natur dienen kann. Nach *Patel* [1] stellt die Entwicklung einer elektronischen Nase eine sehr herausfordernde Zielstellung in der Wissenschaft dar.

Die analytische Chemie befasst sich mit dem qualitativen und quantitativen Nachweis von Substanzen sowie der Strukturanalyse und bietet eine Vielzahl an unterschiedlichen Messmethoden. *Günzler und Williams* [2] stellen die Grundlagen und Möglichkeiten der verschiedenen Analysetechniken vor, mit deren Hilfe z. B. eine anwendungsspezifische Auswahl erfolgen kann. Ein wesentlicher Teilbereich der Analytik ist die schnelle und einfache Detektion von Gasen in kleinsten Konzentrationen. Mögliche Einsatzszenarien finden sich in der Online-Messung in Prozessanlagen, der schnellen Vor-Ort-Analytik von Hilfskräften wie Feuerwehren oder der Umweltmesstechnik und darüber hinaus auch im Sicherheitsbereich zur schnellen Identifizierung von Sprengstoffen oder Drogen. So leitete *Fainberg* [3] in den 1990er Jahren die Zielstellung für Sensorsysteme ab, dass für den Nachweis von Sprengstoffen wie dem Plastiksprengstoff Oktogen (HMX) in der Flugsicherheit, Nachweisgrenzen bis in den ppt-Bereich erforderlich sind. Aus derartigen Anforderungen können Randbedingungen für ein optimales Messgerät abgeleitet werden. Dieses sollte für die portable Verwendung als miniaturisiertes System vorliegen, das in kurzer Zeit zuverlässige und eindeutige Ergebnisse liefert. Darüber hinaus sollte entweder die Auswertung, unterstützt durch eine elektronische Aufarbeitung, automatisiert möglich sein oder die Daten für den Nutzer derart aufbereitet vorliegen, dass auch ein Laie diese Geräte zweifelsfrei bedienen und nutzen kann.

Relevante Analytkonzentrationen bei diesen vorgestellten Anwendungen liegen, wie bereits erwähnt, häufig im ppm- bis sub-ppb-Bereich. Um sich eine derartig geringe Konzentration vorstellen zu können, wird in der einschlägigen Literatur meist folgendes Beispiel zum Vergleich angeführt: Derzeit leben rund 7 Milliarden Menschen auf unserer Erde. Die schnelle Detektion von 1 ppb bedeutet, dass man innerhalb eines Bruchteils einer Sekunde sieben Menschen innerhalb dieser Grundgesamtheit auffinden müsste.

In der Gasanalytik ist beispielsweise die optische Spektroskopie weit verbreitet, zeigt aber nicht die geforderten Sensitivitäten zum Nachweis derart geringer Konzentrationen. Die Massenspektrometrie stellt ein dafür gängiges Verfahren dar. Trotz der geringen Detektionsgrenzen erlaubt diese Methodik einen zuverlässigen Nachweis. In einem ersten

Schritt werden die Moleküle des zu untersuchenden Gases ionisiert und anschließend die einzelnen Ionenspezies, unter Verwendung von elektrischen oder magnetischen Feldern, in Abhängigkeit ihres Masse-Ladungs-Verhältnisses voneinander aufgetrennt und dargestellt. Dieser Prozess ist funktionsbedingt an Vakuum gebunden und wirkt sich auf die Komplexität des apparativen Aufwands aus. Außerdem kommt es in Abhängigkeit der Ionenquelle zu Fragmentbildungen, sodass die erhaltenen Spektren mitunter nur durch entsprechendes Fachpersonal ausgewertet werden können. Die Massenspektrometrie hat sich daher vor allem beim Einsatz in der Laboranalytik etabliert. In den letzten Jahren sind aussichtsreiche Veröffentlichungen mit dem Fokus auf die Miniaturisierung und Umsetzung mit Mikrotechnologien z. B. in *Hauschild et al.* [4] zu verzeichnen. Allerdings werden in diesen Lösungen die grundlegenden Fragen zur vakuumdichten Verkapselung mit Hilfe von MEMS-Technologien nicht beantwortet.

Die Ionenmobilitätsspektrometrie, die Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist, beruht auf einem verwandten Grundprinzip. Durch elektrische Felder werden geladene Moleküle voneinander getrennt. Im Vergleich zur Massenspektrometrie erfolgt die Erzeugung und die Trennung der geladenen Teilchen allerdings in normaler Umgebung. Dies wirkt sich auf den Ionisierungsprozess und die Bewegung der Ionen im elektrischen Feld aus, erlaubt aber dennoch eine zuverlässige ionenselektive Detektion. Aufgrund des geringeren apparativen Aufwands und der einfacheren Auswertung der erhaltenen Spektren eignet sich diese Methodik für die beschriebenen Anwendungsbereiche und die Realisierung von handgehaltenen und kostengünstigen Analysegeräten.

Die Verknüpfung zwischen chemischen Sensoren und Mikrotechnologien zur Herstellung von miniaturisierten Systemen mit gleichwertigen oder verbesserten Eigenschaften erweitert deren Anwendungsbereich und erfährt derzeit ein stetiges Wachstum. Diese Technologie erlaubt zudem die Herstellung in Batch-Prozessen und ist somit bei großen Stückzahlen besonders kostengünstig. *BCC Research* [5] prognostiziert, dass der Markt für chemische Sensoren auf MEMS-Basis von 305 Millionen in 2011 auf über 512 Millionen US-Dollar bis 2016 anwachsen wird. Ein besonderes Potential sieht diese Marktstudie vor allem auf dem Gebiet der Automobilanwendungen und der Umweltmesstechnik.

1.1 Motivation und Zielstellung

Angesichts des einfachen apparativen Aufwands sowie der Möglichkeit, Gase in geringsten Konzentrationen in Luft schnell und einfach nachzuweisen, hat sich die Ionenmobilitätsspektrometrie zu einer akzeptierten und bereits verwendeten Methodik entwickelt. *Eiceman et al.* [6] behandeln sehr umfangreich die Grundlagen und Möglichkeiten zur Umsetzung eines Ionenmobilitätsspektrometers. Überwiegend basieren die bestehenden kommerziellen Lösungen auf der Umsetzung des Flugzeitansatzes. Bei diesem Prinzip werden die ionisierten Moleküle auf einer vorgegebenen Driftstrecke voneinander getrennt und die ionenspezifische Zeit zum Zurücklegen dieser Strecke ermittelt. Da ausreichend große Selektivitäten u. a. von der Länge dieser Driftstrecke abhängen, ist eine weitere Miniaturisierung und damit eine Umsetzung mit Mikrotechnologien nur sehr begrenzt möglich. In den letzten Jahren gab es allerdings Bestrebungen, alternative Filtermethoden

zu entwickeln, die auch im kleineren Maßstab zuverlässige Ergebnisse liefern. Erst diese Miniaturisierung eröffnet die Möglichkeit zur Verwendung kleiner und kostengünstiger Gassensoren in ganzen Netzwerken sowie der Integration in portable Geräte. Darüber hinaus ermöglichen derartige neue Lösungen, die benötigten elektrischen Spannungen in konventionellen Ionenmobilitätsspektrometern von z. T. über 1000 Volt zu reduzieren und gleichzeitig größere Feldstärken für eine effektive Filterung zu generieren.

Das Fraunhofer-Institut für Photonische Mikrosysteme (IPMS), an dem die Arbeiten im Rahmen der vorliegenden Dissertation durchgeführt wurden, verfügt über viel Erfahrung in der Simulation, Technologieentwicklung und Herstellung von MEMS bzw. MOEMS. Bereits umgesetzte Bauelemente reichen von beweglichen Mikroscooperspiegeln zur Ablenkung von Licht in Volumenmikromechanik, über Kippspiegelarrays in Oberflächenmikromechanik bis hin zu klassischen CMOS-Realisierungen.

Die Verknüpfung von vorhandenem Know-how auf dem Gebiet der Mikrotechnologien mit der Ionenmobilitätsspektrometrie und die Möglichkeit, derartige Systeme im Reinraum des Fraunhofer IPMS herzustellen, versprechen daher einen relevanten Beitrag zur weiteren Miniaturisierung von Ionenmobilitätsspektrometern und zur Entwicklung von hochsensitiven Sensoren für die schnelle, kostengünstige und einfache chemische Sensorik leisten zu können.

Die Zielstellung der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung miniaturisierter Komponenten zur Umsetzung mit MEMS-Technologien und die Herstellung eines darauf basierenden integrierten Bauelements für ein potentiell Ionenmobilitätsspektrometer geringer Baugröße.

Demnach sollten zu den relevanten Teilkomponenten Ionenquelle, Ionenfilter und Detektor bestehende Lösungen analysiert werden und in die Entwicklung des angestrebten Bauelements fließen. Zurzeit erscheint vor allem die Integration von Filter und Detektor gemäß Abbildung 1.1 als besonders aussichtsreich für eine miniaturisierte Integration. Alternative Arbeitsfelder auf dem Gebiet der Ionenmobilitätsspektrometrie, wie die Erschließung neuer Anwendungsfelder oder eine komplette Systemintegration bestehender Teilkomponenten, sind jedoch nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

In einer ersten Teilzielstellung sollten auf Basis von bestehenden Veröffentlichungen die Grundlagen zur Ionenmobilitätsspektrometrie ausgearbeitet werden. Dazu zählt vor allem die Ionenbewegung unter Einfluss von elektrischen Feldern und durch Diffusion. Gemäß den Hauptkomponenten eines Ionenmobilitätsspektrometers wurden die Möglichkeiten zur Umsetzung der Ionenquelle, des Ionenfilters und Detektors analysiert und dem Stand der Technik gegenübergestellt. Wichtige Fragestellungen betrafen die Skalierbarkeit dieser Lösungen in Richtung des angestrebten Einsatzes von Mikrotechnologien. Ein Vergleich sollte die aussichtsreichsten Lösungen der jeweiligen Teilkomponenten gegenüberstellen und anhand zu definierender Kriterien bewerten.

Mit dem erarbeiteten Variantenvergleich der untersuchten Teilkomponenten sollte die Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit konkretisiert werden. In dieser sind die Konzepte der untersuchten Teilkomponenten zusammengefasst. Die für die Miniaturisierung geeigneten Komponenten sollten identifiziert und festgelegt, sowie im Rahmen dieser Arbeit mit Mikrotechnologien in Form eines integrierten Bauelements umgesetzt werden.

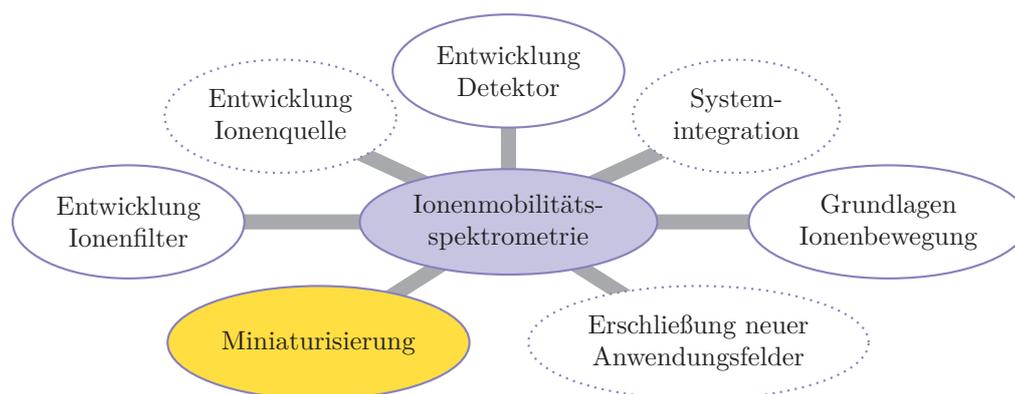


Abbildung 1.1: Arbeitsfelder der vorliegenden Dissertation im Rahmen der Umsetzung eines miniaturisierten Ionenmobilitätsspektrometers. Der inhaltliche Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der Miniaturisierung und nutzt dafür die Grundlagen der Ionenbewegung zur Entwicklung und Umsetzung eines Ionenfilters und Detektors. Die Entwicklung von neuen Ionenquellen, die Systemintegration von bestehenden Komponenten oder die Erschließung neuer Anwendungen sind nicht Gegenstand der vorliegenden Dissertation.

Nachdem die Konzepte zu den einzelnen Komponenten festgelegt wurden, sollte mit Hilfe von konzeptionellen Vorarbeiten ein Verhaltensmodell der Teilkomponenten erstellt werden. Durch Simulationen war ein relevanter Parameterraum abzuleiten sowie der angestrebte Arbeitspunkt festzulegen.

Auf dieser Grundlage sollte ein Bauelementkonzept entwickelt und mittels technologischer Vorversuche in ein Technologiekonzept überführt werden. Als geometrische Zielparame-ter galten die Ergebnisse aus dem zuvor identifizierten relevanten Parameter-raum.

Anschließend sollte das Modell zur Simulation des Bauelementverhaltens ausgearbeitet und im Ergebnis eine Vorzugsvariante sowie mögliche Designvarianten abgeleitet werden. Diese Varianten galt es mit dem erstellten Technologiekonzept umzusetzen und Bauelemente für die Charakterisierung bereitzustellen. Parallel sollten Problemstellungen, die sich z. B. im Rahmen der Vorversuche zur Entwicklung des Technologiekonzepts ergaben, weiter untersucht werden.

Ein dritter Teil der Zielstellung war die Entwicklung einer Versuchsanordnung zur Charakterisierung der in das Bauelement integrierten Teilkomponenten. Damit sollte ein Funktionsnachweis ermöglicht und durchgeführt werden, sowie die Bestimmung der jeweiligen komponentenabhängigen Eigenschaften erfolgen. Auftretende Abweichungen sollten festgehalten und deren Ursachen untersucht werden.

Durch Vergleich der in dieser Arbeit entwickelten und hergestellten Bauelemente zu bestehenden und vergleichbaren Umsetzungen sollte eine abschließende Bewertung und Abschätzung des Potentials für die Anwendung in Ionenmobilitätsspektrometern erfolgen.

Zusammenfassend lassen sich damit die einzelnen Teilzielstellungen wie folgt festhalten:

- Recherche zu den Grundlagen der Ionenbewegung und zu allgemeingültigen Bewertungskriterien für Ionenmobilitätsspektrometer,

- Recherche zum Stand der Technik von Ionenfilter, Ionendetektor und Ionenquelle für ein Ionenmobilitätsspektrometer,
- Konkretisierung der Zielstellung der vorliegenden Arbeit,
- Simulation und Auslegung der jeweils zu integrierenden Teilkomponenten,
- Erarbeiten eines Bauelement- und Technologiekonzepts,
- Herstellung erster Demonstrator-Chips mit den integrierten Teilkomponenten, Klärung möglicher offener technologischer Fragestellungen,
- Entwicklung eines Versuchsaufbaus,
- Erstellen eines Versuchsablaufs und Charakterisierung der Teilkomponenten,
- Ableiten des Potentials der umgesetzten Demonstrator-Chips für den Einsatz in der Ionenmobilitätsspektrometrie.

1.2 Aufbau und Gliederung der Arbeit

Der Aufbau der vorliegenden Arbeit orientiert sich an der abgeleiteten Aufgabenstellung. Nach der Einleitung folgen im zweiten Kapitel die Grundlagen zur Ionenmobilitätsspektrometrie. Neben dem Grundprinzip von Ionenmobilitätsspektrometern werden die sich aus den Funktionsgruppen ableitenden Teilkomponenten und die zur Abgrenzung vergleichbarer Ansätze, wie der Massenspektrometrie oder Photoionisationsdetektoren (PID) sowie mögliche Anwendungsfelder vorgestellt. Die Erläuterung der Grundlagen der Ionenbewegung aufgrund von Diffusion und unter Einwirkung elektrischer Felder ist für das Verständnis und die Auslegung der Teilkomponenten Ionenfilter und Detektor von fundamentaler Bedeutung. Schließlich werden der Stand der Technik für die Teilkomponente Ionenquelle und Ionendetektor angegeben sowie die Bewertungskriterien für Ionenmobilitätsspektrometer dargelegt.

Im dritten Kapitel wird die Teilkomponente Ionenfilter detailliert untersucht. Aufgrund der vielen in der Literatur anzutreffenden Filteransätze wird ein Schema für eine Einteilung erarbeitet und anhand dieser werden konkrete Umsetzungen und deren Vor- und Nachteile beschrieben. Nach dem Vergleich der relevanten Möglichkeiten für die Umsetzung des Ionenfilters wird die Zielstellung der Arbeit hinsichtlich der mit Mikrotechnologien umzusetzenden und zu integrierenden Teilkomponenten konkretisiert.

In Kapitel 4 erfolgen konzeptionelle Vorarbeiten für die nachfolgende Erstellung des Bauelement- und Technologiekonzepts. Mit den erstellten Modellen und deren dargelegten Beziehungen erfolgt die Dimensionierung der Teilkomponenten Ionenfilter und Detektor. Abschließend wird ein relevanter Parameterraum sowie die Empfehlung für einen konkreten Arbeitspunkt ausgearbeitet.

Mit den Ergebnissen aus dem vierten Kapitel werden mögliche Konzepte für ein Bauelement in Kapitel 5 aufgestellt und bezüglich der technologischen Realisierbarkeit sowie Tragfähigkeit für mögliche spätere Erweiterungen verglichen. Das favorisierte Konzept wird mittels Vorversuchen in ein Technologiekonzept überführt. Die Schwerpunkte der Untersuchungen liegen vor allem auf der Realisierung der Ionenkanäle und Elektrodenstrukturen sowie deren elektrischer Kontaktierung mittels Kontaktgruben. Die Ergebnisse werden gegenübergestellt und die daraus hervorgehenden Erkenntnisse in das erweiterte

Bauelementkonzept integriert. Die beobachteten Probleme bezüglich der Kontaktierung des Halbleitermaterials über einen Metall-Halbleiter-Kontakt werden festgehalten.

Die Auslegung der Bauelemente basierend auf dem Bauelementkonzept wird in Kapitel 6 durchgeführt. Der Fokus liegt auf der Ableitung einer elektrischen Ersatzschaltung der Filteranordnung. Mit dem real gemessenen Kontaktverhalten aus Kapitel 5 wird versucht den dadurch zu erwartenden Einfluss abzuschätzen. Unterstützend durch zusätzliche FEM-Simulationen wird die Gasströmung innerhalb des Chips simuliert und die Verwendung von Vorelektroden zur Gaskonditionierung abgeleitet. Aus den Simulationen gehen eine Vorzugsgeometrie sowie mögliche Designvarianten der herzustellenden Bauelemente hervor.

In Kapitel 7 erfolgt mit Hilfe des Technologiekonzepts und des Bauelementdesigns ein technologischer Gesamtdurchlauf, bei dem die Demonstrator-Chips für die spätere Charakterisierung der integrierten Teilkomponenten Ionenfilter und Detektor hergestellt werden. Die in Kapitel 5 beobachtete Kontaktproblematik wird mit weiteren Analysen umfangreich untersucht und deren Ursachen festgestellt. Anschließend werden gezielte Empfehlungen für ein korrigiertes Ausgangsmaterial gegeben, um derartigen Problemen bei einer möglichen neuen Herstellung der Bauelemente über den Rahmen dieser Arbeit hinaus vorzubeugen.

In Kapitel 8 erfolgt die Entwicklung des Versuchsstandes zur Charakterisierung der im Demonstrator-Chip integrierten Teilkomponenten. Möglichkeiten zur Probengaserzeugung werden aufgezeigt, geeignete Materialien und die Integration des vereinzelt Demonstrator-Chips vorgestellt. Für die angestrebte Charakterisierung wird für die umgesetzten Teilkomponenten jeweils ein geeigneter Versuchsablauf erstellt und zunächst am Ionendetektor durchgeführt. Eine Einordnung der Ergebnisse erfolgt durch den Vergleich mit bestehenden Umsetzungen nach dem Stand der Technik. Die beobachteten Drifffekte werden festgehalten und eine Zusammenstellung aus möglichen systematischen und spezifischen Fehlerursachen erarbeitet. Auf dieser Basis wird die weitere Vorgehensweise zur endgültigen Charakterisierung des Ionendetektors sowie zur Inbetriebnahme des Ionenfilters abgeleitet.

Im letzten Kapitel werden die Ergebnisse der Arbeit zusammengefasst. Darüber hinaus erfolgt ein Ausblick zur Klärung noch offener Fragen und weiterer Optimierungen des in dieser Arbeit realisierten Bauelements, um letztlich dessen potentielle Anwendung in miniaturisierten Ionenmobilitätsspektrometern zu ermöglichen.

2 Grundlagen zur Ionenmobilitätsspektrometrie

Dieses Kapitel gibt einen Einstieg in das Gebiet der Ionenmobilitätsspektrometrie. Nach einer Darstellung des Wirkprinzips und potentieller Anwendungsgebiete werden die Grundlagen der Ionenbewegung in elektrischen Feldern dargestellt. Anschließend erfolgt die Vorstellung der Teilkomponenten Ionenquelle und Ionendetektor. Da letztere Komponente eng mit der Bewertung eines Ionenmobilitätsspektrometers verknüpft ist, soll in diesem Zusammenhang auf die Kriterien Selektivität, Sensitivität und Nachweisgrenze eingegangen werden.

Dem Hauptaugenmerk dieser Arbeit, dem Ionenfilter, wird sich im anschließenden Kapitel 3 gewidmet.

2.1 Grundprinzip der Ionenmobilitätsspektrometrie

Die Ionenmobilitätsspektrometrie ist eine Analysemethode, die zum schnellen Nachweis niedrigkonzentrierter gasförmiger Substanzen geeignet ist. Durch den verhältnismäßig einfachen apparativen Aufbau eignen sich diese Geräte vor allem für die mobile Vor-Ort-Analytik und werden u. a. eingesetzt, wenn geringe Baugrößen sowie schnelle und einfache Nachweise gefordert sind. Dies ist vor allem im Anwendungsfeld der handgehaltenen Systeme relevant, aber auch wenn Sensoren zur Online-Analyse und Überprüfung in Netzwerken zusammengeschaltet werden.

Seit der Entstehung der Ionenmobilitätsspektrometrie in den 1960iger Jahren durch *Cohen und Karasek* [7] entwickelten sich verschiedenste Varianten für die Umsetzung des Ionenfilters. *Cottingham* [8] zeigt einen Überblick über die Anfang 2000 kommerziell verfügbaren Geräte, die vorwiegend auf dem sogenannten Flugzeitansatz basieren.

Unabhängig von der konkreten Filterumsetzung ist jedoch das grundlegende Funktionsprinzip. Nach Zufuhr der Analysesubstanz in einem Trägergas und eventueller Vorfiltration im Gaseinlass werden in einem ersten Schritt mit Hilfe einer Ionenquelle aus den neutralen Analytmolekülen elektrisch geladene Ionen erzeugt. Dies ermöglicht die darauffolgende ionenselektive Trennung durch elektrische Felder im Ionenfilter und die anschließende Identifizierung im Detektor. Durch den Gasauslass entweicht das Probegas aus dem Messgerät. Die funktionellen Teilkomponenten können der Abbildung 2.1 entnommen werden.

Das dargestellte Grundprinzip lässt sich ebenfalls auf die Massenspektrometrie anwenden. Die Ionengenerierung und Trennung erfolgt bei dieser Methodik allerdings in Vakuum. Der daraus resultierende Aufwand zur Vakuumerzeugung und Abdichtung hat einen relativ komplexen Systemaufbau zur Folge. Vor allem auf MEMS-Ebene gibt es derzeit keine zufriedenstellende Realisierung der Aufbau- und Verbindungstechnik, die eine nach außen druckdichte Verkapselung miniaturisierter Massenspektrometer ermöglicht.

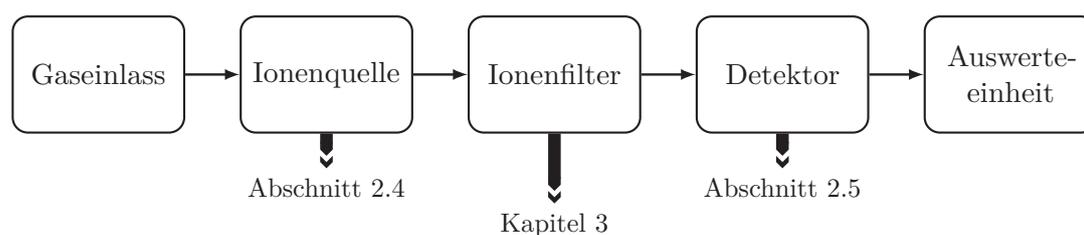


Abbildung 2.1: Teilkomponenten eines Ionenmobilitätsspektrometers sowie die Kapitel bzw. Abschnitte in denen die Grundlagen erläutert werden.

Nach *Lovelock* [9] existieren eine Reihe alternativer Analysemethoden, die wie die Ionenmobilitätsspektrometrie ebenfalls unter atmosphärischen Drücken betrieben werden. In *Driscoll und Clarici* [10] werden daraus abgeleitete Photoionisationsdetektoren (PID) vorgestellt, die bis heute kommerziell Anwendung finden. Allerdings erlaubt diese Art der Analyse keine selektive Auswertung der Probengaszusammensetzung. Alle ionisierbaren Luftbestandteile werden als Summenstrom am Detektor registriert und ausgegeben. Für Anwendungen, bei denen die zu untersuchenden Stoffe genau bekannt sind und nicht selektiv erfasst werden müssen, ist dieses Nachweisprinzip eine geeignete Wahl.

2.2 Anwendungsfelder und Substanzen

Aufgrund der einfachen Handhabung und der Möglichkeit Gase sensitiv in Luft nachzuweisen, zeigt die Ionenmobilitätsspektrometrie ein breites Anwendungsspektrum. Neben den klassischen Applikationen im Militär- und Sicherheitsbereich rückten in den vergangenen Jahren immer mehr zivile Anwendungen in den Fokus. Ausgehend von einer Literaturrecherche fasst dieses Unterkapitel eine Auswahl an potentiellen Nutzungsmöglichkeiten dieser Systeme zusammen. Die nachfolgende Einteilung gemäß Abbildung 2.2 orientiert sich an Zusammenfassungen aus *Márquez-Sillero et al.* [11] und *Armenta et al.* [12].

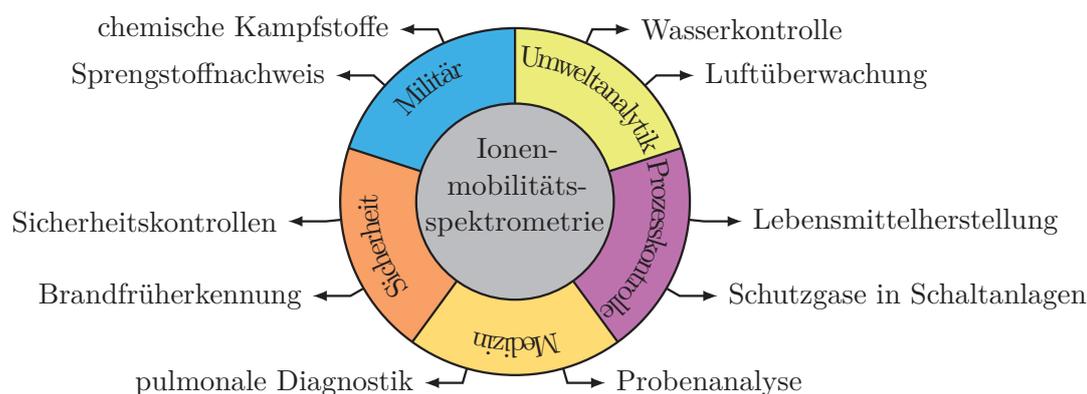


Abbildung 2.2: Mögliche Anwendungsfelder und Anwendungen von Ionenmobilitätsspektrometern. (zusammengestellt aus *Márquez-Sillero et al.* [11] und *Armenta et al.* [12])

Im Militärbereich sind die ursprünglichen Applikationen von Ionenmobilitätsspektrometern aus den 1980igern und 1990igern zu finden. Ein allgemeiner Überblick über relevante Substanzen ist z. B. in *Sun und Ong* [13] zusammengefasst. Der Nachweis von chemischen Kampfstoffen spielt beispielsweise bei der Erkennung von Gefahren im Einsatz eine wesentliche Rolle. Als Beispielstoffe für Nervengase können Sarin bzw. Tabun, Hautkampfstoffe wie Senfgas und Lungenkampfstoffe wie Phosgene angeführt werden. Speziell für die Ionenmobilitätsspektrometrie wird in *Mäkinen et al.* [14] auf konkrete Applikationen sowie die Eignung dieser Analysemethodik eingegangen. In diesem Marktsegment, das nach *Eiceman und Karpas* [15] in den 1980iger Jahren der treibende Faktor bei der Entwicklung von Ionenmobilitätsspektrometern war, besteht nach wie vor Interesse.

Ein weiterer großer Anteil der klassischen Anwendungen ist im Sicherheitsbereich vertreten. Vor allem die Überwachung öffentlicher Einrichtungen und Plätze auf Sprengstoffe hat einen großen Stellenwert. Neben TNT sind in *Steinfeld und Wormhoudt* [16] weitere relevante Substanzen und deren Möglichkeiten zur Identifizierung aufgezählt. Eng damit verbunden ist der schnelle und automatisierte Nachweis von auffälligen Stoffen an Sicherheitskontrollen z. B. auf Flughäfen. Die Ionenmobilitätsspektrometrie bietet nach *Matz et al.* [17] die dafür notwendige Sensitivität und erlaubt sehr schnelle Messungen. Weiterhin ist mit dieser Applikation im Rahmen von Sicherheitskontrollen die Drogendetektion von Bedeutung. *Keller et al.* [18] beschreiben Beispiele, in denen die Ionenmobilitätsspektrometrie bereits schon Verwendung findet. Auf dem Gebiet der gezielten Brandfrüherkennung können nach *Schumann* [19] Ionenmobilitätsspektrometer ebenfalls verwendet werden. Bei üblichen Brandmeldern wird Alarm ausgelöst, wenn der Summenstrom der ionisierbaren Luftbestandteile einen Grenzwert übersteigt. Durch eine selektive Erfassung der Bestandteile können Fehlalarme reduziert und bei Bränden wichtige Informationen an Einsatzkräfte weitergeleitet werden.

Im Gebiet der Medizinanwendungen sind sehr viele Veröffentlichungen zu verzeichnen, in denen die Eignung der Ionenmobilitätsspektrometrie für die pulmonale Diagnostik untersucht wird. In *Koczulla et al.* [20] werden die Überprüfung von Propofol während der Narkose mit Hilfe von Metaboliten oder der Nachweis von Sarkoidose als Beispiele angeführt. Der Rückschluss auf Krankheiten ist über Markerstoffe möglich, die für die jeweilige Untersuchung eindeutig identifiziert und Querabhängigkeiten erkannt werden müssen. Speziell für Krebserkrankungen sind Untersuchungen z. B. in *Kałużna-Czaplińska und Jóźwik* [21] beschrieben. Für pharmazeutische Anwendungen können nach *O'Donnell et al.* [22] ebenfalls eine Vielzahl von relevanten Stoffen wie Codein oder Diazepam nachgewiesen werden. Vor allem für die Überprüfung von Reinigungsschritten, die Überwachung der Umgebungsluft bei der Herstellung im Rahmen der Arbeitssicherheit sowie dem Erkennen von Medikamentenfälschungen eröffnen sich mögliche Einsatzszenarien für die Ionenmobilitätsspektrometrie.

Im Bereich der Prozesskontrolle ist nach der vorliegenden Einteilung in Abbildung 2.2 auch die Qualitätskontrolle mit inbegriffen. Als Beispiele sind der Nachweis von Pestiziden auf Obst und nach *Bota und Harrington* [23] die Überprüfung auf Trimethylamin (TMA) bei der Lebensmittelherstellung zu erwähnen. Diese Substanz kann beispielsweise zur Überprüfung der Frische genutzt werden. In *Soppart* [24] wird die Ionenmobilitätsspektro-

metrie zur Qualitätsbewertung von SF₆ in gasisolierten Schaltanlagen eingesetzt und untersucht.

Eine große Bandbreite an Anwendungen findet sich auf dem Gebiet der Umwelttechnik. Hier eignet sich die Ionenmobilitätsspektrometrie vor allem durch die Möglichkeit der schnellen Detektion zur Vor-Ort-Analytik. Sehr umfangreiche Untersuchungen finden sich in *Borsdorf* [25]. *Kolakowski und Mester* [26] stellen Applikationen vor. Relevante Substanzen sind vor allem Stoffe die zur Gruppe der flüchtig organischen Verbindungen (VOC) wie Benzen oder MTBE gehören. Der selektive Nachweis dieser Substanzen ermöglicht nach *Li et al.* [27] das Online-Monitoring von Luft und Wasser. Letzter Punkt ist allerdings an eine geeignete Probenaufbereitung zur Überführung der Analytmoleküle in die Gasphase verbunden. Derartige Szenarien lassen sich auch auf weitere Gebiete übertragen. So beschreiben *Johnson et al.* [28] die kontinuierliche Raumluftüberwachung in Raumschiffen bei Weltraumeinsätzen.

2.3 Grundlagen der Ionenbewegung

Dieser Abschnitt soll die Mechanismen der Ionenbewegung für das Verständnis der Ionenfilter in Kapitel 3 beschreiben. Hauptsächlich erfolgt die Ionenbewegung als Folge der Diffusion und der gerichteten Ionendrift aufgrund elektrischer Felder.

Ursache der Diffusion ist ein Konzentrationsgradient der Ionendichte c . Die Ionen sind bestrebt entgegen diesem Gradienten zu wandern bis sich eine Gleichverteilung einstellt. Der Ionenfluss ist direkt proportional zur Größe des Gradienten $\text{grad } c$. Der Proportionalitätsfaktor wird Diffusionskoeffizient D genannt und umfasst Eigenschaften der Ionen und der umgebenden Gase. Das erste FICKSche Gesetz der Diffusion (*Fick* [29]) beschreibt nach *Mason und McDaniel* [30, 31] die sich ergebende Ionenflussdichte \mathbf{J} mit

$$\mathbf{J} = -D \text{ grad } c. \quad (2.1)$$

Unter Anwendung der Gleichung

$$\mathbf{J} = c \mathbf{v} \quad (2.2)$$

lässt sich das FICKSche Gesetz auch in der Form

$$\mathbf{v} = -\frac{D}{c} \text{ grad } c \quad (2.3)$$

angeben. Da die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \text{div } \mathbf{J} = 0 \quad (2.4)$$

Gültigkeit besitzt, folgt unter Einbeziehung von Gleichung (2.1) das zweite FICKSche Gesetz

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \text{div} (D \text{ grad } c). \quad (2.5)$$

Mit Hilfe der beiden FICKSchen Gesetze lässt sich die Aufweitung einer Ionenwolke aufgrund von Diffusion beschreiben. Zur weiteren Verdeutlichung soll dafür Gleichung (2.5) für den eindimensionalen Fall

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2.6)$$

und das sich ergebende Diffusionsprofil betrachtet werden. Eine daraus resultierende Näherung für die Ionendichte c beschreibt

$$c = \frac{S}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \quad (2.7)$$

mit S der Anzahl an Ionen pro Fläche, dem Diffusionskoeffizienten D und der Zeit t . Daraus ergibt sich ein GAUSS-förmiges Profil der Ionenverteilung, das mit fortschreitender Zeit abflacht. Beispielhaft ist dies in der Abbildung 2.3 dargestellt.

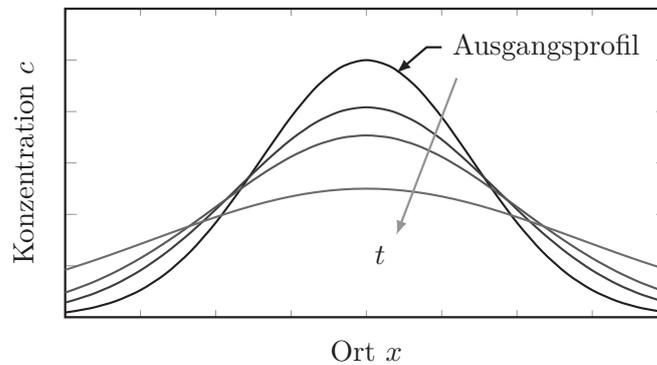


Abbildung 2.3: Einfluss der Diffusion führt zu einem mit der Zeit t abflachenden Konzentrationsprofil.

Bei Vorhandensein eines elektrischen Felds erfahren die Ionen eine Kraftwirkung entlang der Feldlinien. Die daraus resultierende gerichtete Bewegung überlagert sich mit der bereits beschriebenen Diffusion. Die grundlegenden Beobachtungen und Abhängigkeiten stammen aus der Zeit Ende des 19. Jahrhunderts. So ionisierte *Rutherford* [32] Luft und bestimmte die Geschwindigkeit der erzeugten Ionen in elektrischen Feldern. Die darauffolgenden theoretischen Betrachtungen und praktischen Experimente prägen nach wie vor die gegenwärtigen Entwicklungen der Ionenmobilitätsspektrometrie.

Grundsätzlich wirkt auf jedes geladene Teilchen im elektrischen Feld eine Kraft F

$$\mathbf{F} = \mathbf{E} q, \quad (2.8)$$

durch die das geladene Teilchen eine Beschleunigung erfährt. Im Vakuum würde bei konstantem elektrischen Feld die Geschwindigkeit immer weiter ansteigen. Unter normalen Luftdruckbedingungen hingegen wird das geladene Teilchen durch Kollision mit den umgebenden Molekülen abgebremst und anschließend erneut beschleunigt. Durch den

immerwährenden Zyklus aus Beschleunigung und abruptem Abbremsen stellt sich eine mittlere Driftgeschwindigkeit \mathbf{v}_d entlang des elektrischen Felds ein:

$$\mathbf{v}_d = K \mathbf{E}. \quad (2.9)$$

Der Proportionalitätsfaktor zwischen Driftgeschwindigkeit und elektrischer Feldstärke ist die Ionenmobilität K und vereint die folgenden Eigenschaften der Ionen und des umgebenden Driftgases:

- Ionenmasse m
- Ionenladung q
- Masse des Driftgases M
- Kollisionsquerschnitt Ω_D .

Eine Abschätzung kann mit Hilfe der Gleichung

$$K = \frac{3q}{16N} \sqrt{\frac{2\pi}{\mu k_B T}} \frac{1 + \alpha}{\Omega_D} \quad (2.10)$$

erfolgen. Dabei ist q die Ionenladung, N die Gasdichte der neutralen Moleküle, k_B die BOLTZMANN-Konstante, T die effektive Temperatur der Ionen, α ein Korrekturfaktor, Ω_D der temperaturabhängige Kollisionsquerschnitt und μ die reduzierte Masse

$$\mu = \frac{m M}{m + M}. \quad (2.11)$$

Die vereinfachte Annahme einer konstanten Driftgeschwindigkeit v_d der Ionen aus Gleichung (2.9) kann bei der Auslegung eines Ionenmobilitätsspektrometers hinzugezogen werden, da die Ionenmasse sehr gering und in der Größenordnung der Molekülmasse liegt. So ist bereits nach wenigen Kollisionen eine mittlere Geschwindigkeit erreicht und es bedarf keiner zeitaufwändigen Simulationen von Kollisionen auf molekularer Ebene.

Zwischen der Ionendrift und der Diffusion besteht ein Zusammenhang, der bei geringen Feldstärken durch die EINSTEIN-Gleichung

$$K = \frac{q D}{k_B T} \quad (2.12)$$

mit der BOLTZMANN-Konstante k_B , Temperatur T und Ionenladung q gegeben ist. Geringe Feldstärke heißt nach *Mason und McDaniel* [31], dass die Ionen im thermischen Gleichgewicht mit den Gasmolekülen sind:

$$\left(\frac{M}{m} + \frac{m}{M} \right) q E \lambda \ll k_B T. \quad (2.13)$$

In dieser Gleichung ist M die Masse des neutralen Driftgases, m die Ionenmasse, q die Ionenladung, E die elektrische Feldstärke, λ die mittlere freie Weglänge in Richtung des elektrischen Felds, k_B die BOLTZMANN-Konstante und T die absolute Temperatur. Unter diesen Bedingungen liegt nahezu eine MAXWELL-Verteilung der Geschwindigkeit vor. Die Ionenbewegung ist hauptsächlich von der thermischen Bewegung geprägt, hervorgerufen durch die Wärmeenergie des Gases. Die verhältnismäßig kleine Ionendrift ist dieser Bewegung überlagert. Darüber hinaus zeigt sich unter diesen Feldbedingungen, dass die Ionendiffusion in alle Raumrichtungen gleich groß ist.

2.4 Ionenquellen

Die Ionisationsquelle als Teilelement eines Ionenmobilitätsspektrometers bildet die Grundlage für die selektive Unterscheidung der verschiedenen Substanzen. Nach Durchlaufen der Ionenquelle sind die Moleküle nicht mehr elektrisch neutral und können mit Hilfe von elektrischen bzw. magnetischen Feldern in ihrer Bewegung gezielt beeinflusst werden.

Die Wahl einer geeigneten Ionenquelle ist primär von der Fragestellung der zu untersuchenden Substanzen geleitet. Im Idealfall können selektiv Substanzen ionisiert und somit unerwünschte Bestandteile im Vorfeld aus dem Gasgemisch ausgeblendet werden. Eine weitere wichtige Eigenschaft von Ionisationsquellen betrifft die Stabilität der generierten Ionen. Zu diesem Aspekt zählt vor allem die Bewertung, welche chemischen Reaktionen eintreten, ob es zu Fragment- oder Clusterbildung kommt und wie groß die Lebenszeit eines Ions bis zur Neutralisierung ist. Ebenso ist der Einfluss von Hintergrundgasen auf das erhaltene Spektrum in Betracht zu ziehen.

Für die Ionenmobilitätsspektrometrie werden häufig radioaktive Substanzen und UV-Gasentladungslampen als Ionisationsquellen verwendet. In den nachfolgenden Unterkapiteln soll sich daher vorrangig mit diesen beiden Quellen auseinandergesetzt werden. Die ebenfalls gebräuchlichen Feld- und Spray-Ionisationstechniken werden kurz umrissen. Zum Abschluss dieses Abschnitts erfolgt ein Vergleich der vorgestellten Ionenquellen.

2.4.1 Ionisation mittels radioaktiver Strahlungsquellen

Die Verwendung von radioaktiven Substanzen bietet den Vorteil einer langlebigen, zuverlässigen und preisgünstigen Ionenquelle. Durch Entfall einer zusätzlichen Energieversorgung eignen sich diese Quellen vor allem für den Betrieb in portablen Geräten mit geringen Baugrößen. Häufig wird auf Folien aufgebracht ^{63}Ni oder ^{241}Am verwendet. Tabelle 2.1 stellt wesentliche Eigenschaften häufig verwendeter Strahler gegenüber. Unterhalb der angegebenen Freigrenze können die Strahler ohne Genehmigungsverfahren verwendet werden.

Beim Einsatz von radioaktiven Stoffen kommt es zu einer chemischen bzw. weichen Ionisierung unter normalen Luftdruckbedingungen, die in der Literatur unter den Bezeichnungen APCI (atmospheric pressure chemical ionization) bzw. API (atmospheric pressure ionization) anzutreffen ist. Dabei werden in einem ersten Schritt Reaktant-Ionen und durch nachfolgende chemische Reaktionen die eigentlichen Produkt-Ionen gebildet.

Die Reaktant-Ionen werden durch Wechselwirkungen mit den Elektronen aus der Strahlungsquelle und der Umgebungsluft gebildet. Dabei wird zwischen positiv und negativ geladenen Reaktant-Ionen unterschieden. Die Bildung positiver Reaktant-Ionen wird durch die Elektronen der Strahlungsquelle initiiert. Wegen der daraus resultierenden Stöße läuft eine Reaktionskette ab, die zur Bildung stabiler Reaktant-Ionen in Form von Wasserclustern $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ führt. Die Anzahl n der Wassermoleküle in den geladenen Wasserclustern ist von der Temperatur und dem Wassergehalt abhängig.

Tabelle 2.1: Vergleich radioaktiver Strahlungsquellen für gebräuchliche Materialien Nickel, Tritium und Americium.

	Nickel ^{63}Ni	Tritium ^3H	Americium ^{241}Am
Strahler	β^- -Strahler	β^- -Strahler	α -Strahler γ -Strahler
Energie	max. 67 keV mittlere 17 keV	20 keV [33]	α : 5,49 MeV [33] γ : 60 keV [33]
Reichweite	(10 . . . 15) mm [15, 34]	11 mm [34]	(40 . . . 50) mm [33, 34]
Halbwertszeit	100 Jahre [35, 36]	12,3 Jahre [35]	432 Jahre [35]
erzeugte Ionenpaare	500 [15]		10^5 pro zurückgelegten cm [37]
Freigrenze nach StrSchV §8	100 MBq	1 GBq	10 kBq
Sonstiges	es wird keine γ -Strahlung emittiert		signifikante Gefährdung wegen emittierter γ -Strahlung [37]

Die detaillierten chemischen Reaktionen können *Schumann* [19], *Carrol et al.* [38], *Kim et al.* [39] und *Eiceman und Karpas* [15] entnommen werden:



Negative Reaktant-Ionen werden ebenfalls mit radioaktiven Ionisationsquellen erzeugt. In der chemischen Reaktionskette reagieren die gebildeten O_2^- -Ionen mit Wasser und Sauerstoff und bilden nach *Schumann* [19], *Carrol et al.* [38], *Kim et al.* [39] und *Eiceman und Karpas* [15] das Reaktant-Ion $(\text{H}_2\text{O})_n\text{O}_2^-$:



Aus den vorgestellten Reaktionsgleichungen geht hervor, dass die Bildung von positiv und negativ geladenen Reaktant-Ionen an Stickstoff N_2 und Wassermoleküle H_2O gebunden ist. Letztere werden v. a. durch die Restfeuchte im Transportgas bestimmt. Untersuchungen z. B. in *Eiceman et al.* [40] zeigen eine deutliche Abhängigkeit des Ionenmobilitätsspektrums vom Wassergehalt im Trägergas. Bei Auftreten anderer Moleküle im Trägergas, z. B. durch Verunreinigungen, können weitere Ionen gebildet werden.

Die Bildung der eigentlichen Produkt-Ionen erfolgt im weiteren Verlauf u. a. durch Protonentransfer (2.24), Ladungsträgertransfer (2.25), (2.26) und Protonenabstraktion (2.27). Dabei steht M für das Analyt- und R für das Reaktant-Molekül.



Welche dieser Reaktionen ablaufen, ist vorwiegend von den Eigenschaften der Moleküle wie z. B. der Protonen- und Elektronenaffinität sowie dem Ionisierungspotential abhängig. Kennzeichnend ist ebenfalls, dass sich durch Mehrfachanlagerung Cluster bilden und somit in einem Spektrum gleichzeitig Monomere und Dimere vorliegen können. Abbildung 2.4 zeigt das Ergebnis eines Ionenmobilitätsspektrums gekoppelt mit einer massenspektrometrischen Analyse für Aceton unter Verwendung von ^{63}Ni als Ionenquelle. Es zeigt sich das Auftreten des Reaktant-Ionen-Peaks RIP sowie des Monomers AcR^+ und Dimers $(Ac)_2R^+$, welche die Produkt-Ionen darstellen.

Aus den aufgestellten Betrachtungen geht hervor, dass die Bildung der Produkt-Ionen an die Reaktant-Ionen geknüpft ist. Es soll daher eine qualitative Betrachtung der chemischen Ionisation mit radioaktiven Substanzen folgen.

Nach *Schumann* [19] ist die Anzahl an geladenen Teilchen in einem Ionenmobilitätsspektrometer von folgenden Faktoren abhängig:

- Bildung von Reaktant-Ionen während der primären Ionisation
- Bildung der Produkt-Ionen
- Rekombinationsreaktionen
- Ionendiffusion zu den Wänden der Ionenquelle
- Transport aus dem Driftraum durch das Driftgas und das elektrische Feld.

Um ein Ionengleichgewicht in einem abgeschlossenen Volumen zu erhalten, müssen daher folgende Bedingungen erfüllt sein:

$$\frac{d}{dt} n_{PI} = -\frac{d}{dt} n_{RI} = K N n_{RI} \quad (2.28)$$

$$n_{RI} = n_{RI}^0 \cdot \left(e^{-KNt} \right) \quad (2.29)$$

$$n_{PI} = n_{RI}^0 \cdot \left(1 - e^{-KNt} \right). \quad (2.30)$$

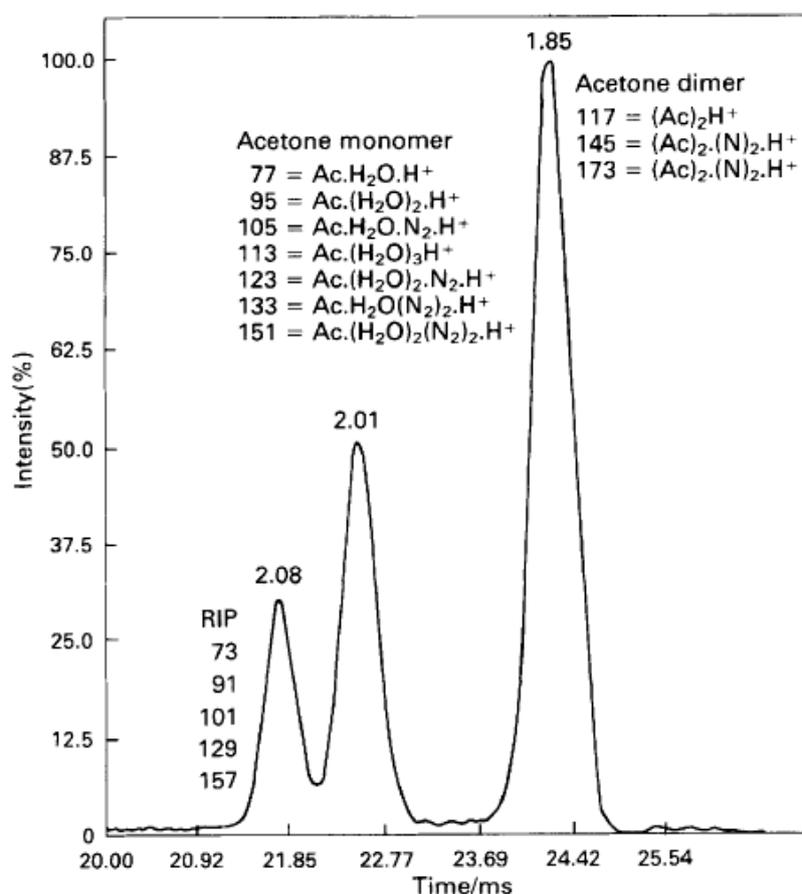


Abbildung 2.4: Ionenmobilitätsspektrum und massenspektrometrische Untersuchung zur Darstellung des Reaktant-Ionen-Peaks RIP und des Produkt-Ionen-Peaks in Form eines Monomers und Dimers am Beispiel von Aceton. (Abbildung entnommen aus *Watts* [41])

Dabei ist n_{PI} die Anzahl der Produkt-Ionen, n_{RI} die Anzahl der Reaktant-Ionen, N die Zahl der neutralen Analytmoleküle und K eine Geschwindigkeitskonstante. Abbildung 2.5 visualisiert diesen Zusammenhang und zeigt, dass bei Überschreiten einer Konzentration der Analytmoleküle eine Sättigung des Produkt-Ionen-Peaks im Spektrum eintritt.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die chemische Ionisation mit radioaktiven Stoffen trotz ihrer vergleichsweise komplexen Abläufe vor allem für den Nachweis von Alkenen, Alkoholen etc. geeignet ist. Darüber hinaus bietet diese Methodik gegenüber direkten Ionenquellen den Vorteil, dass Fragmentationen unterdrückt werden können. Bedingt geeignet ist diese Ionisationsquelle für alle Stoffe, die eine geringere Elektronegativität als Sauerstoff (*Stach* [42]) bzw. Protonenaffinität als Wasser (*Lambertus et al.* [43]) haben. Beispielsweise sind *n*-Pentane, gesättigte Kohlenwasserstoffverbindungen, Alkane und aromatische Verbindungen nach *Lambertus et al.* [43] und *Borsdorf et al.* [44] nur in genügend großen Konzentrationen nachweisbar.

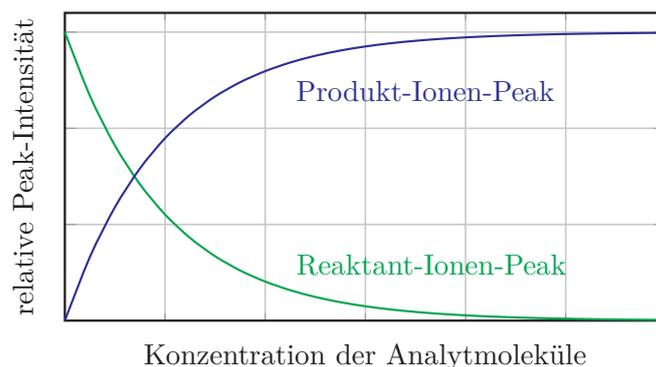


Abbildung 2.5: Qualitative Darstellung der Intensität des Reaktant-Ionen-Peaks und Produkt-Ionen-Peaks in Abhängigkeit der Konzentration der Analytmoleküle.

2.4.2 Photoionisation

Bei der Photoionisation werden Moleküle M durch Photonen mit der Energie $h \cdot \nu$ angeregt



und im einfachsten Fall direkt ionisiert



Im Gegensatz zur bereits vorgestellten chemischen Ionisation mit radioaktiven Substanzen entfällt der Umweg über Reaktant-Ionen. Über die Wahl der Wellenlänge kann vor der eigentlichen Filterung der Ionen eine Selektion erfolgen.

Eine Möglichkeit zur Generierung von energiereichen Photonen bietet die Nutzung von VUV-Gasentladungslampen, deren grundlegende Beziehungen in *Ševčík und Krýsl* [45] und *Freedman* [46] behandelt werden. Kommerziell verfügbare Lampen gibt es im Bereich von 8,4 eV bis 11,8 eV. Sie unterscheiden sich in der Gasfüllung sowie im eingesetzten Fenstermaterial, durch das die emittierte Strahlung nach außen tritt. Tabelle 2.2 zeigt beispielhaft einen Überblick über kommerziell verfügbare Ionisationslampen im VUV-Wellenlängenbereich. Da diese bezüglich möglicher Photonenenergien limitiert sind, können nicht alle Stoffe ionisiert werden. Daher eignen sich die Gasentladungslampen nach *Soppart* [24] z. B. nicht für die Ionisation von SF_6 , weil die benötigte Ionisierungsenergie über 11,8 eV liegt.

Als nachteilig erachtet sich bei Benutzung von UV-Lampen die begrenzte Lebensdauer und die damit verbundenen Kosten für Wartung und Austausch. Die zu erwartende Betriebsdauer ist von den genutzten Strömen abhängig und beträgt einige 100 bis 1000 Stunden. Aussichtsreiche Veröffentlichungen versuchen diese Probleme zu umgehen. *Zimmer et al.* [51, 52] beschreiben ein Verfahren, bei dem mit Hilfe einer UV-LED Substanzen mit bis zu 10,8 eV ionisiert werden können. Durch den Verzicht auf Gasentladungslampen erhofft man sich eine verlängerte Lebensdauer der entwickelten Anordnung. Die niederenergetische UV-LED löst dabei in einem Photokathodenmaterial mit geringer

Tabelle 2.2: Vergleich von kommerziell verfügbaren VUV-Gasentladungslampen. Die dargestellten Informationen sind aus *Heraeus Noblelight* [47–50] entnommen.

Photonen- energie	Wellenlänge	Gas	Fenstermaterial
8,4 eV	147,6 nm	Xenon	Saphir (Al_2O_3)
8,4 eV+9,6 eV	147,6 nm+129,2 nm	Xenon	MgF_2
10,0 eV	124,0 nm	Krypton	CaF_2
10,2 eV	121,6 nm	Deuterium	MgF_2
10,0 eV+10,6 eV	124,0 nm+117,0 nm	Krypton	MgF_2
11,8 eV	105,1 nm	Argon	LiF

Austrittsarbeit durch den photoelektrischen Effekt Ladungsträger heraus. Ein elektrisches Feld beschleunigt diese und sie können zur Ionisation eingesetzt werden. Umgesetzt wurde das System mit Hilfe von Mikrotechnologien auf Basis eines Silizium-Wafers und mit Lanthanhexaborid als Kathodenmaterial. Die Ergebnisse bei der Untersuchung von Aceton zeigten die prinzipielle Funktionsweise. Allerdings sind die erzielten Ionenströme im Vergleich zu UV-Gasentladungslampen unter Luftdruckbedingungen um eine Größenordnung geringer.

Eine weitere Einschränkung ergibt sich bei Betrachtung der optischen Eigenschaften des Trägergases. Dieses darf die von der Quelle emittierte Strahlung nicht absorbieren, da ansonsten die Reichweite der UV-Strahlung erheblich begrenzt wird. *Leasure et al.* [53] haben die maximal nutzbare Ausbreitungslänge einer 10,2 eV und 121,5 nm Gasentladungslampe auf 15 mm in Luft bestimmt. Hin zu kleineren Wellenlängen nimmt vor allem die Absorption von Luftsauerstoff zu, sodass diese Wellenlängen für die direkte Ionisation des Analyts in einem Luftträgergasstrom in großen geometrischen Anordnungen nicht mehr geeignet sind.

Dass dennoch der Umweg über eine indirekte Ionisation und damit der Entfall der eben genannten Limitierung möglich ist, zeigen *Nazarov et al.* [54]. Ähnlich wie bei der Ionisation mit radioaktiven Materialien über Reaktantionen, laufen bei der Photoionisation unter Luftdruckbedingungen (APPI) ähnlich komplexe Reaktionen zur Bildung der Analytmoleküle ab.

Als Alternative zu UV-Lampen eignen sich Laser. Diese können prinzipiell Licht in einer einstellbaren Wellenlänge emittieren. Im Gegensatz zu Ionenquellen, basierend auf radioaktiven Substanzen und UV-Entladungslampen, existieren bisher wenige Veröffentlichungen, in denen ein Ionenmobilitätsspektrometer mit einem Laser als Ionisationsquelle beschrieben wird. In *Lubman und Kronick* [55, 56] und *Gormally und Phillips* [57] werden Nd:YAG-Laser zum Pumpen von Dye-Lasern genutzt. Durch Frequenzverdoppelung werden in diesen Veröffentlichungen die notwendigen Wellenlängen für die Ionisation erreicht.

Neuere Aktivitäten werden z. B. in *Göbel et al.* [58] und *Langmaier et al.* [59] erläutert. Die ausgeführten Entwicklungen, die zum Teil im Rahmen eines deutschen Förderprojekts MILAN und eines europäischen Förderprojekts SAFEE erfolgten, realisierten ein Ionenmobilitätsspektrometer mit integriertem Laser als Ionenquelle. Sie konnten gegenüber einer ^{63}Ni -Quelle die Sensitivität und Selektivität verbessern.

In Anbetracht der benötigten Baugröße, des apparativen sowie zeitlichen Aufwands für eine derartige Umsetzung, steht diese Lösung nicht mit den Zielen der vorliegenden Arbeit im Verhältnis. Diese vielversprechende Ionisationsquelle sollte bei einer Weiterführung über den Rahmen der Arbeit hinaus in Betracht gezogen werden.

2.4.3 Weitere Ionenquellen

Neben dem vorwiegenden Einsatz von radioaktiven Stoffen und UV-Lampen zur Ionisation für die Ionenmobilitätsspektrometrie existiert eine Vielzahl weiterer Ionenquellen. Im Folgenden sollen die Spray- und Feldionisation vorgestellt werden, da diese auch für eine miniaturisierte Umsetzung mit Mikrotechnologien geeignet sind.

Bei der Spray-Ionisation erfolgt eine Ionenverdampfung, bei der Nebeltröpfchen mit sich darin befindlichen Ionen gebildet werden. Durch die fortschreitende Verdampfung der neutralen Lösungsmittelmoleküle nimmt die Oberflächenladung zu. Aufgrund der immer größer werdenden abstoßenden Kräfte der gleichen Ladungen zerfallen die Tröpfchen in immer kleinere. Dieser Prozess wiederholt sich solange, bis die Ionen in die Gasphase übertreten. Abbildung 2.6 ist aus *Budzikiewicz und Schäfer* [60] entnommen und zeigt den schematischen Ablauf.

Für die Anwendung in einer miniaturisierten Umgebung sei darauf verwiesen, dass spezielle Nanospray-Varianten existieren, bei denen die Spraykapillaren einen Innendurchmesser von $1\ \mu\text{m}$ aufweisen. Der Vorteil dieser Methodik ist nach *Kebarle et al.* [61, 62] darin begründet, dass flüssige Proben direkt in das Spektrometer injiziert werden können. Während der Ionisation entstehen mehrfach geladene Ionen und der molekulare Aufbau der zu untersuchenden Substanzen bleibt erhalten.

Eine weitere Alternative ist die Feldionisation, bei der mit Hilfe von stark inhomogenen Feldern eine zweistufige Ionisation ähnlich wie beim Einsatz von radioaktiven Substanzen in Unterabschnitt 2.4.1 erfolgt. Der Vorteil ist die leichte Steuerbarkeit und die relativ problemlose Integration in bestehende Systeme. Eine Spitze-Platte-Anordnung stellt eine sehr einfache geometrische Realisierung dieser Ionenquelle dar, die darüber hinaus auch miniaturisiert und mit Hilfe von Mikrotechnologien umgesetzt werden kann. Kleinere geometrische Abstände erlauben größere Feldstärken bei gleichzeitig geringeren Spannungen. Im direkten Vergleich zur Ionisation mit ^{63}Ni werden nach *Hoffmann* [63] und *Carroll et al.* [64] zehnfach bis 100-fach größere Ionenströme erreicht.

Als nachteilig erweisen sich die kurzen Standzeiten dieser Anordnungen aufgrund von Elektrodenerosion. Durch gepulste Ansteuerungen kann man diesem Effekt entgegensteuern und die Lebensdauer vergrößern. Weitere Untersuchungen finden sich in *Borsdorf et al.* [44] und *Liu et al.* [65].

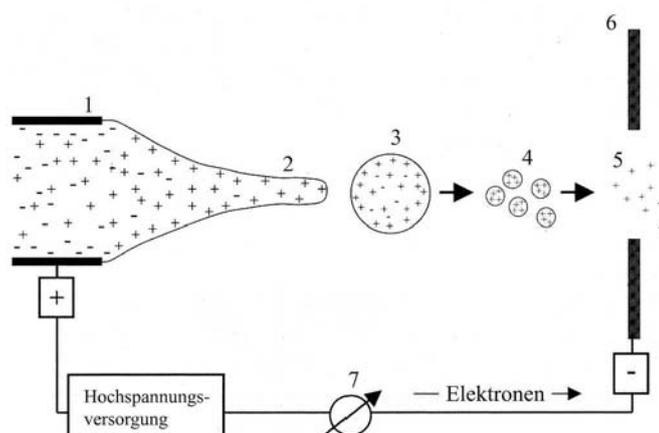


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der Spray-Ionisation am Beispiel der Elektrospray-Ionisation ESI. Die Abbildung wurde aus *Budzikiewicz und Schäfer* [60] entnommen und zeigt die Bildung von Kationen. Dabei beschreibt 1 die teilweise Entladung an der Kapillare, 2 die Ausbildung eines Taylor-Kegels aufgrund des elektrischen Felds, 3 das gebildete Tröpfchen mit einem Überschuss an Kat- bzw. Anionen, 4 die Abnahme des Tröpfchenradius infolge der elektrostatischen Abstoßung an der Oberfläche, 5 die Bildung gasförmiger Ionen, 6 die Gegenelektrode und 7 die Messung des Spraystroms als Maß für die Stabilität des Sprays und die Konzentration der Ladungsträger.

2.4.4 Vergleich von Ionenquellen

Die Unterabschnitte 2.4.1 bis 2.4.3 zeigen die Möglichkeiten potentieller Ionisationsquellen für Ionenmobilitätsspektrometer auf. In Abhängigkeit der zu ionisierenden Stoffe sowie weiterer quellspezifischer Randbedingungen kann damit eine Auswahl einer geeigneten Ionenquelle erfolgen. Für gasförmige Stoffe kann dazu die Tabelle 2.3 hinzugezogen werden, in der Vor- und Nachteile von radioaktiven-, UV- und Feldionenquellen gegenübergestellt sind.

Für die praktische Verwendung, z. B. im Rahmen eines Versuchsaufbaus der vorliegenden Arbeit, werden Photoionisationslampen bzw. der Einsatz von ^{63}Ni zur chemischen Ionisation aufgrund der kommerziellen Verfügbarkeit empfohlen. Bei Verwendung von Gasentladungslampen im VUV-Wellenlängenbereich sind Vorschaltelatroniken über die Hersteller verfügbar, sodass diese ohne weiteren Aufwand in einen Versuchsaufbau integriert werden können. Die Feldionisation mit Hilfe einer Spitze-Platte-Anordnung lässt sich prinzipiell relativ einfach mit Mikrotechnologien umsetzen. Die bisher offenen Aspekte zur Stabilität und Langzeitzuverlässigkeit sollten allerdings in einer separaten Untersuchung, außerhalb der vorliegenden Arbeit, betrachtet werden. Der Aufwand zur Integration in das angestrebte Bauelement kann nach Vorliegen dieser Daten neu bewertet werden.

Tabelle 2.3: Vergleich von Ionenquellen für die Verwendung in miniaturisierten Ionenmobilitätsspektrometern.

Bewertung	Art der Ionenquelle		
	radioaktive Substanzen	UV-Ionisation	Feldionisation
Vorteile	<ul style="list-style-type: none"> + zuverlässig Ionenquelle über große Zeiträume + keine Energieversorgung + gleichmäßige Ionisationsraten + Eignung für portable Anwendungen 	<ul style="list-style-type: none"> + einfache Kapselung der UV-Quelle + schaltbare Quelle + selektive Ionisation über Wahl des Füllgases und emittierte Wellenlänge 	<ul style="list-style-type: none"> + schaltbare Quelle + vielfältige Anordnungen zur Erzeugung großer Feldstärken möglich + Realisierung und Integration in Mikrosystemtechnik möglich + große Ionenströme
Nachteile	<ul style="list-style-type: none"> - Entsorgung der Quellen bei Überschreitung der Freigrenze sind Genehmigungsverfahren notwendig - Schirmung bei γ-Strahlung 	<ul style="list-style-type: none"> - zusätzliche Energieversorgung - Aufwand für Reinigung - begrenzte Lebensdauer von Gasentladungslampen - durch die Bauform vorgegebene Baugröße 	<ul style="list-style-type: none"> - begrenzte Haltbarkeit infolge von Elektrodenerosion - zusätzliche Energieversorgung

2.5 Ionendetektion

Für die Detektion der generierten und im Ionenfilter getrennten Ionen kommen in der Ionenmobilitätsspektrometrie vorwiegend FARADAY-Platten zum Einsatz. Diese Elektroden sind mit einer elektrischen Spannung beaufschlagt, an denen die auftreffenden Ionen neutralisiert werden. Dabei geben Anionen ihre überschüssige Ladung ab und Kationen nehmen die fehlende Ladung auf. Ein hochohmiger Widerstand wandelt den daraus resultierenden geringen Stromfluss I_D in eine messbare Spannung um. Alternativ kann mit Hilfe von Ladungs-Spannungs-Wandlern die ab- bzw. zugeführte Ladung gemessen werden.

Der generierte Stromfluss kann mit Hilfe der Beziehung

$$I_D = \frac{zNe}{t} \quad (2.33)$$

abgeschätzt werden. Dabei ist I_D der Strom am Detektor, e die Elementarladung und N sind die in der Zeit t auf den Detektor auftreffenden Ionen. Die unter Abschnitt 2.4 vorgestellten Ionenquellen erzeugen meist einfach geladene Ionen, sodass z bei der Ionenmobilitätsspektrometrie ± 1 beträgt. Bei Verwendung der Stoffmenge n in mol kann die FARADAY-Konstante F zur Berechnung der Ladung Q_D wie folgt verwendet werden:

$$Q_D = nF. \quad (2.34)$$

Der sich ergebende Ionenstrom liegt typischerweise in der Größenordnung pA bis nA. Abhängig ist dies von der Konzentration der Analytmoleküle sowie dem geometrischen Strömungsquerschnitt. Je größer dieser ist, desto mehr Ionen können in der gleichen Zeit den Detektor treffen.

Bezüglich der Materialwahl werden bei bestehenden Lösungen und in der Literatur vorwiegend inerte Metalle wie Gold oder Edelstahl verwendet. *Tang et al.* [66–68] stellen einen Ionendetektor auf Silizium-Basis vor und weisen dessen Funktion nach. Allerdings werden keine Aussagen zur Stabilität des gemessenen Ionenstroms und zu Drifterscheinungen getroffen. Dieser Aspekt ist nach *Liess und Leonhardt* [69] ebenfalls für die traditionellen Realisierungen ein kritischer Punkt, da sich die zu untersuchenden Gase an der Oberfläche der verwendeten Materialien festsetzen können. Die daraus resultierende Änderung des gemessenen Stromsignals ist daher nicht vorhersehbar und ist z. B. als Drift bemerkbar.

Eine mögliche geometrische Umsetzung des Ionendetektors sind zwei parallelverlaufende Elektroden, zwischen denen die ionisierten Gasbestandteile hindurchgeführt werden.

2.6 Bewertungskriterien Ionenmobilitätsspektrometer

Um nach erfolgter Ionendetektion das Ionenmobilitätsspektrometer einschätzen und zu bestehenden parallelen Umsetzungen einordnen zu können, werden Kriterien eingeführt, mit denen eine objektive Bewertung möglich ist. In der Systemtheorie existiert dafür ein

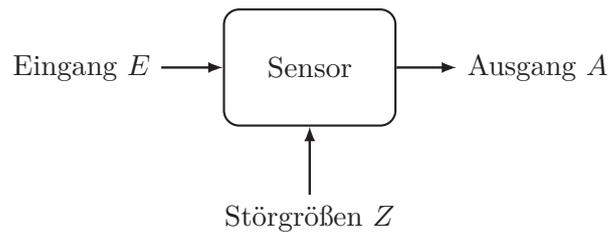


Abbildung 2.7: Einfaches Sensormodell mit Eingang, Störgrößen und Ausgang. (in Anlehnung an *Hering und Schönfelder* [70])

allgemeines Sensormodell, das auf die drei Größen Eingang E , Ausgang A und Störungen Z reduziert ist. Dieses ist in Abbildung 2.7 dargestellt.

In diesem Modell entspricht der Eingang E der zu bestimmenden Größe und A der Größe am Sensorausgang. Zwischen Ein- und Ausgang besteht eine definierte Beziehung

$$A = f(E, Z), \quad (2.35)$$

in der die Störgrößen Z Berücksichtigung finden. Dieser Zusammenhang zwischen der Änderung des Eingangs und der Änderung des Ausganges umschreibt die Sensitivität. Die daraus abgeleitete umgekehrte Beziehung

$$E = f^{-1}(A, Z), \quad (2.36)$$

ist die Selektivität und beschreibt das Vermögen, aus dem Ausgangssignal und den Störgrößen auf das Eingangssignal zu schließen. In den erhaltenen Spektren sollten die Detektionspeaks idealerweise besonders schmal sein und sich vom Hintergrundrauschen zweifelsfrei abheben. Die Überlappung von Peaks unterschiedlicher Analyten kann letztendlich eine Fehldetektion zur Folge haben. In der praktischen Anwendung wird die Selektivität R über die Halbwertsbreite FWHM und die absolute Position im aufgenommenen Spektrum x_0 gemäß Abbildung 2.8 durch

$$R = \frac{x_0}{\text{FWHM}} \quad (2.37)$$

bestimmt. Die Variable x repräsentiert dabei die Abhängigkeit des Detektorsignals und ist vom genutzten Filtertyp abhängig. In der klassischen Massenspektrometrie ist dies z. B. das Masse-Ladungsverhältnis m/z .

Bei der Ionenmobilitätsspektrometrie ist der Rückschluss aus dem erhaltenen Spektrum auf die Analytkonzentration am Eingang eng mit der Frage nach der unteren und oberen Detektionsgrenze verbunden. Die kleinstmöglich nachweisbare Konzentration beschränkt sich auf den Ionenstrom am Detektor, der aus dem Rauschen noch eindeutig zu erkennen ist. Für den minimal erlaubten Abstand zwischen Rauschen und Signal existiert in der Literatur allerdings keine einheitliche Festlegung. Zu größeren Konzentrationen hin treten Sättigungserscheinungen im gemessenen Signal auf, die eine quantitative Aussage verhindern. Hervorgerufen werden diese Effekte bei Ionenmobilitätsspektrometern nach

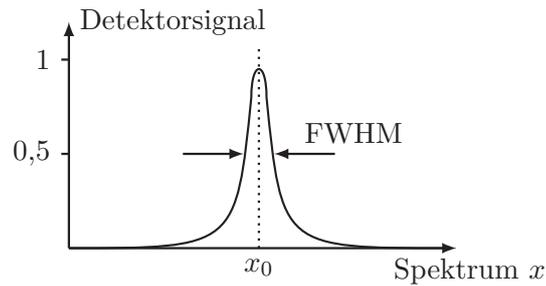


Abbildung 2.8: Beispielpeak eines idealisiert dargestellten Spektrums mit der Peakposition x_0 und der Halbwertsbreite FWHM zur Bestimmung der Selektivität.

Sun und Ong [13] vorwiegend von der Ionenquelle. Der Abstand zwischen der oberen und unteren Detektionsgrenze spiegelt den Dynamikbereich des Sensors wider und umfasst nach *Sun und Ong* [13] für konventionelle Ionenmobilitätsspektrometer drei Größenordnungen.

In diesem Zusammenhang ist auch die Charakteristik des Verlaufs zwischen oberer und unterer Detektionsgrenze ein Bewertungskriterium. Idealerweise sollte ein linearer Zusammenhang zwischen der Analytkonzentration am Sensoreingang und dem Ausgangssignal vorliegen. Wie schon im Abschnitt 2.4 erwähnt, ergibt sich bei Ionenmobilitätsspektrometern jedoch ein exponentiell abflachender Verlauf, der in die Sättigung übergeht.

Ein weiteres Kriterium zur Beschreibung des Sensormodells ist die Stabilität. Diese Größe sagt aus, wie sich bei konstantem Eingangssignal das Ausgangssignal ändert. Drifterscheinungen sowie Schwankungen am Sensorausgang können mögliche Effekte sein, die eine zuverlässige und quantitative Bewertung erschweren. Bei Auftreten von Drift sollten mögliche Ursachen identifiziert und die Auswirkungen untersucht werden. Die Messung von kleinen Strömen im Picoampere-Bereich sind beispielsweise dafür bekannt, dass diese aufgrund von Kriechströmen von der umgebenen Luftfeuchte abhängen und einen verhältnismäßig großen Einfluss auf das Messergebnis haben. Je genauer diese Störquellen des Sensorsystems bekannt sind, desto besser lässt sich das eigentliche Nutzsignal analysieren, auswerten und durch eventuelle Gegenmaßnahmen korrigieren.

Die dargestellten Möglichkeiten zeigen bei der Bewertung v. a. von Gassensoren einen kleinen Teilbereich auf. In *AVS Subcommittee* [71] werden beispielsweise die Möglichkeiten für die Kalibrierung von Massenspektrometern sehr umfangreich vorgestellt. Es empfiehlt sich, in Abhängigkeit des konkret umgesetzten Systems, aus derartigen Veröffentlichungen relevante Kriterien abzuleiten und anzuwenden.

3 Stand der Technik Ionenfilter

Dieses Kapitel untersucht bestehende Ansätze für die Umsetzung eines Ionenfilters für die Ionenmobilitätsspektrometrie. Die recherchierten unterschiedlichen Filterkonzepte werden nach ihrem jeweiligen Funktionsprinzip beschrieben und bisher umgesetzte Realisierungen vorgestellt. Parallel dazu wird ein Schema erarbeitet, mit dem sich die verschiedenen Ansätze einordnen lassen. Nach Abwägen der Vor- und Nachteile werden die Filterprinzipien an der Zielstellung der vorliegenden Arbeit gespiegelt und die hierfür optimale Lösungsvariante für ein Filterkonzept abgeleitet.

Anhand der Möglichkeiten zur Umsetzung eines miniaturisierten Ionenfilters und der Erkenntnisse aus Kapitel 2 zu den Komponenten Ionenquelle und Ionendetektor, wird die Zielstellung der vorliegenden Arbeit bezüglich der zu integrierenden und miniaturisierenden Elemente konkretisiert.

3.1 Überblick und Einteilung Ionenfilter

Eiceman et al. [6] und *Borsdorf et al.* [72, 73] stellen in ihren Veröffentlichungen derzeit gebräuchliche Filter für die Ionenmobilitätsspektrometrie vor. Darüber hinaus existiert eine Vielzahl an Patentveröffentlichungen, die neue und zumeist miniaturisierbare Ansätze beschreiben.

Eine grundlegende Einteilung von möglichen Filterprinzipien erfolgt in dieser vorliegenden Arbeit nach den folgenden drei Merkmalen:

Stoffspezifische Größe – ist die physikalische und spezifische Größe, an der sich die einzelnen Ionenspezies unterscheiden. Für die Ionenmobilitätsspektrometrie ist das die Ionenmobilität K und die Änderung der Mobilität ΔK zwischen unterschiedlichen Feldstärken ΔE .

Filtercharakteristik – beschreibt die allgemeine Filterwirkung. Grundsätzlich können für den angestrebten Ionenfilter zwei unterschiedliche Charakteristiken unterschieden werden. Entweder werden die Ionen zeitlich oder räumlich neu verteilt und dementsprechend detektiert, oder es werden gezielt durch eine Art Hoch- oder Bandpassfilter spezifische Ionenarten ausgeblendet.

Einstellmöglichkeit Ionenfilter – umfasst Möglichkeiten auf den Ionenfilter Einfluss zu nehmen, um beispielsweise selektiv eine Ionenart zu identifizieren. Dies ist letztendlich der Parameter oder auch Satz von mehreren Parametern, in dessen Abhängigkeit das erhaltene Ionenspektrum aufgenommen und bewertet wird.

Die daraus resultierenden Möglichkeiten sind in Abbildung 3.1 übersichtlich zusammengefasst.

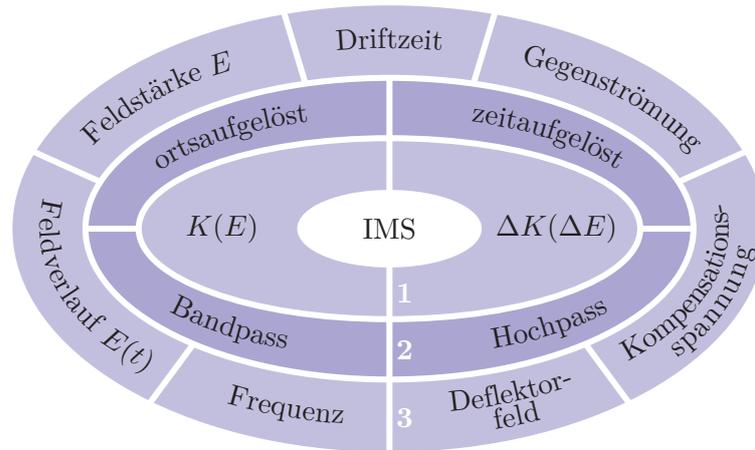


Abbildung 3.1: Einteilung bestehender Wirkprinzipien für die Umsetzung eines Filters für ein Ionenmobilitätsspektrometer. Dabei beschreibt die innere Ellipse 1 die stoffspezifische Größe, die zur Unterscheidung der Ionenspezies genutzt wird. Die mittlere Ellipse 2 zeigt eine Auswahl an Filtercharakteristiken, wie die Ionen aufgetrennt werden können. Die äußere Ellipse 3 zeigt Möglichkeiten auf, über welchen Parameter der Filter selektiv eingestellt und die Ionenspezies bestimmt werden kann.

In einer Literaturrecherche und im Rahmen einer Vorbewertung wurden die für diese Arbeit relevanten Filterumsetzungen ausgewählt. Diese Konzepte lassen sich wie folgt einteilen:

- zeitaufgelöste Detektion,
- ortsaufgelöste Detektion,
- Differenz der Ionenmobilität,
- sonstige Realisierungen.

An dieser Einordnung orientiert sich die Beschreibung der Filterkonzepte in den nachfolgenden Abschnitten.

3.2 Zeitaufgelöste Detektion

Die Umsetzung der Ionenmobilitätsspektrometrie basierend auf der Messung der Flugzeit geht auf *Cohen und Karasek* [7] zurück und ist die heute am häufigsten eingesetzte und beschriebene Variante. Da an dieser Filtermethodik das Zusammenwirken aus Ionenmobilität K , Diffusion D und der erreichbaren Selektivität R besonders anschaulich erläutert werden kann, wird der Flugzeitansatz detailliert dargestellt. Diese Grundbeziehungen lassen sich im Ansatz auch auf die anderen Filtervarianten übertragen.

Aus dem grundlegenden Aufbau aus Abbildung 3.2 gehen die Basisbestandteile Ionisationskammer, Einlassgitter, Driftstrecke sowie Detektor hervor.

Im ersten Schritt wird das Trägergas mit den Analytmolekülen durch eine Ionenquelle ionisiert. Dabei durchläuft ein konstanter Gasstrom die Ionisationskammer und verlässt

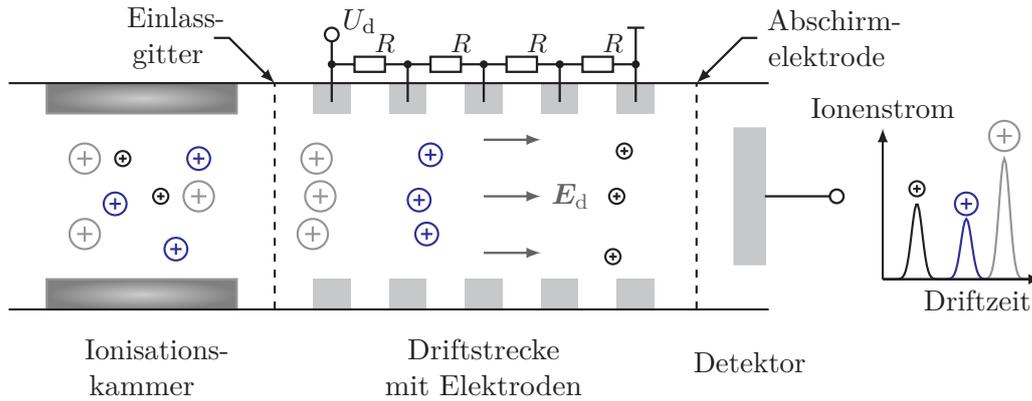


Abbildung 3.2: Prinzipieller Aufbau eines Flugzeit-Ionenmobilitätsspektrometers basierend auf der zeitaufgelösten Detektion der Ionen. (in Anlehnung an *Cohen und Karasek* [7])

diese vor dem Einlassgitter. Dieses wiederum besteht aus einem Drahtgeflecht, das mit einem definierten Potential verbunden ist. Erst bei einem Potentialwechsel können Ionen in den Driftraum eindringen. Der so realisierte gepulste Ioneneinlass startet zugleich die Zeitmessung. Diese Art der Ioneneinkopplung geht auf *van de Graaff* [74] und *Bradbury und Nielsen* [75] zurück. In der Literatur ist das beschriebene Ionentor daher auch unter der Bezeichnung BRADBURY-NIELSEN-Tor vorzufinden.

Nach Eintreten der Ionen in die Driftkammer bewegen sie sich in Richtung Detektor. Ursache der Bewegung ist das elektrische Feld E_d innerhalb der Driftkammer. Die Feldrichtung muss den nachzuweisenden An- bzw. Kationen angepasst sein. Die sich einstellende mittlere Ionengeschwindigkeit kann mit Hilfe von Gleichung (2.9) abgeschätzt werden und wird durch die Eigenschaft Ionenmobilität K beeinflusst. Am Detektor selber kann das Stromsignal in Abhängigkeit der Zeit aufgenommen werden. Ionen mit einer großen Masse bzw. einem großen Strömungsquerschnitt haben eine geringe Mobilität und benötigen für die Driftstrecke L_d eine längere Driftzeit t_d als Ionen mit einer größeren Mobilität. Die benötigte Zeit kann mit der Gleichung

$$t_d = \frac{L_d}{K E_d} \quad (3.1)$$

berechnet werden.

Für eine erfolgreiche technische Umsetzung ist die Homogenität des elektrischen Felds von großer Bedeutung. Häufig werden dafür Elektrodenringe eingesetzt, die durch elektrisch isolierende Materialien (z. B. Teflon oder PTFE) voneinander getrennt sind. Ein Widerstandsnetzwerk, in dem die Elektroden integriert sind, stellt eine gleichmäßige Potentialdifferenz in Richtung Detektor sicher. Unvermeidbare inhomogene Feldverteilungen treten vor allem am Rand des Driftraums zwischen Isolator und Elektroden auf. Untersuchungen dazu finden sich beispielhaft in *Breit* [76].

Für den Aufbau eines Flugzeit-Ionenmobilitätsspektrometers spricht der relativ einfache konstruktive Aufwand sowie, bei entsprechend gewählter Driftlänge, die erreichbaren

Selektivitäten. Letztere waren bereits Gegenstand häufiger Untersuchungen. Bei Ausblendung der Diffusion wäre eine möglichst große Driftstrecke bei kurzer Einlasszeit Δt_G des Ionentors erstrebenswert. Die dadurch in der Theorie erreichbare Selektivität R_G kann allgemein mit Hilfe der Bestimmungsgleichung für die Selektivität eines Flugzeit-Ionenmobilitätsspektrometers

$$R_{\text{TOF}} = \frac{t_d}{t_{1/2}} \quad (3.2)$$

mit der Halbwertsbreite $t_{1/2}$ und der Driftzeit t_d abgeschätzt werden. Die Form des Ionenpeaks nach Durchlaufen des Ionentors kann nach *Siems et al.* [77] als Rechteckimpuls angesehen werden. Die Breite entspricht der Öffnungszeit des Ionentors Δt_G und eine einfache Abschätzung zur Selektivität ergibt sich nach *Xu et al.* [78] zu

$$R_G = \frac{L_d^2}{\Delta t_G K U_d} = \frac{L_d}{\Delta t_G K E_d}. \quad (3.3)$$

In dieser Gleichung ist die Driftspannung U_d und die Driftfeldstärke E_d über die Driftlänge L_d mit

$$U_d = E_d L_d \quad (3.4)$$

verknüpft.

Durch die unvermeidbare Diffusion hingegen weitet sich die zusammengehörige Ionenwolke einer Spezies während der Bewegung durch den Driftraum aus und reduziert die Selektivität. Den Anteil der Selektivität durch die Diffusion R_D beschreibt nach *Wu et al.* [79] die Gleichung

$$R_D = \sqrt{\frac{z e U_d}{16 k_B T \ln 2}} = \sqrt{\frac{z e E_d L_d}{16 k_B T \ln 2}} \quad (3.5)$$

mit z der Anzahl der Elementarladungen e pro Ion, k_B der BOLTZMANN-Konstante und T der Temperatur.

Xu et al. [78, 80, 81] führen in ihrer Abschätzung noch weitere Quellen an, die Einfluss auf die Selektivität nehmen. Vor allem die Aufweitung der Ionenwolke aufgrund der COLOUMB-Abstoßung der gleichgeladenen Ladungen, sowie die durch Inhomogenitäten des elektrischen Felds verursachten Auswirkungen, nehmen Einfluss auf die Selektivität.

Die Gesamtselektivität berechnet sich aus den aufgeführten Einzelanteilen der Selektivität durch Diffusion R_D und die Toröffnungszeit R_G zu

$$\frac{1}{R_{\text{TOF}}^2} = \frac{1}{R_G^2} + \frac{1}{R_D^2} \quad (3.6)$$

und ist in Abbildung 3.3 qualitativ dargestellt. Bei Betrachtung einer optimalen Driftlänge ergeben sich zwei Regionen. In einem ersten Abschnitt wird die Selektivität vor allem durch die Öffnungszeit des Ionentors dominiert. Mit zunehmender Driftlänge hingegen

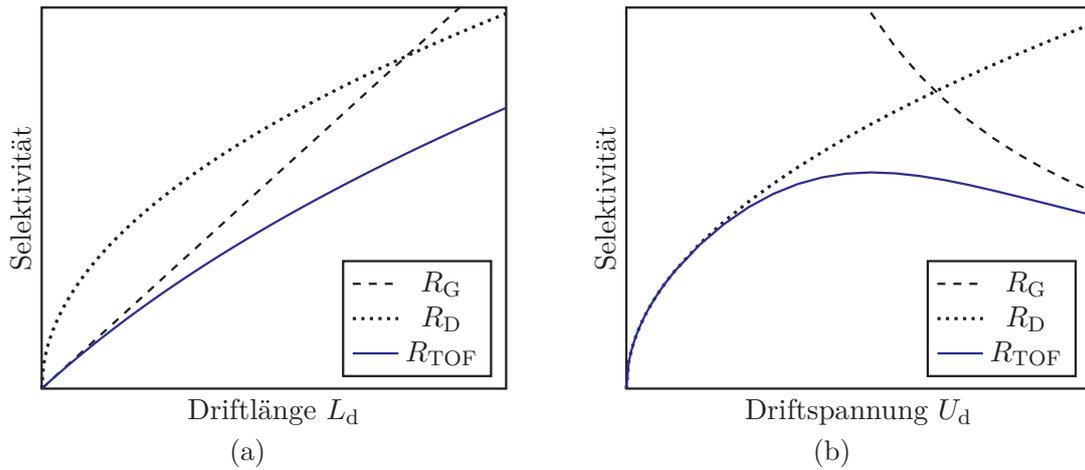


Abbildung 3.3: Qualitative Darstellung der Selektivität eines Flugzeit-Ionenmobilitätspektrometers in Abhängigkeit (a) der Driftlänge L_d bei konstanter Driftfeldstärke E_d und (b) der Driftspannung U_d . Es sind sowohl die Einzelanteile aus der Toröffnungszeit R_G nach Gleichung (3.3), aus der Diffusion R_D nach Gleichung (3.5), als auch die sich ergebende Gesamtselektivität R_{TOF} nach Gleichung (3.6) dargestellt.

gewinnt die Ionendiffusion an Einfluss und begrenzt die erreichbare Selektivität. Bei konstanter Driftlänge und variabler Driftspannung hingegen ergibt sich ein anderer Verlauf mit einem optimalen Arbeitspunkt. Unterhalb dieses Maximums begrenzt die Diffusion aufgrund der langen Driftzeiten die Selektivität und oberhalb hat die Toröffnungszeit wiederum einen sehr großen Einfluss.

Diese theoretischen Ansätze zur Beschreibung der Selektivität zeigen jedoch eine große Abweichung zu den praktisch erzielten Werten. Nach *Kanu et al.* [82] und *Siems et al.* [77] betragen die experimentell bestimmten Auflösungen lediglich 50 % bis 88 % der analytisch berechneten Werte.

Bezüglich der Betrachtung zu Driftlänge und Driftspannung nach Gleichung (3.4) zeigt sich ein verhältnismäßig großer Spannungsbedarf, der bei konventionellen Realisierungen im kV-Bereich liegt. Besonders bei handgehaltenen Systemen führt dieser Aspekt zu Limitierungen in der Umsetzbarkeit.

Wird die Sensitivität für Flugzeitansätze betrachtet, stellt das Ionentor das begrenzendende Schlüsselement dar. Die Anzahl der Ionen, die durch das geöffnete Tor bis zum Detektor gelangen, ist sehr gering gegenüber der Gesamtanzahl der in der Ionenquelle generierten Ionen. Eine Vielzahl wird an dem BRADBURY-NIELSEN-Gitter neutralisiert und der Großteil strömt am geschlossenen Tor vorbei, ohne den Driftraum zu erreichen. Dieser Aspekt ist vor dem Hintergrund einer möglichst großen Selektivität prekär, da zum einen ein großes Detektorsignal in Verbindung mit einer langen Einlasszeit des Ionentors gewünscht ist. Zum anderen werden für eine große Selektivität besonders schmale Ionenwolken benötigt, sodass die Einlasszeit möglichst kurz gewählt werden muss. Für den Nachweis von kleinsten Analytkonzentrationen ist daher diese Beschränkung ungünstig, weil von den wenigen Analytmolekülen im Trägergasstrom lediglich der geringste Teil

den Detektor erreicht. *Eiceman und Karpas* [15] gehen in einer Abschätzung davon aus, dass lediglich 1 % der in der Ionenquelle generierten Ionen den Detektor erreichen.

Seit der ersten Umsetzung des Ionenmobilitätsspektrometers auf Basis der Messung der Flugzeit haben sich verschiedene Ansätze herausgebildet, die versuchen, den eben dargestellten Konflikt beim Driftröhrendesign zu umgehen. Alternative Konzepte zur Realisierung eines Ionentors mit einem Potentialwall werden beispielhaft in *Blanchard* [83] erläutert.

Zur weiteren Optimierung des Ausgangssignals findet sich in fast allen Umsetzungen direkt vor dem Detektor ein zweites Ionengatter, bestehend aus einem Drahtgeflecht, das zur Abschirmung des Detektors dienen soll. Nach *Louis et al.* [37] zeigte sich, dass bereits am Detektor ein Strom gemessen werden kann, sobald sich ein Ion dem Detektor nähert. Dieser Effekt beruht auf der Influenz und äußert sich als messbarer Strom aufgrund der Ladungsträgerverschiebung auf der Elektrodenoberfläche. Diese zusätzliche Abschirmelektrode direkt vor dem Detektor verhindert die dadurch verursachte Peak-Aufweitung im gemessenen Ionensignal, hat allerdings eine zusätzliche Reduzierung der Sensitivität zur Folge. *Breit* [76] geht für den verursachten Ionenverlust von 50 % aus.

Eine weitere Optimierung, die vorwiegend in konventionellen Designs eingesetzt wird, ist die Verwendung eines zusätzlichen Driftgases. Dieses wird beim Detektor eingeleitet und ist im Driftraum entgegen der Ionenbewegung gerichtet. Es gibt zahlreiche Untersuchungen, die den Einfluss eines Driftgases auf das Spektrum zeigen. Beispielhaft sei dafür auf *Fernández-Maestre et al.* [84] verwiesen. Bei miniaturisierten Umsetzungen ist dieser Aspekt aufgrund des begrenzten Bauraumes und des für mobile Anwendungen ausgelegten Aufbaus ohne Verfügbarkeit ausgewählter Driftgase von untergeordneter Bedeutung.

Seit der ersten Realisierung eines flugzeitbasierten Ionenmobilitätsspektrometers gibt es diverse Bestrebungen, einzelne Komponenten zu optimieren und eine Miniaturisierung voranzutreiben. Die Motivation dafür liegt in einer reduzierten Baugröße, um auch Anwendungen auf dem Gebiet der handgehaltenen Systeme bedienen zu können. Eine kürzere Driftlänge bietet darüber hinaus den Vorteil, dass bei gleicher Driftfeldstärke kleinere Spannungen benötigt werden, was das Gesamtsystem für eine miniaturisierte Umsetzung prädestinieren würde. Theoretische und experimentelle Untersuchungen zu den Möglichkeiten und Grenzen finden sich in *Breit* [76] sowie *Cramer* [85].

Aus den bisherigen Betrachtungen zum Flugzeit-Ionenmobilitätsspektrometer ergibt sich, dass eine sinnvolle Verkleinerung des Systems engen Grenzen unterliegt. Tabelle 3.1 stellt einige in der Literatur beschriebene miniaturisierte Lösungen vor. Im Vergleich zu den konventionellen Designs, die nach *Watts und Wilders* [86] Selektivitäten bis zu einigen 100 erreichen können, werden bei miniaturisierten Realisierungen und Driftlängen von 35 mm lediglich Werte von 13 erreicht. Es ist gut vorstellbar, dass bei derart geringen Selektivitäten die Wahrscheinlichkeit von Fehldetektionen zunimmt. Über dieses kritische, aber entscheidende Merkmal finden sich bislang nur sehr wenige Veröffentlichungen. *Keller et al.* [18] geben in einer Studie für die Anwendung eines kommerziell erhältlichen Ionenmobilitätsspektrometers für die Detektion von Drogen Fehlraten von 0,3 % bis 1,0 % an. Man kann davon ausgehen, dass es sich dabei um ein konventionelles Driftröhren-Design handelt. Bei den vorgestellten miniaturisierten Lösungen muss deshalb von deutlich größeren Fehlraten ausgegangen werden.

3.3 Ortsaufgelöste Detektion

Tabelle 3.1: Vergleich der in der Literatur beschriebenen miniaturisierten Ionenfilter basierend auf der Messung der Flugzeit.

Kriterium	<i>Graseby Ionics, UK</i> [86, 87]	<i>Xu et al.</i> [78]	<i>Xu et al.</i> [81]
Driftlänge L_d	38 mm	35 mm	47 mm
Querschnitt Driftröhre	keine Angabe	Ø 1,7 mm	Ø 2,5 mm
Ionenquelle	keine Angabe (vermutlich ^{63}Ni)	Laser	Korona-Entladung
Ionentor	Einlassgitter	gepulste Ionenquelle	gepulste Ionenquelle
Ioneneinlasszeit t_G	180 μs	5 ns	400 ns bis 400 μs
Driftfeldstärke E_d	215 V/cm	(170... 230) V/cm	(150... 400) V/cm
Selektivität R_{TOF}	≈ 20	(5... 12)	13

Abseits eines optimierten Driftröhrendesigns gibt es Bestrebungen der Miniaturisierung vor allem bei der Umsetzung des Ionentors. Zielstellung der Untersuchungen ist eine erhöhte Ionenausbeute, Selektivität sowie eine vereinfachte Herstellung. Ein Ionentor auf MEMS-Basis nach *Zuleta et al.* [88] sowie neuere Entwicklungen aus *Du et al.* [89, 90] sollen beispielhaft die Forschungsaktivitäten an der Teilkomponente Ionengitter repräsentieren.

Die Hauptkomponente Driftraum ist in den beschriebenen Quellen hauptsächlich durch rotationssymmetrische Anordnungen realisiert. Planare Elektrodenstrukturen, die für eine Umsetzung mit MEMS-Technologien förderlich wären, führen zwangsweise zu Störungen im homogenen Driftfeld. Die Auswirkungen auf die Selektivität müssten für eine Weiterführung gesondert untersucht werden.

3.3 Ortsaufgelöste Detektion

Im Gegensatz zur Trennung der Ionen basierend auf dem Flugzeitansatz werden bei Filtern mit ortsaufgelöster Detektion die Ionen entlang von gegenüberliegenden Elektroden geführt und räumlich neu verteilt. Diese Bewegung wird vorwiegend durch eine externe Gasströmung oder ein zusätzliches elektrisches Feld realisiert. Bei der Ionenebewegung lenken die Deflektorelektroden die Ionen senkrecht zu ihrer ursprünglichen Bewegungsrichtung aus. Die ionenspezifische Ionenmobilität K führt zu einer ionenabhängigen Driftgeschwindigkeit, die mit der bereits eingeführten Grundbeziehung (2.9) bestimmt werden kann.

Bezüglich der Elektrodenanordnung und Ionendetektion haben sich verschiedene Umsetzungen der Trennmethode etabliert. Im ursprünglichen Ansatz werden konstante elektrische Felder und ein Array aus Elektroden verwendet. In Abhängigkeit des Abstands zum Ioneneinlass wird an den einzelnen Detektorelektroden jeweils ein bestimmter

Ionenschwarm registriert, dessen Ionenmobilität in einem vorgegebenen Bereich liegt. Die Qualität der Ionentrennung ist vorwiegend von der Größe des Deflektorfelds und damit vom Elektrodenabstand sowie der Größe der einzelnen Detektorelektroden abhängig. Ein wichtiges Kriterium spielt bei diesem Ansatz ebenfalls die Fokussierung der Ionen im Filtereingang. Im Idealfall sollte der Ionenschwarm auf einen Punkt konzentriert und nicht über den gesamten Einlassbereich verteilt sein.

Der Übergang zu alternativen Anordnungen wird beispielhaft in *Sacristán und Solis* [91, 92] vorgestellt. Das Grundkonzept basiert auf einer einzelnen Detektorelektrode und einer veränderlichen Feldstärke des Deflektorfelds. Mit Hilfe der Deflektorspannung kann der detektierte Bereich der Ionenmobilität beliebig eingestellt und durchfahren werden. Zur Ionenfokussierung nutzen *Sacristán und Solis* [91, 92] eine Vorelektrode, die unerwünschte Ionenanteile filtert, jedoch den auswertbaren Ionenstrom am Detektor reduziert. Einen Prinzipsaufbau dieser Anordnung zeigt Abbildung 3.4.

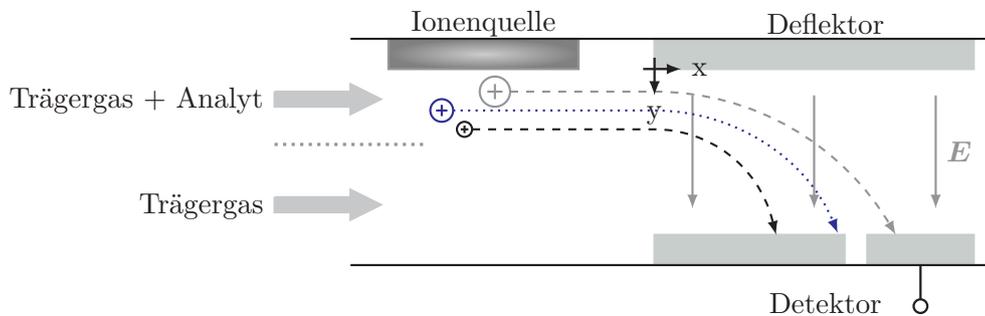


Abbildung 3.4: Prinzipieller Aufbau eines Ionenmobilitätsspektrometers basierend auf der räumlichen Aufteilung der Ionen. Der räumlich begrenzte Einlass der Analytmoleküle wird in *Zimmermann et al.* [93, 94] beschrieben und ist an zwei separate Gasströmungen gekoppelt.

Zimmermann et al. [93, 94] hingegen wählen eine Anordnung gemäß Abbildung 3.4, bei der zwei verschiedene Gasströmungen in den Ionenfilter geleitet werden. Eine räumlich begrenzte Strömung nahe des oberen Deflektors mit den Analytmolekülen sowie eine zweite, die sich über den restlichen Einlassbereich erstreckt. Diese Anordnung besitzt den Vorteil, dass alle ionisierten Bestandteile für die Filterung zur Verfügung stehen und damit prinzipiell größere Sensitivitäten erreicht werden können. Herausfordernd gestaltet sich allerdings die Einkopplung der beiden Gasströmungen. Hinsichtlich dieses Aspektes muss sichergestellt sein, dass beide Strömungen laminar verlaufen, sodass keine turbulente Strömung und damit eine ungewollte und unkontrollierbare zusätzliche Bewegung der Analytionen eintritt.

Die mathematische Beschreibung des Auftreffens eines Ions x_{Ion} in Abhängigkeit der Ausgangsposition beim Eintritt in den Ionenfilter lässt sich aus der Überlagerung der konstant angenommenen Geschwindigkeit entlang der Filterelektroden v_{0x} und der sich

aus dem elektrischen Deflektorfeld zur orthogonalen Ablenkung der Ionen E_A und der jeweiligen Ionenmobilität K mit

$$x_{\text{Ion}} = \frac{v_{0x} d_{\text{Ion}} d_{\text{El}}}{K U_A} \quad (3.7)$$

berechnen. Dabei wurde das elektrische Feld durch die angelegte Spannung am Deflektor U_A und den Elektrodenabstand d_{El} ersetzt, sowie der Ausgangsabstand zwischen Ion und Detektorelektrode d_{Ion} genutzt.

Bei der Auslegung eines solchen Filtersystems mit einem Array als Detektor ist man bestrebt, die Differenz zwischen den Auftreffpunkten Δx_{Ion} für zwei Ionen mit unterschiedlicher Ionenmobilität K_1 und K_2 zu maximieren. Aus Gleichung (3.7) ergibt sich dafür folgende Beziehung:

$$\Delta x_{\text{Ion}} = \frac{v_{0x} d_{\text{Ion}} d_{\text{El}}}{U_A} \left(\frac{1}{K_1} - \frac{1}{K_2} \right). \quad (3.8)$$

Der erste Teil dieser Gleichung kann durch ein entsprechendes Design und andere Randbedingungen optimiert werden. Um eine möglichst große Selektivität des Filters zu erreichen, muss die Anfangsgeschwindigkeit v_{0x} und der Elektrodenabstand d_{El} groß und die Ablenkspannung am Deflektor U_A möglichst klein sein.

Diesen Parametern sind bei einer Miniaturisierung Grenzen gesetzt. Zum einen kann die Anfangsgeschwindigkeit der Ionen v_{0x} in den Filter aufgrund von einsetzenden turbulenten Strömungen nicht beliebig vergrößert werden. Zum anderen ist die Forderung nach einem möglichst großen Abstand der Elektroden immer ein Kompromiss zwischen erreichbarer Selektivität und dem Grad der Miniaturisierung.

Beim Ansatz von *Zimmermann et al.* [93, 94] gelten diese Limitierungen in analoger Weise. In dem vorgestellten miniaturisierten System mit einem Abstand zwischen Deflektor und Dektor von 1 mm und einer Länge von 10 mm wird lediglich eine Auflösung von 2,4 erreicht. In der Zusammenfassung kommen *Zimmermann et al.* [93, 94] zu dem Fazit, dass der umgesetzte Filter mit der nachgewiesenen Auflösung nicht für eine Substanzidentifikation geeignet ist.

3.4 Differenz der Ionenmobilität

Dieser Filteransatz grenzt sich von den bisher vorgestellten Filterkonzepten ab, indem diese Methodik gezielt Änderungen der Ionenmobilität bei großen elektrischen Feldern nutzt. Im Abschnitt 2.3 wurde diese Größe unter den angegebenen Gültigkeitsbedingungen aus Gleichung (2.13) als ionenspezifische Konstante eingeführt. Bei größeren elektrischen Feldstärken hingegen ändert sich die Ionenmobilität von Ionen. Diese Erkenntnis geht auf Untersuchungen Anfang des 19. Jahrhunderts z. B. bei *Mitchell und Ridler* [95] zurück. *Shvartsburg* [96] beschreibt sehr umfangreich mögliche Einflüsse auf die Ionenmobilität bei großen Feldern und gibt Möglichkeiten zur Modellierung dieser Größe an. Grundsätzlich wirken sich Änderungen des thermischen Gleichgewichtszustands bei den Kollisionen auf die Ionenmobilität aus. Weitere Effekte kommen hinzu, wenn nicht nur Einzelatome

sondern komplexe Moleküle betrachtet werden sollen. Die Änderung der Ionenmobilität in Abhängigkeit der Feldstärke kann nach *Shvartsburg* [96] vereinfacht durch die Gleichung

$$K(E) = K_0 \left(1 + \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n \left(\frac{E}{N} \right)^{2n} \right) \quad (3.9)$$

beschrieben werden und reicht für die weiteren Betrachtungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit aus. In dieser Gleichung ist $K(E)$ die von der Feldstärke E abhängige Ionenmobilität, K_0 die konstante Ionenmobilität bei kleinen Feldstärken, α_n ionenspezifische Faktoren und N die Anzahl von Molekülen pro Volumen. Die Änderung der Ionenmobilität nimmt im Allgemeinen ab Feldstärken von über 20 kV/cm an Bedeutung zu.

Anhand der Differenzionenmobilitätsspektrometrie soll im Folgenden das Funktionsprinzip dieser Ionenfilter erläutert werden. In Unterabschnitt 3.4.2 wird zum Vergleich ein alternativer Filteransatz aus einer Patentveröffentlichung vorgestellt.

3.4.1 Differenzionenmobilitätsspektrometrie

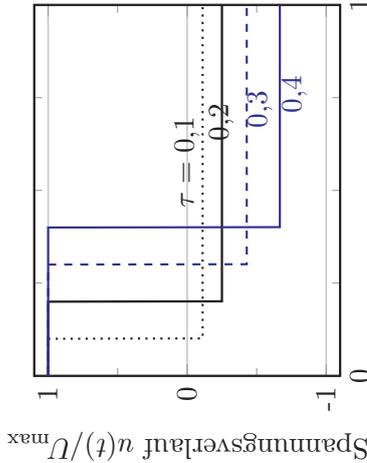
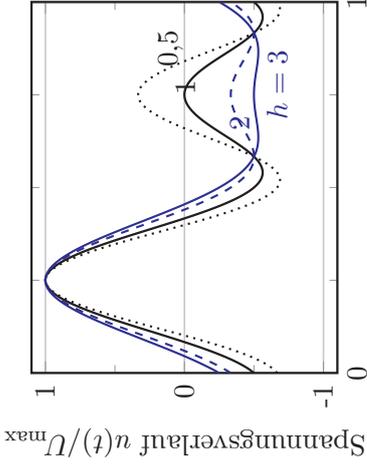
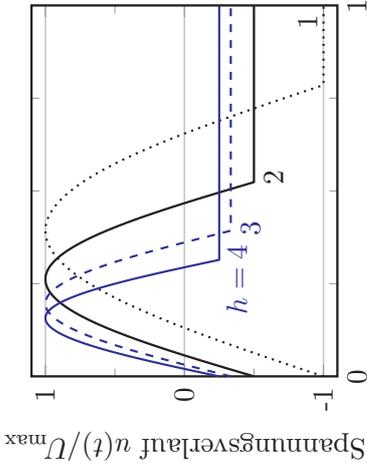
Die ersten Veröffentlichungen, die gezielt die Änderung der Ionenmobilität bei großen Feldstärken zur Filterung von Ionen in Luft anwenden, sind Patente [97–99] aus den 1980iger Jahren sowie die darauf bezugnehmenden Veröffentlichungen von *Buryakov et al.* [100, 101]. Die daraus hervorgegangene Differenzionenmobilitätsspektrometrie nutzt die Änderung der Ionenmobilität ΔK durch den Einsatz von unterschiedlichen Feldstärkebedingungen aus. Gemäß dem Prinzipaufbau nach Abbildung 3.5 (a) führt eine externe Strömung das ionisierte Gas entlang von Elektroden, zwischen denen ein zeitlich wechselndes Feld erzeugt wird. Der dafür benötigte Feldstärkeverlauf muss nach *Shvartsburg* [96] den folgenden Anforderungen genügen:

- zeitlich periodischer Verlauf,
- mindestens eine Phase mit geringer Feldstärke ($E_{\min} < 5 \text{ kV/cm}$),
- mindestens eine Phase mit großer Feldstärke ($E_{\max} > 15 \text{ kV/cm}$),
- entgegengesetzte Feldorientierung zwischen diesen beiden Phasen,
- Gleichanteil bzw. der Mittelwert über eine Periode muss Null ergeben.

Es existiert eine Vielzahl an Spannungsverläufen, die zur Erzeugung von Feldstärken mit den genannten Bedingungen genutzt werden können. *Shvartsburg* [96] untersucht die diversen Möglichkeiten zur Gestaltung von idealen Spannungs- bzw. Feldstärkeverläufen. Ein optimaler Verlauf ist ein unsymmetrisches Rechtecksignal nach Abbildung 3.5 (b). Weitere relevante Verläufe und deren Abhängigkeiten sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst und gegenübergestellt.

Um den geforderten Bedingungen an den Spannungsverlauf mittels unsymmetrischer Rechteckspannung zu genügen, muss bei konstantem Elektrodenabstand das Verhältnis

Tabelle 3.2: Überblick und Darstellung von Signalverläufen, die für die Anregung eines Ionenfilters für ein Differenzionenmobilitätsspektrometer relevant sind (nach *Shwartsburg* [96]).

Rechtecksignal	bisinusoidales Signal	clipped sinusoidales Signal
<p>Signalverlauf</p>  <p>normierte Zeit t/T</p>	 <p>normierte Zeit t/T</p>	 <p>normierte Zeit t/T</p>
<p>analytische Beschreibung</p> $\frac{u(t)}{U_{\max}} = \begin{cases} 1 & \text{für } t/T < \tau, \\ -\frac{\tau}{1-\tau} & \text{sonst} \end{cases}$ <p>mit dem Tastverhältnis τ</p>	$\frac{u(t)}{U_{\max}} = \frac{h \sin(\omega t) + \sin(2\omega t - \pi/2)}{h + 1}$ <p>mit der Hilfsvariablen h</p>	$\frac{u(t)}{U_{\max}} = \begin{cases} \frac{\pi \sin(\pi t/t_{\sin}) - 2t_{\sin}}{2t_{\sin}} & \text{für } t < t_{\sin}, \\ -\frac{\pi - 2t_{\sin}}{\pi - 2t_{\sin}} & \text{sonst} \end{cases}$ <p>mit</p> $t_{\sin} = \frac{\pi}{2(h+1)}$ <p>und der Hilfsvariablen h</p>

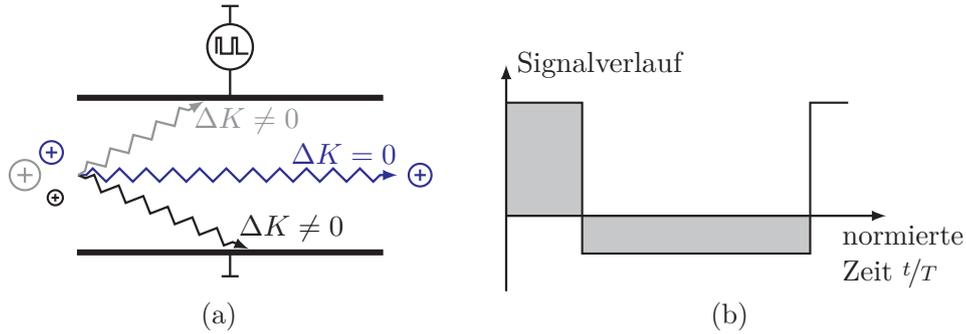


Abbildung 3.5: Idealer Spannungsverlauf für den Betrieb eines Ionenfilters basierend auf der Differenzionenmobilitätsspektrometrie mittels einer unsymmetrischen Rechteckspannung. Das zeitliche Integral muss über eine Periode Null ergeben.

zwischen maximaler E_{\max} und minimaler Feldstärke E_{\min} und damit auch den entsprechenden Spannungsmaxima

$$\frac{E_{\max}}{E_{\min}} = -\frac{1 - \tau}{\tau} = \frac{U_{\max}}{U_{\min}} \quad (3.10)$$

über das Tastverhältnis τ eingestellt werden. Wegen des unsymmetrischen Verlaufs ist die Differenzionenmobilitätsspektrometrie in der englischsprachigen Literatur sehr häufig auch unter dem Begriff FAIMS (field asymmetric ion mobility spectrometry) anzutreffen.

Ein Ion bewegt sich bei Durchlaufen des Ionenfilters auf „zickzack“-ähnlichen Bahnen, die aus dem unsymmetrischen Feldstärkeverlauf resultieren. Für einen rechteckförmigen Verlauf sind mögliche Ionentrajektorien in Abbildung 3.5 (a) dargestellt. Alle Ionen, bei denen sich bei den gegebenen Feldbedingungen keine Änderung der Ionenmobilität bei E_{\max} und E_{\min} einstellt, erfahren keine Ablenkung in Richtung der Elektroden und erreichen den Filterausgang. Ein Ion mit unterschiedlichen Mobilitäten bei den gegebenen Feldern ($K(E_{\min}) \neq K(E_{\max})$) wird nach jeder Periode einen Versatz in Richtung der Filterelektroden erfahren, wenn es mit dem unsymmetrischen Wechselfeld angeregt wird. Nach einer bestimmten Anzahl durchlaufener Perioden wird dieses Ion mit den Elektroden kollidieren und elektrisch neutralisiert. Es wird demzufolge nicht den Filterausgang erreichen und nicht im folgenden Ionendetektor registriert. Vom Grundwesen besitzt dieser Filter daher eine Bandpasscharakteristik. Lediglich Ionen mit korrekter Differenz der Mobilität zwischen den Feldbedingungen erreichen den Detektor.

Um den Filter auf eine Ionenart mit einer Differenz der Mobilitäten ΔK bei den gegebenen Feldstärken einzustellen, kann ein konstanter Offset z. B. durch eine Kompensationsspannung U_c verwendet werden. Möglich ist dies ebenfalls über Variieren des Tastverhältnisses τ oder Änderung der Feldstärken im Signalverlauf. Mit einem entsprechenden Sweep der jeweiligen Größe kann das komplette Spektrum durchfahren und jede Ionenspezies in Abhängigkeit der variierten Größe selektiv detektiert werden.

Aus diesen Grundlagen geht hervor, dass das Filtergrundprinzip nicht auf der absoluten Ionenmobilität K , sondern primär auf der Änderung ΔK basiert. Eine direkte Vergleichbarkeit zu den bereits vorgestellten Filteransätzen ist nur bedingt gegeben. Dagegen

kommen bei der Differenzionenmobilitätsspektrometrie deutlich größere elektrische Felder zum Einsatz, um die Differenz der Ionenmobilitäten ΔK besonders effektiv zu gestalten.

Im Vergleich zu den klassischen Flugzeitansätzen ist die Differenzionenmobilitätsspektrometrie wegen der nicht benötigten Einlassgitter deutlich sensitiver und erlaubt zudem einen kontinuierlichen Ionenstrom am Detektor.

In der Praxis haben sich zwei verschiedene Umsetzungen für Filter basierend auf der Differenzionenmobilitätsspektrometrie durchgesetzt, die im Folgenden vorgestellt werden. Bei *FAIMS mit zylindrischer Elektrodenanordnung* sind die Zylinder Elektroden ineinander geschachtelt angeordnet. Diese Anordnung nach Abbildung 3.6 (a) wird umfangreich in *Guevremont et al.* [102–104] behandelt und findet vorwiegend als Vorfilter für die Massenspektrometrie Anwendung. In dieser Konstellation bietet die Ionenmobilitätsspektrometrie die benötigte Selektivität zur Unterscheidung von Isomeren und die Massenspektrometrie das Auflösungsvermögen einer hochsensitiven Laboranalytik. Für diese Applikationen sind z. B. Flugzeitansätze aufgrund ihrer geringen Sensitivität und des diskontinuierlichen Ionenausgangs ungeeignet.

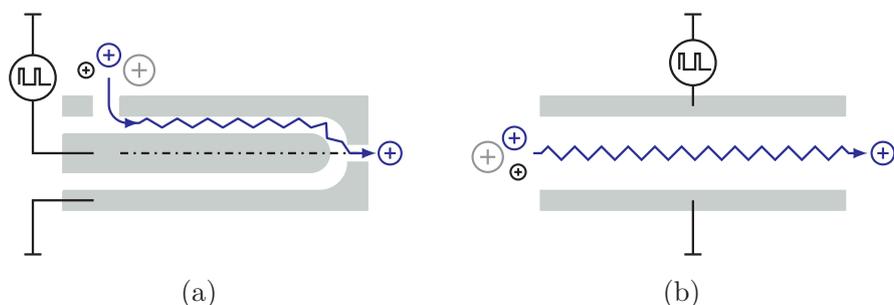


Abbildung 3.6: Elektrodenanordnung von Ionenfiltern basierend auf der Differenzionenmobilitätsspektrometrie und Darstellung der vereinfachten Filterwirkung. (a) zylindrische und (b) planare Elektrodenanordnung. (Abbildungen in Anlehnung an *Guevremont* [104] erstellt)

FAIMS mit planarer Elektrodenanordnung zeichnen sich durch ihren einfachen Aufbau aus. Prinzipiell bedarf es zwei paralleler Elektrodenstrukturen nach Abbildung 3.6 (b), zwischen denen das ionisierte Probengas geleitet wird. Bei diesen Realisierungen ist ein möglichst geringer Plattenabstand d_{EI} anzustreben, da so die Spannungen zur Erzeugung der großen Feldstärken gering und gleichzeitig besonders große Feldstärken für eine selektive Filterung in Luft möglich sind. Aufgrund dessen eignet sich die planare Umsetzung vor allem für die Integration in miniaturisierte Systeme. Die veröffentlichten Ionenfilter in *Miller et al.* [105–107] und in *Wilks et al.* [108] sowie *Shvartsburg et al.* [109–111] finden bereits in kommerziell erhältlichen Geräten Anwendung. Die dabei realisierten Elektrodenabstände liegen im Bereich von 500 μm bis hin zu 35 μm und erreichen Auflösungen von 10 bis 20. Die sehr kleinen Elektrodenabstände im μm -Bereich erlauben vor allem eine sehr flexible Gestaltung des elektrischen Feldstärkeverlaufs und damit eine optimale Anpassung an die zu analysierenden Substanzen. Darüber hinaus zeichnen sie sich durch extrem kurze Analysezeiten im unteren ms-Bereich bei paralleler Auswertung von An- und

Kationen aus. Experimentelle Vergleiche gegenüber Flugzeitanätzen in *Borsdorf et al.* [112] zeigen die Vorteile der Differenzionsmobilitätsspektrometrie auf. Vor allem neuere Veröffentlichungen wie *Shvartsburg et al.* [113] zeigen, dass durch eine Optimierung der Elektronik zur Erzeugung der Kompensationsspannung die derzeit erzielten Selektivitäten um 20 % bis 40 % vergrößert werden können.

Gegenüber dem Flugzeitanatz mit konstanten elektrischen Feldern setzt die Differenzionsmobilitätsspektrometrie Wechselfelder und damit Wechselspannungen ein. Der Frequenzbereich ist vom gewählten Elektrodenabstand abhängig und kann bis zu einige MHz betragen. Die daraus resultierenden Verschiebungsströme durch das Laden der kapazitiven Elektrodenanordnung setzt entsprechend angepasste Spannungsquellen voraus und stellt einen zusätzlichen Leistungsverbraucher dar. Für relevante Umsetzungen und den Vergleich möglicher Schaltungen sei auf die Grundlagen in *Krylov et al.* [114, 115] und neuere Erweiterungen aus *Ridgeway Jr.* [116] verwiesen.

3.4.2 Transversal Modulation Ionenfilter

Diese Art der Ionenfilter ist in *Cohn und Bromberg* [117] beschrieben und basiert auf drei grundlegenden Schritten. Nach der Ionisierung werden die vorhandenen Ionenspezies räumlich voneinander aufgetrennt und zeitlich nacheinander detektiert. Die drei Phasen lassen sich wie folgt umreißen:

Ionenerzeugung: Eine Ionenquelle ionisiert die Probengasbestandteile im Filterbereich. Die Elektroden werden mit einer symmetrischen Wechselspannung beaufschlagt. Der daraus resultierende Feldverlauf minimiert Ionenverluste, die beispielsweise durch Clusterbildung mit Wassermolekülen auftreten können. Die für diesen Prozessschritt empfohlenen Mindestfeldstärken liegen im Bereich zwischen 5 und 10 kV/cm.

Ionenfokussierung: Nachdem die Ionen erzeugt sind, werden die Ionenspezies selektiv im Filterraum verteilt. Dazu kommt eine asymmetrische Wechselspannung mit einem Gleichspannungsanteil zum Einsatz, wie bereits in Abschnitt 3.4 beschrieben. Durch die unsymmetrische Anordnung der Filterelektroden werden inhomogene Felder erzeugt. Basierend auf der Änderung der Mobilität bei sehr großen Feldstärken stellt sich eine Fokussierung ähnlich wie bei der Umsetzung eines FAIMS mit zylindrischer Elektrodenanordnung nach *Guevremont und Purves* [103] ein. Die Feldverteilung bei der vorgestellten Elektrodenkonfiguration ist in Abbildung 3.7 dargestellt. Für jede Ionenspezies stellt sich zwischen dem Gleich- und Wechselanteil ein Orbital ein, bei dem sich beide Feldanteile kompensieren. Der Abstand zwischen diesem Aufenthaltsbereich und den Elektroden ist ionenspezifisch.

Ionendetektion: Für die selektive Detektion werden die Feldanteile derart verändert, dass diese stabilen Orbitale in Richtung der Filterelektrode verschoben werden. Das kann durch einen Sweep des Gleichanteils erfolgen. Die Ionen werden bei Kollision mit den Elektroden neutralisiert. Bei der vorgestellten Elektrodenanordnung dienen die Filterelektroden somit gleichzeitig als Ionendetektor.

Für diese Filtertechnik spricht der einfache Aufbau sowie die Miniaturisierbarkeit. Erst durch entsprechend kleine Elektrodenabstände im Filterbereich können die notwendigen Feldstärken mit sinnvollen Spannungen erzeugt werden. Gegenüber den bereits umgesetzt-

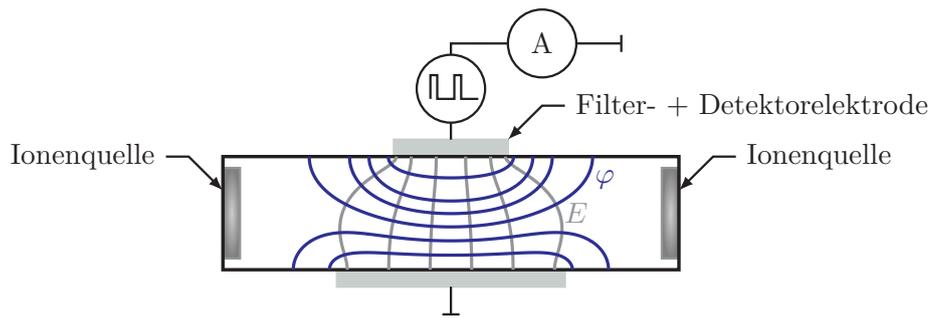


Abbildung 3.7: Darstellung des Ionenfilters basierend auf der in *Cohn und Bromberg* [117] beschriebenen Anordnung.

ten Differenzionenmobilitätsspektrometern entfällt der Ionentransport vom Filter in den Detektorbereich, sodass die dadurch möglichen Verluste minimiert werden.

Demgegenüber steht die Forderung nach einer schaltbaren Ionenquelle, die für eine leistungsfähige Umsetzung benötigt wird. Für diese Anwendung wäre eine schaltbare Photo- (z. B. Laser) oder Feldionisationsquelle ideal. Darüber hinaus tritt prinzipbedingt eine Überlagerung von Verschiebungs- und Ionenströmen an den Elektroden auf. Der Strom durch die Neutralisation der Ionen ist sehr klein und muss durch entsprechende Maßnahmen von den restlichen Strömen separiert werden. Wie auch bei den Flugzeitansätzen wird am Ausgang kein konstantes Ionenausgangssignal generiert, sodass eine Signalaufbereitung durch eine Aufsummierung des Ionenstroms nicht möglich ist. Der Einsatz von hochfrequenten Wechselfeldern fordert, wie auch bei den Differenzionenmobilitätsspektrometern, einen zusätzlichen Leistungsbedarf.

3.5 Sonstige Filterrealisierungen

In diesem Abschnitt werden weitere Ionenfilter vorgestellt, die sich von den bisher vorgestellten klassischen Ansätzen abheben. Die Umsetzungen mit einer Gegengasströmung sowie dem Einsatz von sich bewegenden Potentialwällen sollen beispielhaft zeigen, dass durchaus auch alternative Filterrealisierungen möglich sind.

3.5.1 Ionenfilter mit Gegengasströmung

Bei der Filtermethodik mit Gegengasströmung erfolgt die Ionenbewegung und die Filtrierung unter Einfluss einer Fluidströmung und unter gleichzeitiger Verwendung elektrischer Felder. Einen häufig verwendeten Ansatz stellt der sogenannte Differential Mobility Analyzer (DMA) dar. Dabei werden die zu untersuchenden Moleküle in einen Gasfluss mit dem Geschwindigkeitsfeld \mathbf{u} eingeleitet. Die Überlagerung aus Fluidik und dem elektrischen Feld \mathbf{E} nach Abbildung 3.8 (a) mit

$$\mathbf{v}_{\text{Ion}} = \mathbf{u} + K \mathbf{E} \quad (3.11)$$

bewirkt, dass Ionen mit einer bestimmten Mobilität K den Filterausgang erreichen. Zusammenfassende Erläuterungen finden sich beispielhaft in *Intra und Tippayawong* [118].

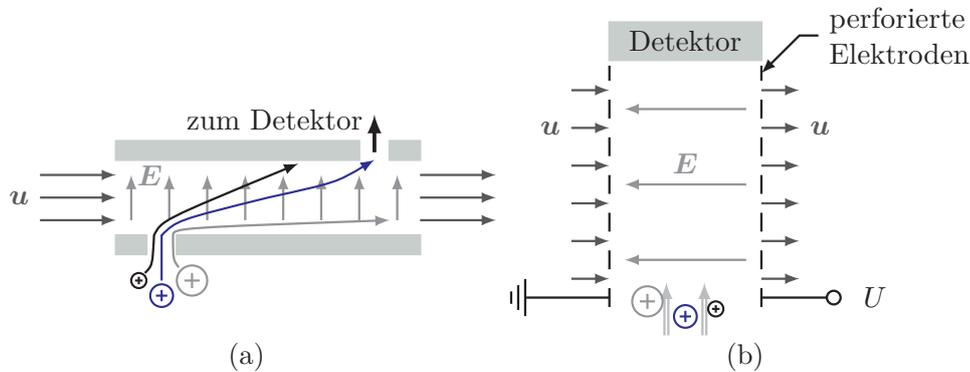


Abbildung 3.8: Prinzipaufbau für einen Ionenfilter mit Gegenströmung für (a) DMA (Differential Mobility Analyzer) und (b) CIMA (counterflow ion mobility analysis) mit perforierten Elektroden, durch die eine Strömung u strömt und ein elektrisches Feld E vorliegt. (Abbildungen in Anlehnung an *Agbonkonkon* [119] erstellt)

Dieser Ansatz findet vorwiegend Einsatz, um einen bestimmten Bereich der Ionenmobilität auszuwählen. Das ist vor allem bei großen Molekülen wie Aerosolen in der Luftanalytik gefordert, bei der die Molekülgröße das dominierende Kriterium ist. Der Zusammenhang zwischen Mobilität und der Partikelgröße wird z. B. in *Tammert* [120] untersucht. Die vorgestellten Systeme unterscheiden sich diesbezüglich von der klassischen Ionenmobilitätsspektrometrie.

Nach *Agbonkonkon* [119] begrenzt die Diffusion bei dieser Umsetzung ebenfalls die erreichbaren Auflösungen. Bei konventionellen Umsetzungen muss prinzipbedingt die Driftzeit ausreichend groß sein. Daher kann der Einfluss der Diffusion nicht weiter reduziert werden. Dafür wären größere elektrische Feldstärken und kürzere Driftstrecken sinnvoll.

Agbonkonkon [119] hat diesen Ansatz für ein Ionenmobilitätsspektrometer erweitert und unter der Bezeichnung CIMA (counterflow ion mobility analysis) eingeführt. Die zusätzliche Fluidströmung und die Richtung des elektrischen Felds wirken, wie in Abbildung 3.8 (b) dargestellt, entgegengesetzt. Es erreichen somit nur Ionen den Detektor, bei denen sich ein Gleichgewicht aus der Geschwindigkeitskomponente der Fluidströmung und der entgegengesetzt gerichteten Driftgeschwindigkeit, resultierend aus dem elektrischen Feld, einstellt.

Der Vorteil gegenüber vergleichbaren Umsetzungen wie dem Flugzeitansatz ist die Möglichkeit, größere Felder für den Ionenfilter einzusetzen, sowie die Aufenthaltszeit und damit den Einfluss der Diffusion zu minimieren.

Diese realisierte Art der Anordnung soll größere Selektivitäten ermöglichen. Demgegenüber steht ein erhöhter Systemaufwand zur Herstellung perforierter Elektroden, an

denen die elektrische Spannung anliegt und durch die die Fluidströmung erfolgt. Dabei müssen homogene und wirbelfreie Fluidströmungen sichergestellt werden.

Hinsichtlich einer Miniaturisierung dieses Ansatzes stellt die Herstellung der perforierten Elektroden nach jetzigen Erkenntnissen die größte Hürde dar. Die in der Literatur beschriebenen Umsetzungen sind mit herkömmlichen Methodiken hergestellt und die Driftlängen liegen im zweistelligen cm-Bereich. Beispielhaft ist eine Teilkomponente des rotationssymmetrischen Aufbaus aus *Agbonkonkon* [119] in Abbildung 3.9 dargestellt.

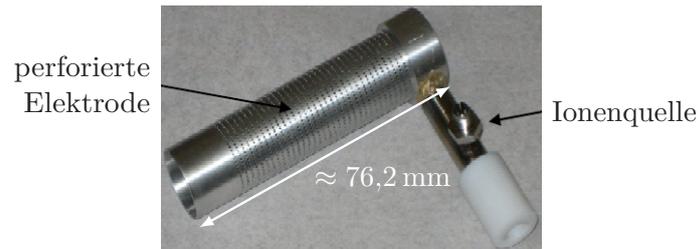


Abbildung 3.9: Teilkomponente perforierte Elektrode des Filteraufbaus mit Gegengasströmung (entnommen aus *Agbonkonkon* [119])

Sinnvolle Feldstärken liegen im kV/cm-Bereich. Die hierfür erforderlichen Strömungsgeschwindigkeiten von über 10 m/s können mit einer Reduktion des Filtervolumens bezüglich des benötigten Gasflusses deutlich einfacher umgesetzt werden.

3.5.2 Travelling Wave Filter

Dieses Filterprinzip basiert auf einem bewegten Potentialwall, dem die Ionen folgen. Gemäß der Definition der Ionenmobilität K stellt sich in Abhängigkeit der elektrischen Feldstärke E eine mittlere Driftgeschwindigkeit v_d ein. Durch eine gestaffelte Elektrodenanordnung nach Abbildung 3.10 kann im Driftraum ein sich mit der Geschwindigkeit v_{Pot} bewegender Potentialwall generiert werden. Alle Ionen mit einer genügend großen Ionenmobilität können diesem folgen und wandern den Driftraum entlang zum Ionendetektor. Die restlichen Ionen verbleiben im Driftraum. Dieser Ionenfilter hat bezüglich der Mobilität eine Hochpasscharakteristik. Durch Variieren der Potentialwallgeschwindigkeit v_{Pot} und dem Festhalten der Änderung des Ausgangssignals kann das gesamte Spektrum durchfahren werden.

Die Beschreibung der Grenzmobilität K_C folgt aus *Martin et al.* [121]

$$K_C = \frac{v_{Pot}}{E_{max}} = \frac{L_{Fi} \omega}{E_{max}}. \quad (3.12)$$

Ionen mit $K \geq K_C$ werden am Detektor erfasst. Dabei ist L_{Fi} die Länge des Ionenfilters, v_{Pot} die Geschwindigkeit der Potentialmulde mit der Frequenz f aus

$$\omega = 2 \pi f. \quad (3.13)$$

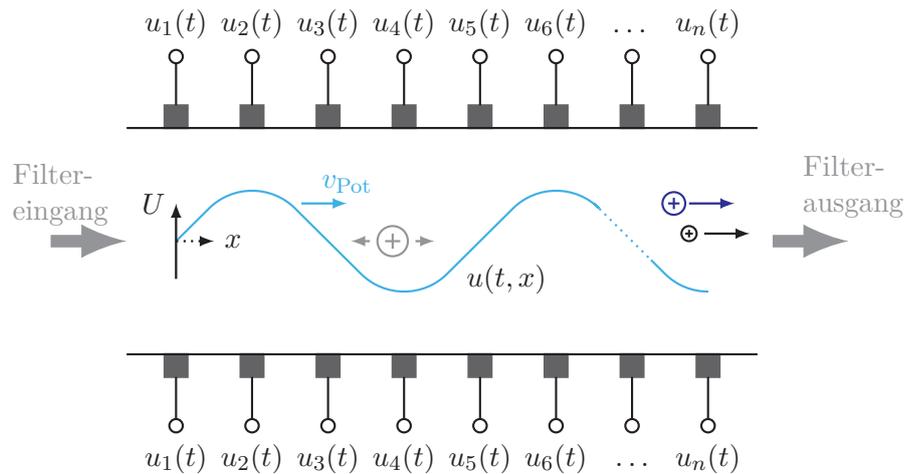


Abbildung 3.10: Aufbau eines Ionenfilters, bei dem zeitlich verändernde Potentiale zum Einsatz kommen. Ein Array aus n Elektroden erzeugt einen sich mit der Geschwindigkeit v_{Pot} bewegenden Potentialwall, dem nur Ionen mit einer genügend großen Ionenmobilität folgen können und den Filterausgang erreichen. (in Anlehnung an *Martin et al.* [121])

Damit kann der Filter über die Frequenz und die maximale elektrische Feldstärke E_{max} bzw. Spannungsdifferenz eingestellt werden. Nach *Shvartsburg und Smith* [122] existieren über die Wahl des Spannungsverlaufs viele Freiheitsgrade, um das Filtersystem der Anwendung anzupassen.

Die umgesetzten Systeme basieren häufig auf hintereinander angeordneten Elektrodenringen, an denen die jeweiligen Potentialverläufe angelegt werden. Vorrangig werden diese Systeme zum Ionentransport in ein anderes Analysesystem eingesetzt. *Giles et al.* [123] beschreiben eine Methodik um die Ionenmobilität K zu bestimmen.

Martin et al. [121] hingegen nutzen die beschriebene Vorgehensweise, um Ionen voneinander aufzutrennen und im miniaturisierten System umzusetzen. Dafür werden keine diskreten Ringelektroden eingesetzt, sondern das Elektrodenmaterial innerhalb bestehender Gruben abgeschieden. Diese Veröffentlichung lässt jedoch Aussagen über erzielbare Selektivitäten offen.

3.6 Vergleich Ionenfilter für ein miniaturisiertes Ionenmobilitätsspektrometer

Relevante Filterumsetzungen für ein Ionenmobilitätsspektrometer wurden in den vorangegangenen Abschnitten vorgestellt. Im Vergleich bieten die Ionenfilter basierend auf der Messung der Flugzeit, der orts aufgelösten Detektion sowie die Differenzionenmobilitätsspektrometrie die Möglichkeit für die Umsetzung der vorliegenden Zielstellung. Die weiteren vorgestellten Ansätze zeigen zwar interessante Alternativen auf, sind aber nicht ohne weitere Vorversuche umsetzbar. So zeigt *Agbonkonkon* [119] den Aufwand auf, der

zur Umsetzung einer Filteranordnung mit Gegenströmung (CIMA) zur Erzeugung wirbelfreier Strömungen, z. B. mit dem Einsatz perforierter Elektroden oder eines Windkanals, verbunden ist.

Hinsichtlich relevanter Filterlösungen fasst Tabelle 3.3 die Ergebnisse zusammen. Neben der allgemeinen Einordnung der Filter nach dem Schema aus Abbildung 3.1 kommen die Aspekte der Miniaturisierbarkeit, erreichbare Selektivität und Sensitivität als Kriterium zum Einsatz. Die Bewertung der Integration mit Mikrotechnologien basiert auf einer Vorbewertung des am Fraunhofer-Institut für Photonische Mikrosysteme verfügbaren Technologiepools sowie des Aufwands zur Umsetzung des jeweiligen Filterkonzepts.

Bei den Flugzeitanätzen wird die Integration des Ionentors bzw. möglicher Abschirmelektroden als besonders herausfordernd eingestuft. Nach derzeitigem Stand ist dadurch ein hybrider Aufbau mit herkömmlichen Herstellungstechniken unumgänglich. Die Zusammenführung der Teilkomponenten wird mit einem sehr großem Aufwand eingeschätzt.

Die Filteransätze basierend auf der orts aufgelösten Detektion und Differenzionenmobilitätsspektrometrie (FAIMS) haben das Potential, mit einer Technologie und einfachen planaren Elektrodengeometrien umgesetzt zu werden. Daher wird die Integration mit Mikrotechnologien als sehr geeignet eingestuft.

Tabelle 3.3: Vergleich der beschriebenen Ansätze zur Umsetzung eines Filters für ein miniaturisiertes Ionenmobilitätsspektrometer.

Gruppe	1 Flugzeit	2 orts aufgelöst	3 FAIMS
stoffspezifische Größe	K	K	ΔK
Filtermethodik	zeitaufgelöst	orts aufgelöst	Bandpass
Parameter	Driftzeit Feldstärke	Deflektorfeld	Feldverlauf Frequenz Feldstärke
Miniaturisierbarkeit	o	o	+
Sensitivität	-	+	+
Integration mit Mikro- technologien	-/o	+	+

Im Bereich der Mikrosysteme sind für wirtschaftliche Umsetzungen in Batch-Prozessen möglichst geringe Bauelementabmessungen gefordert. Die verhältnismäßig hohen Kosten für die Technologieentwicklung und -einstellung können nur bei entsprechend großen Stückzahlen und damit vielen Bauelementen pro Wafer Vorteile gegenüber herkömmlichen Herstellungsmethoden erzielen. Vertretbare Bauelementabmessungen sollten idealerweise im unteren mm-Bereich liegen. In dieser Größenordnung bietet nur der Ansatz der Differenzionenmobilitätsspektrometrie einen sinnvollen Arbeitspunkt. Alle anderen Realisierungen sind konzeptbedingt an eine ausreichend große Driftstrecke gebunden und stellen zwangsläufig einen Kompromiss zwischen Miniaturisierungsgrad und der erreichbaren Selektivität und Sensitivität dar.

Darüber hinaus bietet insbesondere die Mikrotechnologie für die Differenzionenmobilitätsspektrometrie entsprechend geringe Elektrodenabstände im unteren μm -Bereich. Dies erlaubt den Einsatz großer Feldstärken von über 25 kV/cm bei gleichzeitig vertretbaren elektrischen Spannungen deutlich unterhalb 1 kV . Damit kann der Effekt der Differenz der Ionenmobilität ΔK besonders effektiv für den Betrieb des Ionenfilters und der Erzielung hoher Selektivitäten eingesetzt werden.

Bei den bestehenden Lösungen, die auf der Differenzionenmobilitätsspektrometrie basieren, sind vor allem die Realisierungen des CHARLES STARK DRAPER Laboratory und der Firma OWLSTONE zu erwähnen. Diese sind in Abbildung 3.11 dargestellt.

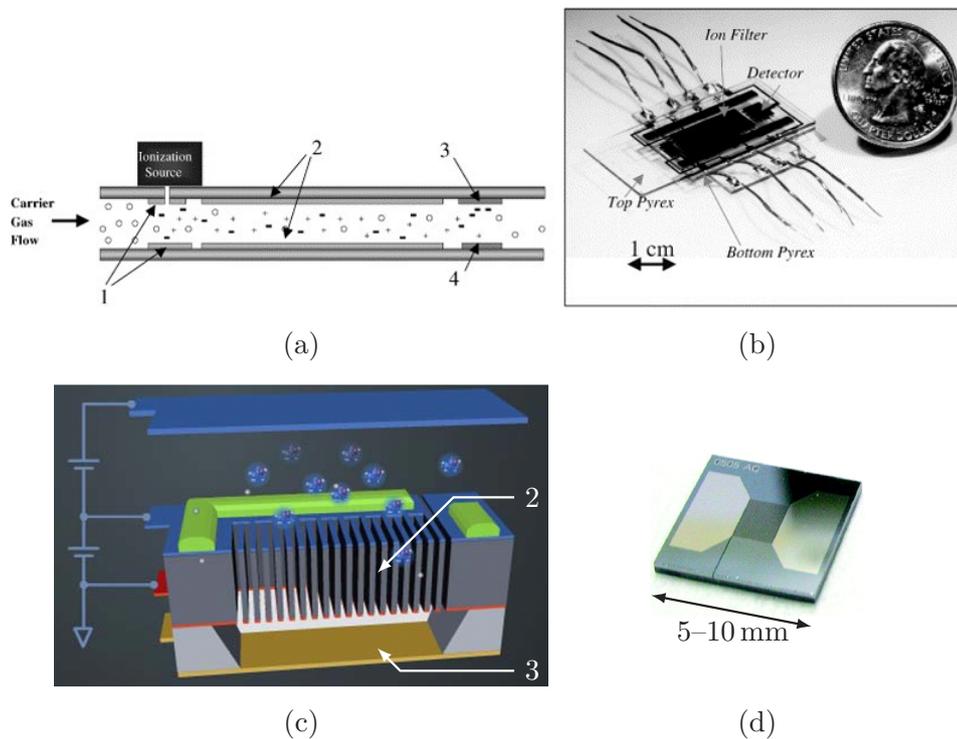


Abbildung 3.11: Darstellung bestehender Umsetzungen eines Differenzionenmobilitätsspektrometers. Die Teilabbildung (a) zeigt den Querschnitt durch das DRAPER-Design mit 1 der Ionenquelle, 2 den Filter- und 3+4 den Detektorelektroden im Querschnitt und (b) als Bauelement, (c) zeigt ein Querschnittsmodell des OWLSTONE-Designs, bei dem die Ionen durch ein zusätzliches elektrisches Feld nach unten durch die Filterkanäle in Richtung Detektor geführt werden und (d) der darauf basierende Einzelchip. (Abbildungen (a), (b) entnommen aus *Miller et al.* [107] und (c), (d) aus *Owlstone Nanotech* [124])

Die Umsetzung des CHARLES STARK DRAPER Laboratory (DRAPER-Design) besteht gemäß Abbildung 3.11 (a) und (b) aus zwei Pyrex-Substraten, auf denen die Elektroden abgeschieden sind. Abstandhalter verbinden die beiden Substrate und stellen den Elektrodenabstand von $500 \mu\text{m}$ ein. Anhand der Veröffentlichungen von *Miller et al.* [107] ist davon auszugehen, dass die Herstellung auf vereinzelt Substraten und

nicht in Batch-Prozessen realisiert wird. Das DRAPER-Design ist durch bestehende patentrechtliche Restriktionen sehr geschützt. Als Überblick sei auf die Patente [125, 126] verwiesen.

Beim OWLSTONE-Design [127] wird ein alternativer Herstellungsprozess gewählt. Die Ionenkanäle verlaufen gemäß Abbildung 3.11 (c) und (d) senkrecht zur Waferoberfläche. Die Filterlänge entspricht damit der Dicke des Ausgangssubstrats. Durch tiefes reaktives Ionenätzen werden Elektrodenabstände von $35\ \mu\text{m}$ erzeugt. Gegenüber dem DRAPER-Design können damit größere Feldstärken bei kleineren Spannungen für die Ionenfilterung eingesetzt werden. Durch eine kammähnliche Anordnung der Ionenkanäle wird, trotz der geringen Elektrodenabstände ein für die Anwendung ausreichend großer Filterquerschnitt von $4\ \text{mm}^2$ erzielt.

Der gewählte Aufbau im OWLSTONE-Design erhöht allerdings den Aufwand für die Integration von zusätzlichen Komponenten wie den Deflektorelektroden oder dem Ionen-detektor. Jede Komponente muss bei diesem Konzept auf einem zusätzlichen Substrat realisiert werden. Erst durch mehrfaches Bonden der Teilkomponenten entsteht der fertige Einzelchip. Die Integration sinnvoller Erweiterungen, wie eines zusätzlichen Vorfilters, ist in diesem Konzept stets mit einem entsprechend großen Aufwand verbunden.

3.7 Konkretisierte Zielstellung der Arbeit

Nachdem die Grundlagen zur Ionenmobilitätsspektrometrie erarbeitet und Möglichkeiten zur Umsetzung der Teilkomponenten Ionenquelle, Ionendetektor und Ionenfilter aufgezeigt wurden, erfolgt auf dieser Basis eine Konkretisierung der Zielstellung.

Ausgehend vom bisherigen Stand der Technik stellt sich die Integration und Minia-turisierung der Teilkomponenten Ionenfilter und Detektor als aussichtsreich dar. Der Ionenfilter basierend auf der Differenzionenmobilitätsspektrometrie bietet vor allem bei sehr kleinen Elektrodenabständen eine größere Selektivität und auch Sensitivität gegenüber alternativen Ansätzen wie der Flugzeit-Ionenmobilitätsspektrometrie. Die Umsetzung der planaren Elektrodenanordnung ist besonders für das angestrebte Sys-tem geeignet und bietet bei Zugriff auf Mikrotechnologien deutliche Vorteile gegenüber herkömmlichen Herstellungsprozessen. Vor allem in Hinblick auf relevante Elektroden-abstände von unter $500\ \mu\text{m}$ versprechen die möglichen Technologieprozesse ein für die Anwendung der selektiven Detektion niedrigkonzentrierter Gase geeignetes Bauelement zu realisieren. Mit der Prozessierung in Batch-Prozessen können bei großen Stückzahlen geringe Herstellungskosten erzielt und damit kostensensible Applikationsfelder adressiert werden.

Der Ionendetektor kann in einer einfachen parallelen Elektrodenanordnung realisiert werden, die mit dem Aufbau und der Geometrie des Ionenfilters vergleichbar ist. Die-se Integration sollte erwartungsgemäß keinen zusätzlichen technologischen Aufwand darstellen.

Für die Integration der Ionenquelle ist zum Stand der Technik keine Lösung vorhanden, die sich in einem geeigneten Zeithorizont mit Mikrotechnologien umsetzen lässt. Potentiell geeignet erscheinen z. B. Spitze-Platte-Anordnungen, bei denen durch stark inhomogene

elektrische Felder eine Ionisation erfolgt. Prinzipiell lassen sich derartige Strukturen mit den angestrebten Mikrotechnologien integrieren, dennoch sollten Fragen zur Standzeit und Zuverlässigkeit, vor allem in Hinblick auf Elektrodenerosion, zunächst in einer separaten Fragestellung untersucht werden.

Schlussfolgernd daraus wird der Einsatz einer kommerziellen Lösung in Form von Gasentladungslampen im VUV-Bereich zur Photoionisation bzw. der Einsatz radioaktiver Substanzen, wie z. B. des β^- -Strahlers ^{63}Ni für die chemische Ionisation empfohlen. Diese Lösungen lassen sich in den zu entwickelnden Versuchsaufbau integrieren. Nach Vergleich der beiden potentiellen Ionenquellen wird der Einsatz von Gasentladungslampen im Rahmen der vorliegenden Arbeit genutzt. Die kommerzielle Verfügbarkeit der Einzellampen mit verschiedenen Gasfüllungen gemäß Tabelle 2.2, sowie entsprechender Vorschaltelatroniken und der Möglichkeit, den Lampenstrom in vorgegebenen Grenzen einzustellen, bietet gegenüber den radioaktiven Strahlern eine sehr flexible Verwendung.

Gemäß den einzelnen Komponenten eines Ionenmobilitätsspektrometers nach Abbildung 2.1 ergibt sich damit die auf die Zielstellung dieser Arbeit angepasste Struktur nach Abbildung 3.12.

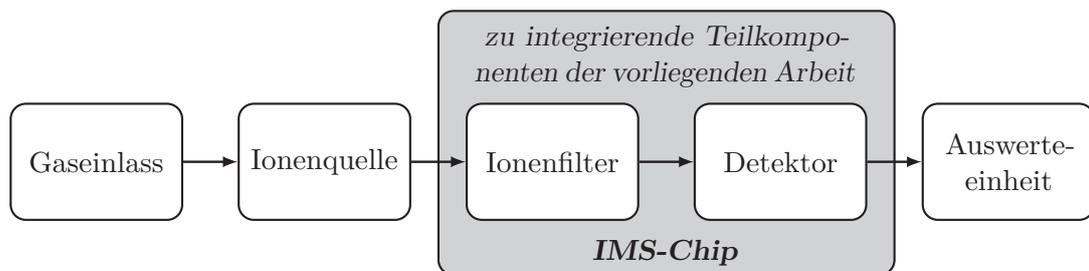


Abbildung 3.12: Ableitung der in dieser Arbeit in den Chip zu integrierenden Teilkomponenten eines zukünftigen Ionenmobilitätsspektrometers als Grundlage für die detaillierte Zielstellung der vorliegenden Dissertation. Anhand des umzusetzenden Demonstrator-Chips (IMS-Chip) soll die Charakterisierung sowie Bewertung für die potentielle Anwendung in Ionenmobilitätsspektrometern erfolgen.

Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag zur Umsetzung eines Ionenfilters mit Detektor leisten. Die Zielstellung der vorliegenden Dissertationsschrift ist die Entwicklung und Herstellung eines miniaturisierten Ionenfilters basierend auf der Differenzionenmobilitätsspektrometrie mit integriertem Detektor als wesentliche Baugruppe für ein potentielles neues Ionenmobilitätsspektrometer. Das System soll zum einfachen, hochsensitiven und selektiven Nachweis gasförmiger Substanzen in Luft und damit zur Gasanalyse im ppm-bis hin zum ppb-Bereich genutzt werden. Ausgehend vom bisherigen Stand der Technik nach Abbildung 3.11 soll dafür ein alternatives Bauelementkonzept entwickelt werden, dass zum einen die Vorteile geringer Elektrodenabstände im Ionenfilter und zum anderen eine einfache Erweiterung zukünftig sinnvoller Komponenten wie Vorfilter ermöglicht. Dieses Konzept soll mit den am Fraunhofer-Institut für Photonische Mikrosysteme verfügbaren Technologien in Form eines Demonstrator-Chips (IMS-Chip) umgesetzt, sowie mit Hilfe eines noch zu entwickelnden Versuchsaufbaus charakterisiert werden.

Zum Erreichen der Zielstellung wird im Rahmen konzeptioneller Vorarbeiten ein Modell der Teilkomponenten Ionenfilter und Detektor auf Basis der Ionenbewegung in elektrischen Feldern entwickelt. Dafür dienen die aus dem Stand der Technik bekannten Realisierungen analog dem DRAPER-Design, gemäß *Miller et al.* [107, 128], sowie dem OWLSTONE-Design, aus *Wilks et al.* [108] und *Shvartsburg et al.* [109], als Vergleich. Aus diesen Veröffentlichungen und der abgeleiteten Zielstellung ergeben sich die initialen Vorgaben nach Tabelle 3.4, die es im Rahmen dieser Arbeit umzusetzen und weiter auszuarbeiten gilt.

Tabelle 3.4: Zusammenfassung der aus der konkretisierten Aufgabenstellung und dem Stand der Technik abgeleiteten Zielvorgaben.

Komponente	Parameter	Zielvorgabe
Ionenquelle	Art	Photoionisation
	Ausführung	VUV-Gasentladungslampe (externe Komponente)
	Photonenenergie	10,0 eV+10,6 eV (Krypton)
Ionenfilter	Art	Differenzionenmobilitätsspektrometer
	Ausführung	planare Elektrodenanordnung, als integrierte Teilkomponente des IMS-Chips
	Selektivität	> 20
	Feldstärke	≥ 25 kV/cm
	Filterquerschnitt	$\approx (1 \dots 4)$ mm ²
Ionendetektor	Art	FARADAY-Detektor in Luft
	Ausführung	planare Elektrodenanordnung, als integrierte Teilkomponente des IMS-Chips
Testgas	Art	Aceton in Trägergas Luft/Stickstoff
	Konzentration	ppb ... ppm
	Referenz- ergebnisse	<i>Tang et al.</i> [66], <i>Miller et al.</i> [107], <i>Suresh et al.</i> [129]

Nach der Dimensionierung der Teilkomponenten erfolgt die Herleitung, der Vergleich und die Entscheidung für ein Bauelementkonzept. Ein damit verknüpftes Technologiekonzept ist unter Einbeziehung von Vorversuchen zu entwickeln. Nach der Bauelementauslegung und Durchführung eines ersten Gesamtdurchlaufs, werden die Demonstrator-Chips mit integriertem Ionenfilter und Detektor hergestellt. Abschließend wird ein Funktionsnachweis der in den IMS-Chip umgesetzten Komponenten nach Abbildung 3.12 angestrebt. Für die Vergleichbarkeit mit bestehenden Ansätzen und veröffentlichten Ergebnissen, z. B. aus *Miller et al.* [107], wird Aceton als Testgas für die Charakterisierung eingesetzt.

4 Konzeptionelle Vorarbeiten

In den vorhergehenden Kapiteln wurden die Möglichkeiten zur Umsetzung eines Ionenfilters und Detektors ausgearbeitet und die Zielstellung der vorliegenden Arbeit diesbezüglich konkretisiert. Aufbauend auf diesen Ergebnissen soll für die Komponenten Ionenfilter, basierend auf der Differenzionenmobilitätsspektrometrie, und Ionendetektor ein Modell erstellt werden, mit dem die Ionenbahnen simuliert und das Verhalten beschrieben werden kann. Resultierend daraus soll ein sinnvoller Parameterraum vor allem der geometrischen Abmessungen abgeleitet werden, um die zur mikromechanischen Umsetzung erforderlichen technologischen Vorversuche durchführen zu können.

Die Modellerstellung erfolgte unter Zuhilfenahme der eingeführten Grundlagen der Ionenbewegung durch Diffusion und unter Einwirkung elektrischer Felder gemäß Abschnitt 2.3. Die Modellierung wurde unter Einbeziehung von Randbedingungen, wie Durchbruchfeldstärken und dem dynamischen Verhalten mittels einer elektrischen Ersatzschaltung, erarbeitet.

4.1 Modellbildung und Dimensionierung des Ionenfilters

Die Auslegung eines Ionenmobilitätsspektrometers basiert auf der bereits in Abschnitt 2.3 eingeführten Grundgleichung

$$\mathbf{v}_d = K \mathbf{E}, \quad (4.1)$$

welche die Beziehung zwischen der mittleren Driftgeschwindigkeit v_d eines Ions bei der Feldstärke E über die stoffspezifische Ionenmobilität K herstellt. Des Weiteren wird auf das Koordinatensystem sowie die Geometrieparameter nach Abbildung 4.1 Bezug genommen. Die x-Richtung ist entlang der Filterelektroden und die y-Richtung senkrecht dazu angeordnet. Die Elektroden mit dem Abstand d_{E1} liegen symmetrisch zur x-Achse und werden durch die Filterlänge L_{Fi} begrenzt.

4.1.1 Allgemeine Lösung der Bewegungsgleichung

Für eine erste Lösung wird eine konstante Geschwindigkeitskomponente in x-Richtung mit v_{x0} angenommen. Damit ergeben sich für beide Raumrichtungen zwei unabhängige Bewegungsgleichungen

$$y(t) = \int_t K(E(t)) \cdot E(t) dt + y_0 \quad (4.2)$$

$$x(t) = v_x(x, y) t \quad (4.3)$$

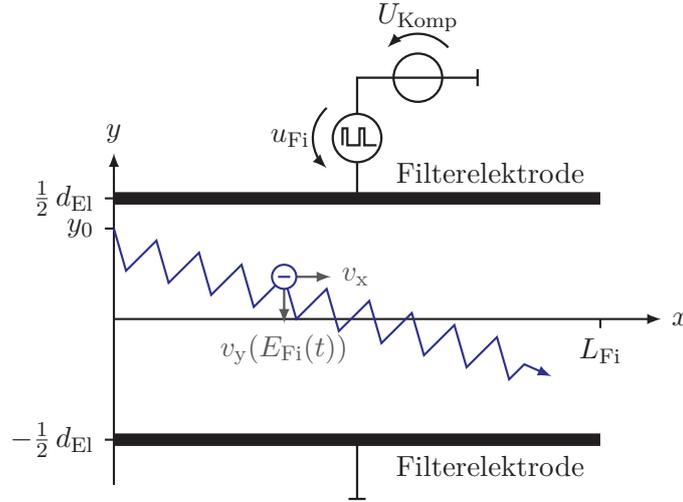


Abbildung 4.1: Definition von Geometrieparametern für die Beschreibung der Ionenbewegung anhand einer idealisierten Ionenbahn zwischen den Filterelektroden.

mit K der von der elektrischen Feldstärke E abhängigen Ionenmobilität und der x -Komponente des Geschwindigkeitsfelds $v_x(x, y)$. Unter der Annahme einer konstanten Ionengeschwindigkeit v_{x0} entlang der Filterelektroden vereinfacht sich die Berechnung für $x(t)$ zu

$$x(t) = v_{x0} t \quad \text{mit } v_{x0} = \text{konst.} \quad (4.4)$$

Eine Verknüpfung erfolgt bei dieser Betrachtung lediglich über die Integrationsgrenzen für die Berechnung von $y(t)$. Zum Zeitpunkt $t = 0$ dringt das geladene Teilchen bei y_0 in den Filter ein und verlässt diesen zum Zeitpunkt $t = \frac{L_{Fi}}{v_{x0}}$. Für die Berechnung der y -Komponente ergibt sich somit

$$y(t) = \int_{t=0}^{\frac{L_{Fi}}{v_{x0}}} K(E(t)) \cdot E(t) dt + y_0. \quad (4.5)$$

Ein allgemeingültiges Vorgehen ist die Einführung von Gültigkeitsbedingungen

$$|y(t)| < \frac{1}{2} d_{El} \quad \text{und} \quad x(t) \leq L_{Fi}. \quad (4.6)$$

Nach jeder Iteration ist die Einhaltung zu prüfen und bei Bedarf die Simulation zu beenden. Die Verletzung der Bedingungen für $y(t) = |d_{El}/2|$ entspricht einer Kollision mit den Elektroden und damit einer Neutralisation der Ionen und für $x(t) = L_{Fi}$ dem Erreichen des Filterausgangs. Das mit den Abbruchbedingungen gegebene Gleichungssystem kann durch Vorgabe der Ionenmobilität und des Feldstärkeverlaufs mit Hilfe geeigneter Software numerisch gelöst werden.

Eine weitere sinnvolle Beschreibung ist bei konstantem Elektrodenabstand d_{El} die Einbeziehung des angelegten Spannungssignals

$$u(t) = d_{El} E(t), \quad (4.7)$$

welches sich aus einem Wechselspannungs- $u_{\text{Fi}}(t)$ und Gleichanteil U_{Komp} mit

$$u(t) = u_{\text{Fi}}(t) + U_{\text{Komp}} \quad (4.8)$$

zusammensetzt. Der zeitlich konstante Anteil entspricht der Kompensationsspannung, die u. a. zum Einstellen des Filters genutzt werden kann. Daraus ergeben sich die Gleichungen

$$y(t) = \int_t K(E(t)) \cdot \frac{u(t)}{d_{\text{El}}} dt + y_0 \quad (4.9)$$

$$= \int_t K(E(t)) \cdot \frac{(u_{\text{Fi}}(t) + U_{\text{Komp}})}{d_{\text{El}}} dt + y_0. \quad (4.10)$$

Mit Hilfe von Gleichung (4.10) lassen sich bereits grundlegende Einflüsse wie z. B. die Ioneneigenschaften oder die Wahl des Spannungsverlaufs auf die Ionenbahn simulieren. Eine zentrale Fragestellung bildet jedoch die Abschätzung der Kompensationsspannung U_{Komp} für verschiedene Ionenarten bei einer gewählten Filteranregung. Damit eine Ionenart den Ionenfilter ungestört durchqueren kann, muss die Ablenkung in y -Richtung nach einer oder n ganzen Perioden Null betragen

$$0 = y(t = 1/f) - y_0. \quad (4.11)$$

Die sich daraus ergebende Beziehung

$$0 = \int_t K(E(t)) \cdot \frac{u_{\text{Fi}}(t) + U_{\text{Komp}}}{d_{\text{El}}} dt \quad (4.12)$$

kann mittels eines geeigneten Optimierungsverfahrens gelöst werden. Eine mögliche Zielstellung bei der Filterauslegung ist es, bei vorgegebenen Gaskomponenten die Differenz der Kompensationsspannungen zu maximieren. Die Form des Filtersignals, die Amplitude und Frequenz sowie die Filtergeometrie können dafür variiert werden.

Die Abbildung 4.2 zeigt beispielhaft Ionenbahnen bei Durchquerung des Ionenfilters in Abhängigkeit typischer Anregungssignalformen. Als Grundlage ergibt sich die bereits eingeführte Berechnung der Ionenmobilität nach Gleichung (3.9). Bei Betrachtung der ersten beiden Ionenparameter α_1 und α_2 ergibt sich die Abhängigkeit der Ionenmobilität vom elektrischen Feld zu

$$K(E) = K_0 \left(1 + \alpha_1 \left(\frac{E}{N} \right)^2 + \alpha_2 \left(\frac{E}{N} \right)^4 \right). \quad (4.13)$$

Dabei beschreibt nach *Mason und McDaniel* [30, 31] das Verhältnis aus der Feldstärke E und der Teilchendichte N die mittlere Energie, die ein Ion aus dem elektrischen Feld bezieht und wird in der Literatur vorwiegend in der Einheit TOWNSEND Td angegeben, wobei $1 \text{ Td} = 1 \cdot 10^{-17} \text{ V cm}^2$ entspricht. Die Ioneneigenschaften α_1 und α_2 können z. B. *Krylov et al.* [130] oder *Krylova et al.* [131] entnommen werden. Die Eigenschaften der im Rahmen der vorliegenden Arbeit relevanten Substanzen sind in der Tabelle A.2 im Anhang zusammengefasst.

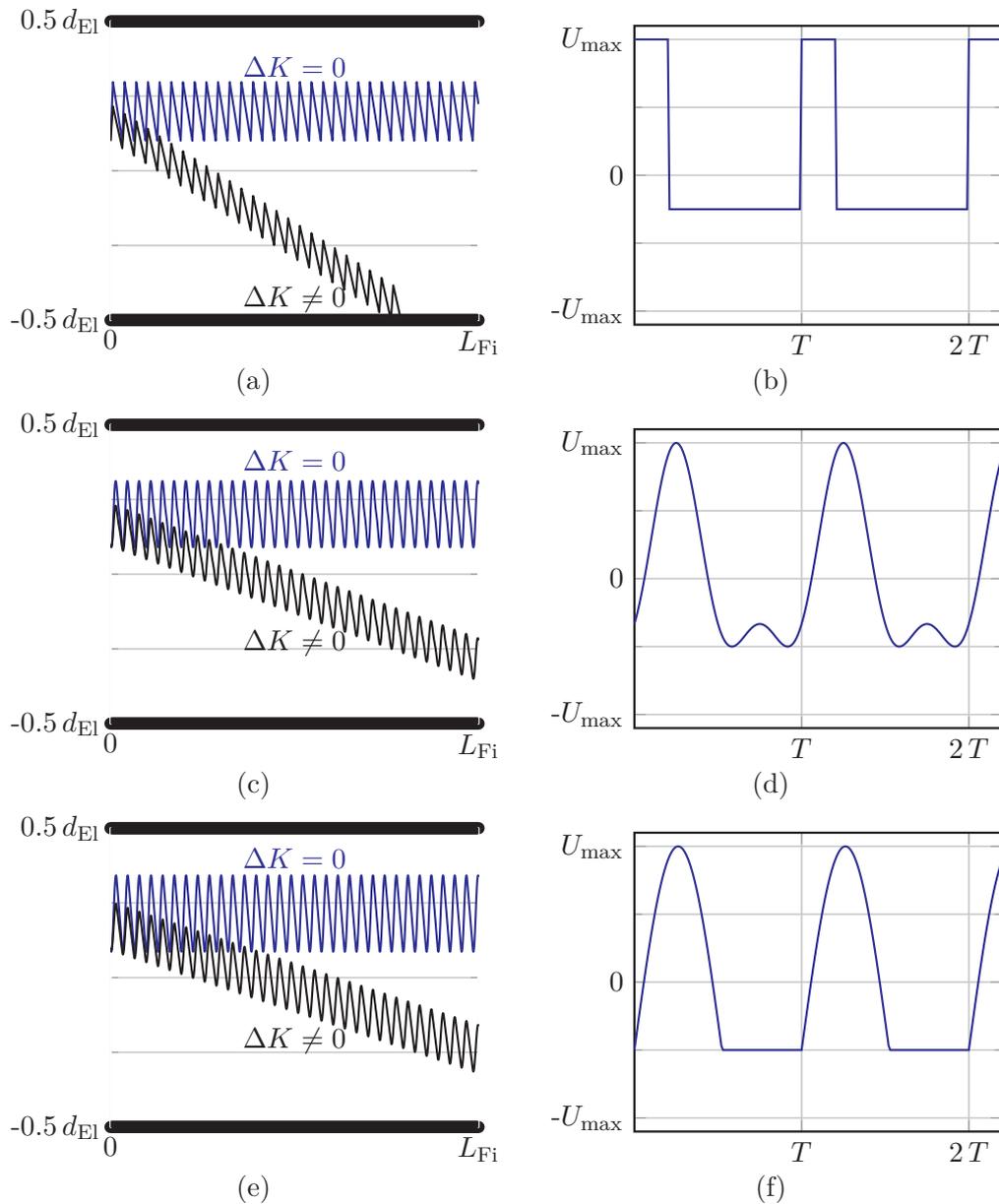


Abbildung 4.2: Ionenbahnen und dazugehörige Spannungsverläufe für die Anregung eines Ionenfilters auf Grundlage der Differenzionenmobilitätsspektrometrie. Dargestellt sind jeweils zwei Ionenbahnen, wobei die blaue Ionenbahn durch die Wahl der Kompensationsspannung nach Gleichung (4.12) keine Ablenkung und die schwarze Ionenbahn nach jeder Periode einen Versatz in Richtung der Filterelektroden erfährt. (a) zeigt die Trajektorien für die Anregung mit Rechteckspannung (b), (c) für die Anregung mit zwei überlagerten Sinussignalen (d) und (e) für die Anregung mit einem abgeschnittenen sinusförmigen Signalverlauf (f).

4.1.2 Lösung für den Spezialfall mit Rechteckanregung

In *Miller et al.* [106, 107] wird die Lösung der Bewegungsgleichung für den Spezialfall mit idealer Rechteckanregung analog zu Abbildung 3.5 (b) hergeleitet. Die Ablenkung eines Ions nach einer Periode Δy ist von der maximalen E_{\max} und minimalen Feldstärke E_{\min} abhängig und ergibt sich demnach zu

$$\Delta y_{1 \text{ Periode}} = K(E_{\max}) \tau T E_{\max} - K(E_{\min}) (1 - \tau) T E_{\min}. \quad (4.14)$$

Laut den Forderungen an das Rechtecksignal nach Gleichung (3.10) vereinfacht sich mit

$$\tau E_{\max} = (1 - \tau) E_{\min} \quad (4.15)$$

und

$$\Delta K = K(E_{\max}) - K(E_{\min}) \quad (4.16)$$

die Gleichung (4.14) zu

$$\Delta y_{1 \text{ Periode}} = \Delta K \tau T E_{\max} = \Delta K (1 - \tau) T E_{\min}. \quad (4.17)$$

Nach Durchlaufen von n Perioden ergibt sich die Ablenkung in y -Richtung zu

$$\Delta y_{n \text{ Perioden}} = \Delta K \tau E_{\max} n T. \quad (4.18)$$

Unter Einbeziehung des Filterquerschnitts A_{\bullet} und der eingeleiteten Gasströmung Q ergibt sich, unter Annahme einer konstanten Geschwindigkeitskomponente in x -Richtung v_{x0} , vereinfacht die Gesamtablenkung eines Ions Δy_{ges} nach Durchlaufen der Filterlänge L_{Fi} zu

$$\Delta y_{\text{ges}} = \frac{\Delta K \tau E_{\max} A_{\bullet} L_{\text{Fi}}}{Q}. \quad (4.19)$$

4.1.3 Randbedingungen bei der Filterauslegung

Die eingeführten Beziehungen zur Berechnung der Ionenbahn betrachteten bisher nur die durch das elektrische Feld hervorgerufene Ionenbewegung. Bei dieser Betrachtung findet sich für jede mögliche Ionenkombination ein Arbeitspunkt, bei dem die unterschiedlichen Stoffe voneinander getrennt werden können. Tatsächlich werden der Filterauslegung Grenzen gesetzt. Im Folgenden sollen daher die Schwerpunkte

- Begrenzung der Filterlänge durch Diffusion,
- maximale Feldstärke für das Filtersignal wegen der begrenzten Spannungsfestigkeit der Luft, sowie
- maximaler Ionendurchfluss

untersucht werden.

Die Diffusion begrenzt im Allgemeinen die erreichbare Selektivität. Die dadurch verursachte Bewegung versucht den Konzentrationsgradienten zu minimieren. Neben der allgemeinen Lösung der FICKSchen Gesetze nach den Gleichungen (2.1) und (2.5) kann die nach der Zeit t zurückgelegte mittlere Strecke der Moleküle x_m nach *Mason und McDaniel* [31] durch

$$x_m^2 = 2 D t \quad (4.20)$$

ausgedrückt werden. Der Diffusionskoeffizient D ergibt sich nach Gleichung (2.12) zu

$$D = \frac{k_B T K}{q}, \quad (4.21)$$

wenn sich die Ionen im thermischen Gleichgewicht befinden. Dafür müssen relativ kleine elektrische Feldstärken gemäß der Gültigkeitsbedingung (2.13) vorliegen.

Aus den Gleichungen (4.20) und (4.21) kann in einer ersten Näherung die maximale Aufenthaltsdauer eines Ions in Abhängigkeit der Ionenmobilität K sowie dem Elektrodenabstand d_{El} bestimmt werden, innerhalb der die durch Diffusion verursachte Bewegung toleriert werden kann.

Shvartsburg [96] stellt Ansätze zur Beschreibung des Diffusionskoeffizienten bei großen elektrischen Feldstärken vor. Der bisher isotrop angenommene Diffusionskoeffizient wird richtungsabhängig und ändert seinen Betrag. Da die Ausführungen diesbezüglich sehr umfangreich sind und diverse Ansätze existieren, sei an dieser Stelle auf die Literatur [96] verwiesen. In erster Näherung soll bei der Auslegung der Filterlänge ein Kompromiss aus Anzahl sinnvoller Feldzyklen zur Auftrennung des Ionengemischs und maximaler Länge der Driftstrecke bezüglich des Ansatzes nach Gleichung (4.21) gefunden werden. Dabei kann sich an den bestehenden Lösungen gemäß Tabelle 4.3 orientiert werden. Dazu empfiehlt sich die Auslegung von Geometrievarianten mit unterschiedlichen Filterlängen.

Ein weiterer wichtiger Aspekt, der sich bei der Auslegung des Ionenfilters bezüglich der Selektivität ergibt, ist die Wahl der elektrischen Feldstärke. Veröffentlichungen von *Shvartsburg et al.* [109–111] zeigen die Vorteile des Einsatzes von großen Feldstärken von bis zu 60 kV/cm auf. Der in der vorliegenden Arbeit gewählte Ansatz zur Miniaturisierung setzt genau an dieser Stelle an und versucht durch kleine Elektrodenabstände die Spannungen zur Erzeugung großer Feldstärken zu minimieren. Darüber hinaus können erst mit diesen geringen Abständen derartig große Feldstärken realisiert werden. Eine Abschätzung kann anhand der PASCHEN-Kurve erfolgen, die die Durchschlagspannung U_d in Abhängigkeit des Gasdrucks und Elektrodenabstands darstellt. *Küchler* [132] gibt grundlegende Berechnungen zur Durchschlagfestigkeit von Luft an. Für homogene elektrische Felder ergibt sich für die Berechnung der Durchschlagspannung U_d

$$U_d = \frac{B p d_{\text{El}}}{\ln \frac{A p d_{\text{El}}}{\ln(1 + 1/\gamma)}}. \quad (4.22)$$

Das Produkt aus dem Elektrodenabstand d_{EI} und dem umgebenden Druck p stellt dabei die grundlegende Größe dar. Die Parameter A , B sind Gaskonstanten und γ ein Rückwirkungskoeffizient, der diverse Effekt und Einflüsse z. B. des Elektrodenmaterials beschreibt. Für die vorliegende Abschätzung kann mit der folgenden Vereinfachung

$$k = \ln(1 + 1/\gamma) \approx 5 \quad (4.23)$$

gerechnet werden, welche für Metalle gültig ist. Der Einfluss bei Verwendung von Silizium als Elektrodenmaterial, das ein typisches Ausgangsmaterial bei Einsatz von Mikrotechnologien ist, muss separat betrachtet werden.

Die Parameter A und B sind für relevante Trägergase in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Tabelle 4.1: Gaskonstanten für homogene Felder zur Abschätzung der elektrischen Durchschlagsspannung. Die Werte der Tabelle wurden aus *Küchler* [132] für relevante Trägergase entnommen.

Gas	Parameter A	Parameter B	Gültigkeitsbereich E/p
	bar/mm	kV/(mm bar)	kV/(mm bar)
Luft	1130	27,4	11 bis 45
Stickstoff N_2	977	25,5	8 bis 45
Helium He	210	2,6	2 bis 11
Argon Ar	1020	13,5	8 bis 45

Eine weitere Randbedingung ist die Einhaltung einer laminaren Strömung im Ionenfilter. Unter dieser Bedingung existiert nur eine Geschwindigkeitskomponente des zweidimensionalen Geschwindigkeitsvektors

$$\mathbf{u}(x, y, z) = \begin{pmatrix} u_x(x, y) \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (4.24)$$

Beim Übergang zur turbulenten Strömung kommen andere Geschwindigkeitskomponenten nach

$$\mathbf{u}(x, y, z) = \begin{pmatrix} u_x(x, y) \\ u_y(x, y) \end{pmatrix} \quad (4.25)$$

hinzu und eine Verwirbelung des Gasstroms führt zu einer Durchmischung der Ionen. Es ist davon auszugehen, dass eine Auftrennung der Ionen nach ihrer Differenz der Ionenmobilitäten ΔK in diesem Strömungsregime nicht möglich ist.

Zur Beschreibung von Strömungen existieren verschiedene Kennzahlen. In dem genannten Zusammenhang ist nach *Gerlach und Dötzel* [133] und *Wendt und Kreysa* [134] dabei die REYNOLDS-Zahl Re von großer Bedeutung. Wenn die Reibungskräfte dominieren, bilden sich laminare Strömungen aus. Turbulente Strömungen entstehen, wenn

die Trägheitskräfte dominieren und die Dämpfung durch Reibungskräfte abnimmt. Diese REYNOLDS-Zahl lässt sich mit

$$\text{Re} = \frac{\text{Trägheitskräfte}}{\text{viskose Reibungskräfte}} = \frac{\rho u d_h}{\mu} = \frac{u d_h}{\nu} \quad (4.26)$$

berechnen. Dabei ist ρ die Dichte, μ die dynamische Viskosität und ν die kinematische Viskosität. Der Parameter d_h entspricht einer charakteristischen Länge bzw. einem hydraulischen Durchmesser. Für Rohrströmungen mit kreisförmigem Querschnitt ist dies gleich dem Rohrdurchmesser. Für rechteckige Querschnitte mit den geometrischen Abmessungen a und b ergibt sich dieser zu

$$d_h = \frac{4A}{U} = \frac{4ab}{a+b}. \quad (4.27)$$

Ab Überschreitung einer kritischen REYNOLDS-Zahl Re_{krit} wandelt sich die Strömung von laminar zu turbulent. Für Rohrströmungen mit rundem bzw. rechteckigem Querschnitt liegt dieser Wert nach *Wendt und Kreysa* [134] zwischen 2000 und 3000.

Bei laminaren Strömen bildet sich ein parabolisches Geschwindigkeitsprofil über den Strömungsquerschnitt aus. Bei kreisrunden Querschnitten lässt sich das Geschwindigkeitsprofil $u(r)$ in Abhängigkeit vom Rohrradius R mit

$$u = u_{\text{max}} \left(1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right) \quad (4.28)$$

beschreiben. Bei turbulenten Strömungen weicht das reale Geschwindigkeitsprofil jedoch immer mehr von diesem idealen Profil ab. Die Abbildung 4.3 stellt das beispielhaft dar. Für weiterführende und detailliertere Untersuchungen des Strömungsprofils mit dem Fokus auf Mikrokanäle sei auf *Wibel* [135] verwiesen.

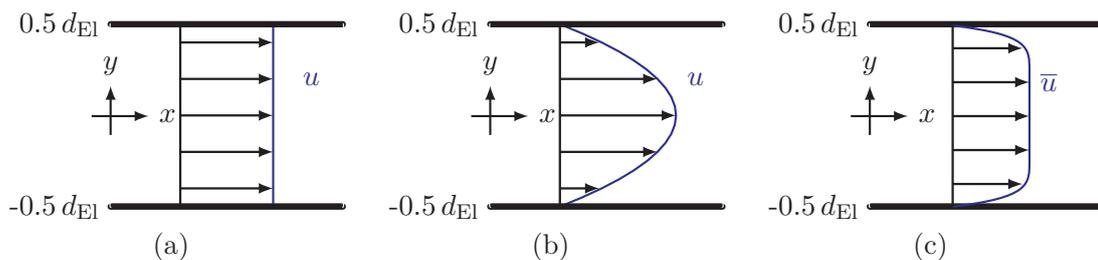


Abbildung 4.3: Typische Geschwindigkeitsprofile für Fluidströmungen. (a) idealisierte und konstante Strömungsgeschwindigkeit, (b) Geschwindigkeitsverteilung für laminare Strömungen mit $\text{Re} < \text{Re}_{\text{krit}}$ und (c) mittleres Geschwindigkeitsprofil für turbulente Strömungen bei Überschreitung der kritischen REYNOLDS-Zahl Re_{krit} .

Ein weiterer Faktor, der v. a. bei der Strömungsbeschreibung von Kanälen mit sehr kleinen Dimensionen als Kennzahl genutzt wird, ist die KNUDSEN-Zahl Kn . Sie beschreibt das Verhältnis zwischen der mittleren freien Weglänge der Luftmoleküle λ zu einer

charakteristischen Geometrieabmessung. Für den betrachteten Ionenfilter entspricht das dem Elektrodenabstand d_{El} , sodass sich die KNUDSEN-Zahl Kn zu

$$\text{Kn} = \frac{\lambda}{d_{\text{El}}} \quad (4.29)$$

berechnet.

Nach *Gerlach und Dötzel* [133] liegt für KNUDSEN-Zahlen unterhalb von 0,001 eine kontinuierliche Strömung vor. Diese können mit den NAVIER-STOKES-Gleichungen beschrieben werden. Hin zu größeren KNUDSEN-Zahlen müssen entsprechende Slip-Randbedingungen bzw. Slip-Korrekturen z. B. durch Einführen einer effektiven Viskosität vorgenommen werden. Im Transitionsgebiet zwischen 0,1 und 1 verlieren die NAVIER-STOKES-Gleichungen ihre Gültigkeit und die Stoßvorgänge zwischen den Molekülen müssen durch Anwendung der BOLTZMANN-Gleichung z. B. nach *Kremer* [136] betrachtet werden.

In Anbetracht der zu erwartenden relevanten Elektrodenabstände von einigen 10 μm und einer mittleren freien Weglänge von Luft unter Luftdruckbedingungen mit $\lambda = 68 \text{ nm}$, liegen sehr kleine KNUDSEN-Zahlen in der Größenordnung von $1 \cdot 10^{-3}$ vor. Demnach können die NAVIER-STOKES-Gleichungen zur Beschreibung der Strömung innerhalb des Bauelements verwendet und, unter Annahme einer laminaren Strömung für $\text{Re} < \text{Re}_{\text{krit}}$, ein parabolisches Geschwindigkeitsprofil angenommen werden. Bei Elektrodenabständen von deutlich unterhalb 1 μm müssten die genannten Erweiterungen z. B. durch Einführung einer Slip-Korrektur berücksichtigt werden.

Für eine laminare Strömung entlang des Ionenfilters erweitert sich das Gleichungssystem zur Beschreibung der Ionenbewegung gemäß den Gleichungen (4.2) und (4.3) zu

$$y(t) = \int_t K(E(t)) \cdot E(t) dt + y_0 \quad (4.30)$$

$$x(y, t) = v_{x \text{ max}} \left(1 - \left(\frac{2y(t)}{d_{\text{El}}} \right)^2 \right) t, \quad (4.31)$$

wenn die sich durch die maximale Geschwindigkeit $v_{x \text{ max}}$ ergebende kritische REYNOLDS-Zahl Re_{krit} nicht überschritten wird.

Aus den abgeleiteten Bewegungsgleichungen (4.30) und (4.31) geht hervor, dass das parabolische Geschwindigkeitsprofil die Ionenbewegung senkrecht zu den Filterelektroden in y -Richtung nicht beeinflusst. Die Abbildung 4.4 zeigt den Einfluss zwischen konstantem und parabolischem Geschwindigkeitsprofil auf die Ionenbahn. Die Fluidik-Randbedingungen wirken sich unter Annahme einer laminaren Strömung auf die Zeit aus, die ein Ion zum Durchqueren des Ionenfilters benötigt. Daraus resultiert gegenüber dem konstanten Geschwindigkeitsprofil auch eine größere Anzahl an Feldzyklen, denen ein Ion in den Randbereichen ausgesetzt ist. Für Ionen, bei denen der Versatz nach einer Periode Null ist, ergibt sich dadurch keine Änderung. Lediglich die Ionen, bei denen das elektrische Feld nicht kompensiert und damit $\Delta K \neq 0$ ist, erfahren eine größere Ablenkung. Da für die Detektion ausschließlich die ungefilterten Ionen in Abhängigkeit des gewählten Filterparameters, z. B. der Kompensationsspannung, von Interesse sind, kann die Simulation

der Ionenbahn auch unter Annahme einer konstanten Strömungsgeschwindigkeit für die Komponente u_x erfolgen. Der Abstand des veränderbaren Filterparameters zu anderen Ionen stellt bei dieser Annahme den Mindestwert dar.

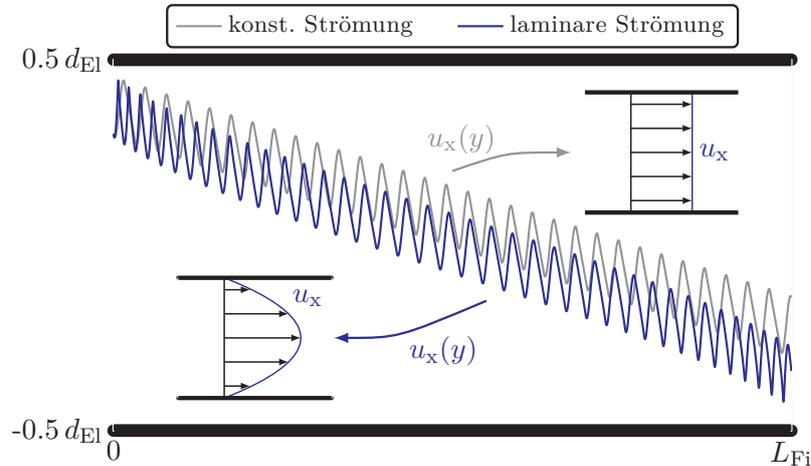


Abbildung 4.4: Einfluss der Fluidik-Randbedingungen auf die Ionenbahn. Die Anregung der simulierten Ionenbahn erfolgt mit einem abgeschnittenen sinusförmigen Verlauf nach Abbildung 4.2 (f). Gegenüberegestellt ist die Auswirkung einer Strömung mit ideal konstantem und laminarem Geschwindigkeitsprofil nach Abbildung 4.3 (a) und (b) entlang des Filterkanals.

4.1.4 Elektrische Simulation des Ionenfilters mit diskreten Elementen

Zur Abschätzung des elektrischen Verhaltens kann der Ionenfilter in erster Näherung als R - C -Glied nach Abbildung 4.5 aufgefasst werden.

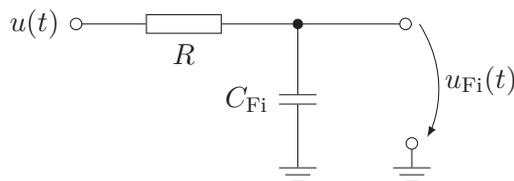


Abbildung 4.5: Einfache Ersatzschaltung eines Ionenfilters für ein Differenzionenmobilitätsspektrometer mit Hilfe eines R - C -Glieds.

Der Ionenfilter stellt eine elektrische Kapazität C_{Fi} dar, die durch eine Spannungsquelle mit dem Signal $u(t)$ gespeist wird. Mögliche Widerstände durch Zuleitungen, Elektroden etc. beeinflussen das dynamische Verhalten. Ein wichtiges Kriterium ist der Anteil des über die Filterkapazität abfallenden Spannungssignals u_{Fi} . Idealerweise sollte dieses gleich

der Quellenspannung sein. Beim Betrieb des Ionenfilters sind infolge der kleinen Elektrodenabstände d_{El} die Kapazitäten C gemäß der allgemeinen Dimensionierungsgleichung

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{A}{d_{\text{El}}} \quad (4.32)$$

verhältnismäßig hoch. Zusätzlich sind für den Betrieb eines miniaturisierten Differenzionenmobilitätsspektrometers hohe Frequenzen im MHz-Bereich erforderlich. Dadurch ergeben sich hohe Verschiebungsströme und Spannungsabfälle über dem Widerstand R , die wiederum den Spannungsanteil über dem Ionenfilter u_{Fi} reduzieren.

Bei der Betrachtung sinusförmiger Signale kann nach *Lunze* [137] über eine Transformation in den komplexen Bildbereich und unter Anwendung des komplexen Spannungsteilers der gesuchte Anteil zu

$$\frac{u_{\text{Fi}}}{u} = \frac{1}{1 + j\omega R C_{\text{Fi}}} \quad (4.33)$$

bestimmt werden. Vom Übertragungsverhalten stellt dies einen Tiefpass dar, an dessen Grenzfrequenz f_{Gr} der komplexe Widerstand betragsmäßig gleich dem reellen Widerstand R mit

$$f_{\text{Gr}} = \frac{1}{2\pi R C_{\text{Fi}}} \quad (4.34)$$

ist.

Für den Betrieb des Ionenfilters ist die Fragestellung nach der Auswirkung des realen Filtersignals und nach dem Einfluss des Widerstands R von Bedeutung. Dazu kann die Differentialgleichung

$$R C_{\text{Fi}} \frac{d u_{\text{Fi}}}{d t} + u_{\text{Fi}} = u(t) \quad (4.35)$$

zur Lösung im Zeitbereich genutzt werden. Nach Gleichung (4.34) lässt sich der Grenzwert für den Widerstand R_{Gr} einführen und Gleichung (4.35) als normierte Gleichung

$$\left(\frac{R}{R_{\text{Gr}}} \right) \frac{1}{2\pi f_{\text{Gr}}} \frac{d u_{\text{Fi}}}{d t} + u_{\text{Fi}} = u(t)_{(f=f_{\text{Gr}})} \quad (4.36)$$

darstellen. Damit kann der Einfluss des Widerstands R bei einer gegebenen Frequenz auf den Spannungsverlauf $u_{\text{Fi}}(t)$ simuliert werden. Die Normierung auf den Grenzwiderstand R_{Gr} mit

$$r_{\text{R}} = \frac{R}{R_{\text{Gr}}} \quad (4.37)$$

erlaubt eine frequenzunabhängige Aussage über die sich ergebende Spannungsamplitude über der Filterkapazität C_{Fi} .

Der Vergleich der maximalen Amplituden im eingeschwungenen Zustand $u_{\text{max}}/u_{\text{Fi max}}$ ergibt den Verlauf nach Abbildung 4.6. Bei $r_{\text{R}} = 1$ sieht man den direkten Einfluss

des Anregungssignals auf die Amplitude. Beim reinen Sinussignal beträgt das relevante Amplitudenverhältnis $1/\sqrt{2}$ und entspricht der analytischen Lösung. Erwartungsgemäß ist dieses Verhältnis für relevante Verläufe kleiner, da oberwellige Anteile mit dem Vielfachen der Anregungsfrequenz eine größere Dämpfung erfahren. Zudem wirken sich Änderungen des normierten Widerstands $R/R_{R_{Gr}}$ unterschiedlich auf das Übertragungsverhältnis aus. Bei Anregung mit bisinusoidalen Signalen werden bei gleichen Widerständen geringere Amplituden als bei der Anregung mit clipped sinusoidalen Signalen erhalten.

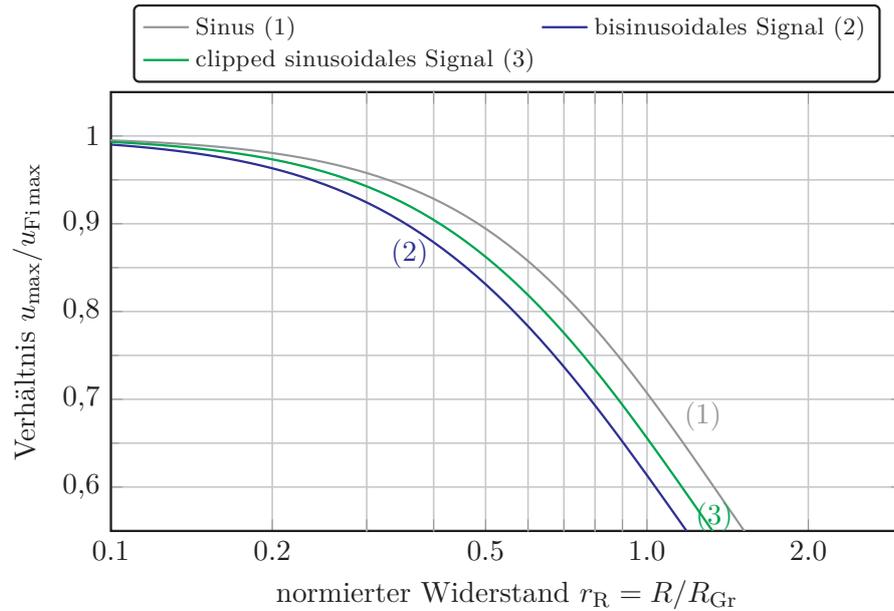


Abbildung 4.6: Einfluss des Widerstands und des Signalverlaufs auf das Übertragungsverhalten eines R - C -Glieds. Verglichen werden relevante Verläufe für einen Differenzionenmobilitätsspektrometer-Filter mit einem rein sinusförmigen-Signal.

Die Abschätzung der zu erwartenden Ströme ist vor allem für die Auslegung der Elektronik und der Chip-Zuleitungen von Bedeutung. Im Allgemeinen gilt für die auftretenden Verschiebungsströme nach Abbildung 4.5 der Ansatz

$$i(t) = C \frac{d u_{Fi}}{d t} . \quad (4.38)$$

Der aus dem zeitlichen Verlauf zu bildende Effektivwert des Stroms I_{eff} nach

$$I_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} i(t)^2 dt} \quad (4.39)$$

dient als Vergleichswert und entspricht nach *Lunze* [137] der Leistung, die ein vergleichbarer OHMScher Verbraucher bei diesem Gleichstrom umsetzt.

Der vereinfachte Ansatz nach

$$I \approx C \frac{\Delta u_{Fi}}{\Delta t} \quad (4.40)$$

bestimmt die Größenordnung der zu erwartenden Stromamplitude. Für ein Anregungssignal vom Typ clipped sinusoidal nach Tabelle 3.2 lässt sich für den Spannungshub

$$\Delta u_{\text{Fi}} = U_{\text{max}} \left(1 + \frac{1}{h}\right) \quad (4.41)$$

und die relevante Zeitspanne

$$\Delta t \approx \frac{t_{\text{sin}}}{2} = \frac{\pi}{4(h+1)f} \quad (4.42)$$

annähern. Eine erste analytische Stromabschätzung ergibt sich demnach zu

$$I \approx C \frac{U_{\text{max}} \left(1 + \frac{1}{h}\right) 4(h+1)f}{\pi}. \quad (4.43)$$

4.1.5 Auslegung eines miniaturisierten Ionenfilters

In den vorangegangenen Unterabschnitten wurden jeweils einzelne Aspekte bei der Simulation und Auslegung eines Ionenfilters für ein Differenzionenmobilitätsspektrometer betrachtet. Im Folgenden wird eine Übersicht erarbeitet, in der alle genannten Teilaspekte zusammengefasst sind. In Abhängigkeit der beiden Parameter Elektrodenabstand d_{El} und gewünschter Amplitude der Feldstärke E_{max} sollen die Auswirkungen auf die benötigte Frequenz f , Filterlänge L_{Fi} , die maximale Spannung U_{max} , die elektrische Filterkapazität C_{Fi} , den zu erwartenden Strom I sowie als Randbedingungen für die technologische Umsetzung den maximalen Widerstand R_{max} untersucht werden, damit die geforderten Spannungen erreicht werden können.

Frequenz f : Die Frequenz beeinflusst die Periodendauer und damit die Größe der Bewegungsamplitude y_{max} bei der Ionenbewegung. Sinnvollerweise muss dieser Wert kleiner als der Elektrodenabstand sein. Mit geringerem Elektrodenabstand muss die Frequenz vergrößert werden. Der Wert für die maximale Auslenkung pro Periode berechnet sich zu

$$y_{\text{max}} = \frac{E_{\text{max}} \tau K_{\text{max}}}{f}. \quad (4.44)$$

Zur Abschätzung der Frequenz wird ein Sicherheitsfaktor S_f eingeführt, der die maximale Auslenkung eines Ions pro Periode und den Elektrodenabstand durch

$$y_{\text{max}} = \frac{d_{\text{El}}}{S_f} \quad (4.45)$$

ins Verhältnis setzt. Die maximale Ionenmobilität K_{max} bezieht sich auf das zu untersuchende Gas und dessen Zusammensetzung. Im Allgemeinen wird mit $K_{\text{max}} = 3,0 \text{ cm}^2/(\text{V s})$ ein praktisch sinnvoller Bereich mit relevanten Ionen abgedeckt. Rein geometrisch gibt dieser Sicherheitsfaktor an, um welchen Betrag der effektiv zur Verfügung stehende Bereich zwischen den Elektroden reduziert wird, da im Randbereich durch die eingesetzte

Wechselspannung alle Ionen mit den Elektroden kollidieren. Je größer dieser Faktor gewählt wird, desto geringer sind diese Randeffekte. Allerdings geht damit eine Vergrößerung der Frequenz einher.

Filterlänge L_{Fi} : Die Länge des Ionenfilters wirkt sich auf die Selektivität des Filters aus. Je länger dieser ist, desto mehr Feldzyklen n_f erfahren die Ionen und desto besser können sie voneinander separiert werden. Diffusionseffekte verhindern allerdings beliebig große Filterlängen. Der Einfluss der Diffusion wurde bereits in Unterabschnitt 4.1.3 ausgeführt und gezeigt, dass die analytische Beschreibung bei großen Feldern im Rahmen dieser Arbeit nicht sinnvoll erscheint. Es soll sich daher an bereits in der Literatur umgesetzte Werte zu Feldzyklen in der Größenordnung von 500 bis 2000 orientiert werden. Anhand dieser Vorgehensweise ergibt sich folgende Berechnungsvorschrift:

$$n_f = \frac{L_{Fi} f}{\bar{v}}. \quad (4.46)$$

Maximale elektrische Spannung U_{\max} : Dieser Wert ergibt sich aus der geforderten maximalen elektrischen Feldstärke und dem Elektrodenabstand zu

$$U_{\max} = E_{\max} d_{El}. \quad (4.47)$$

Diese Spannung muss unterhalb der elektrischen Durchbruchspannung der Elektrodenanordnung liegen. Als Abschätzung kann dafür die Gleichung (4.22) genutzt werden. In Verbindung mit dem noch zu entwickelnden Technologiekonzept zur Umsetzung des integrierten Ionenfilters sollte dieser Aspekt mit den eingesetzten Isolationsschichten genauer geprüft werden. Erfahrungsgemäß liegen die Schwachstellen in der jeweils gewählten Umsetzung, sodass die Spannungen, wie sie sich theoretisch aus der PASCHEN-Kurve nach Gleichung (4.22) ergeben, nicht erreicht werden.

Auf Basis anderer Bauelementkonzepte, die am Fraunhofer-Institut für Photonische Mikrosysteme bereits umgesetzt sind, lassen sich für $1 \mu\text{m}$ Isolationsoxid und inhomogene Feldverteilungen maximale Spannungen von 200 V als Orientierungswert ableiten. Diese Annahme muss bei der Bauelementauslegung anhand der genauen Geometrien und eingesetzten Isolationsschichten geprüft werden.

Kapazität der Filterelektroden C_{Fi} : Die Kapazität der Elektrodenanordnung ergibt sich aus den geometrischen Parametern Filterlänge L_{Fi} , Filterquerschnitt A_{\bullet} und Elektrodenabstand d_{El} des Ionenfilters zu

$$C_{Fi} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{L_{Fi} A_{\bullet}}{d_{El}^2}. \quad (4.48)$$

Stromabschätzung I und maximaler Widerstand R_{\max} : Die Berechnung aus der Kapazität der Filteranordnung und dem gewählten Spannungsverlauf nach Unterabschnitt 4.1.4 ergibt eine Abschätzung des zu erwartenden Stroms und maximalen

Widerstands aus Kontaktübergängen und Zuleitungen. Diese Werte gelten als erste Orientierung für die technologische Umsetzung.

Für die Auslegung des Widerstands wird der Parameter r_R eingeführt und setzt den Widerstand R_{Gr} bei der Grenzfrequenz f_{Gr} und den maximal zulässigen Widerstand R_{max} aus Zuleitungen etc. ins Verhältnis

$$R_{max} = r_R R_{Gr} = \frac{r_R}{2\pi f_{Gr} C_{Fi}}. \quad (4.49)$$

Die Wahl des normierten Widerstands r_R kann anhand von Abbildung 4.6 erfolgen.

Tabelle 4.2 fasst beispielhaft die Ergebnisse für verschiedene Elektrodenabstände und Feldstärken zusammen. Diese Übersicht eignet sich für eine Abschätzung der Einflüsse auf die Auslegung eines Ionenfilters für ein Differenzionenmobilitätsspektrometer und kann darüber hinaus als Auswahl für einen Arbeitspunkt und damit eine Filtergeometrie dienen.

Es zeigt sich, dass mit kleineren Elektrodenabständen die zur Erzeugung der geforderten Feldstärke benötigten elektrischen Spannungen abnehmen. Allerdings nehmen damit die benötigten Frequenzen und die aus den größeren Kapazitäten resultierenden Verschiebungsströme enorm zu. Dies stellt trotz der geringeren Spannungen hohe Anforderungen an die Schaltungstechnik zur Erzeugung der Filtersignale.

Der zu wählende Arbeitspunkt für die nachfolgende Auslegung des Ionenfilters stellt letztendlich ein Kompromiss aus diesen Faktoren dar.

4.2 Modellbildung und Auslegung des Ionendetektors

Die Auslegung des Ionendetektors basiert auf den bereits eingeführten Grundlagen zur Ionenbewegung in elektrischen Feldern. Gegenüber dem Ionenfilter kommen in der Literatur, z. B. in *Miller et al.* [107], bei dieser Teilkomponente relativ geringe elektrische Feldstärken mit bis zu 5 kV/cm zum Einsatz. Die nachfolgenden Beziehungen beruhen daher auf einer konstanten Ionenmobilität K der Ionen und den Parametern nach Abbildung 4.7.

Unter diesen Randbedingungen ergeben sich für die Ionen folgende Bewegungsgleichungen:

$$y(t) = K E_{Det} t + y_0 \quad (4.50)$$

$$x(t) = v_x t. \quad (4.51)$$

Die Detektorlänge L_{Det} muss bei der Auslegung so gewählt werden, dass alle Ionen innerhalb des Bereichs auf die Elektroden treffen. Dazu muss der Auftreffpunkt der Ionen auf die Elektrode x_{Det} innerhalb der Detektorlänge L_{Det} liegen. Daraus ergibt sich eine Abschätzung für die Detektorlänge zu

$$L_{Det} = \frac{d_{El} \bar{v}_x}{K_{min} E_{Det}} = \frac{d_{El}^2 \bar{v}_x}{K_{min} U_{Det}}, \quad (4.52)$$

Tabelle 4.2: Übersichtstabelle zur Dimensionierung eines Ionenfilters für ein Differenzionenmobilitätsspektrometer in Abhängigkeit des Elektrodenabstands d_{EI} und der maximalen elektrischen Feldstärke E_{max} . Angegeben sind die benötigte Frequenz f , die sich ergebende Länge des Ionenfilters L_{FI} , die Spannung zur Erzeugung der elektr. Feldstärke U_{max} , die Kapazität C_{FI} der Filteranordnung, der maximale Widerstand R_{max} sowie der Effektivwert des Stromsignals, der sich in Kombination mit einem Widerstand mit $0,1 R_{max}$ und bei Anregung mit einem clipped sinusoidalen Signal ergibt. Die Anordnung der Ergebnisse erfolgt gemäß des angegebenen Schlüssels. Zusätzlich ist der in dieser Arbeit gewählte Arbeitspunkt mit hervorgehoben. Folgende Parameter liegen der Berechnung zugrunde: $n_f = 1200$ Feldwechsel, Ionenmobilität $K_{max} = 3,0 \text{ cm}^2/(\text{V s})$, Tastverhältnis $\tau = 0,35$, mittlere Geschwindigkeit $\bar{v}_x = 15 \text{ m/s}$, Filterquerschnitt $A_{\bullet} = 2,5 \text{ mm}^2$, Faktor zur Auslegung der Frequenz $S_f = 2,5$ und $r_R = 0,1$.

d_{EI} µm	max. Feldstärke E_{max}		30 kV cm ⁻¹		35 kV cm ⁻¹		40 kV cm ⁻¹	
	max. Feldstärke E_{max}	µm						
10	66 MHz	275 µm	79 MHz	230 µm	92 MHz	200 µm	105 MHz	170 µm
	61 pF	4 Ω	50 pF	4 Ω	43 pF	4 Ω	38 pF	4 Ω
20	33 MHz	550 µm	40 MHz	460 µm	46 MHz	390 µm	53 MHz	340 µm
	30 pF	160 Ω	25 pF	16 Ω	22 pF	16 Ω	20 pF	16 Ω
30	22 MHz	820 µm	26 MHz	680 µm	31 MHz	590 µm	35 MHz	510 µm
	20 pF	360 Ω	17 pF	36 Ω	15 pF	36 Ω	13 pF	36 Ω
50	13 MHz	1370 µm	16 MHz	1440 µm	18 MHz	980 µm	21 MHz	860 µm
	12 pF	100 Ω	10 pF	1,0 kΩ	8,7 pF	100 Ω	7,6 pF	100 Ω
70	9,4 MHz	1900 µm	11 MHz	1600 µm	13 MHz	1400 µm	15 MHz	1200 µm
	8,6 pF	200 Ω	7,2 pF	200 Ω	6,2 pF	200 Ω	5,4 pF	200 Ω
100	6,6 MHz	2740 µm	7,9 MHz	2290 µm	9,2 MHz	1960 µm	11 MHz	1720 µm
	6,1 pF	400 Ω	5,1 pF	400 Ω	4,3 pF	400 Ω	3,8 pF	400 Ω
300	2,2 MHz	8230 µm	2,6 MHz	6860 µm	3,1 MHz	5880 µm	3,5 MHz	5140 µm
	2,0 pF	3,6 kΩ	1,7 pF	3,6 kΩ	1,4 pF	3,6 kΩ	1,3 pF	3,6 kΩ
500	1,3 MHz	13,8 mm	1,6 MHz	11,4 mm	1,8 MHz	10 mm	2,1 MHz	8,6 mm
	1,2 pF	10 kΩ	1,0 pF	10 kΩ	0,9 pF	10 kΩ	0,8 pF	10 kΩ

Schlüssel: Frequenz Filterlänge max. Spannung
 Filterkapazität max. Gesamtwiderstand Effektivwert des Stromsignals

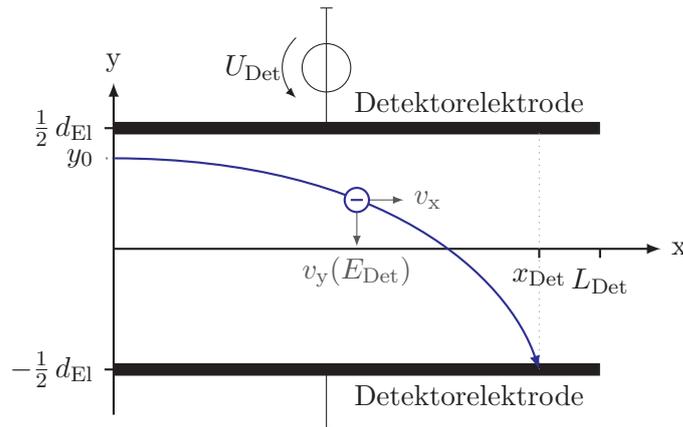


Abbildung 4.7: Definition von Geometrieparametern für die Beschreibung der Ionenbewegung innerhalb des Detektors.

mit dem Elektrodenabstand d_{El} , der mittleren Geschwindigkeit der Ionen in x-Richtung \bar{v}_x , dem Ion mit der kleinsten Ionenmobilität K_{min} im nachzuweisenden Ionengemisch und der elektrischen Feldstärke E_{Det} bzw. der angelegten Spannung U_{Det} zwischen den Detektorelektroden.

Bezüglich der Wahl der minimalen Ionenmobilität zeigen *Eiceman und Karpas* [15], dass mit $K_{\text{min}} \approx 0,1 \text{ cm}^2/(\text{V s})$ ein relevanter Bereich für die Auslegung abgedeckt wird. Eine einfache Abschätzung für die Mindestlänge des Detektors ergibt sich bei einer Detektorfeldstärke von 5 kV/cm und mittleren Ionengeschwindigkeit von 15 m/s zu

$$L_{\text{Det}} \gtrsim 3 d_{\text{El}}. \quad (4.53)$$

4.3 Ableitung eines relevanten Parameterraums

Die Ergebnisse der konzeptionellen Vorarbeiten zur Modellierung und Vorauslegung der Ionenfilter- und Detektorgeometrie sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst und zeigen die Abhängigkeit zwischen den Parametern auf. Unter Einhaltung von Randbedingungen wie maximaler elektrischer Spannungen von 200 V und sinnvoller Frequenzen im Bereich der bestehenden Umsetzungen von maximal 28 MHz , leitet sich ein relevanter Parameterraum ab, der durch

- Elektrodenabstand d_{El} : $(30 \dots 70) \mu\text{m}$
- max. Feldstärke E_{max} : $(25 \dots 35) \text{ kV/cm}^2$

begrenzt und in Abbildung 4.8 dargestellt ist.

Innerhalb dieses Parameterraums ist sichergestellt, dass die elektrischen Spannungen, Frequenzen und Ströme in sinnvollen Größenordnungen bleiben. Hinsichtlich der Frequenzen und damit verbundenen Verschiebungsströme müssen diese durch eine Elektronik

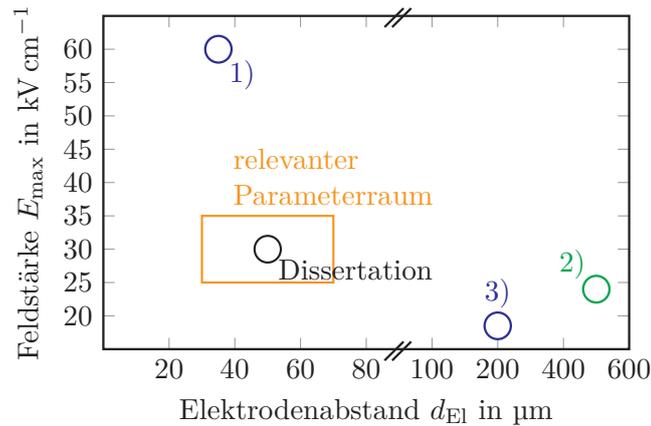


Abbildung 4.8: Gegenüberstellung der Arbeitspunkte vorhandener Realisierungen von Ionenfiltern basierend auf der Differenzionenmobilitätsspektrometrie mit dem empfohlenen Parameterraum und gewählten Arbeitspunkt der vorliegenden Arbeit. Die Angaben können den folgenden Quellen entnommen werden: 1) OWLSTONE-Design: [108, 109], 2) DRAPER-Design: [107, 128], 3) *Tang et al.*: [67].

zur Erzeugung des Filtersignals generiert werden. Mit diesem Hintergrund sind sie damit möglichst gering zu halten. Zudem muss die Spannungsfestigkeit durch die folgende technologische Umsetzung gesichert sein. Dieser Aspekt ist bei der noch durchzuführenden Bauelementauslegung und dem abzuleitenden Technologiekonzept zu prüfen.

Der empfohlene Arbeitspunkt mit einem Elektrodenabstand von $50 \mu\text{m}$ und einer maximalen Feldstärke von 30 kV/cm wurde derart gewählt, dass die Funktion des Ionenfilters gesichert ist und genügend Reserven zur Einhaltung der Randbedingungen gegeben sind. Im direkten Vergleich zu bestehenden Umsetzungen nach Tabelle 4.3 und Abbildung 4.8 reiht sich diese Arbeit zwischen diesen Lösungen ein. Trotz großer Feldstärken von über 30 kV/cm sind die notwendigen Frequenzen und die zu erwartenden Ströme nicht so groß wie beim Arbeitspunkt des OWLSTONE-Designs.

Mögliche spätere Anpassungen des Filters, z. B. an spezielle Stoffsysteme, können mit dem gewählten Arbeitspunkt flexibel durchgeführt werden. Die Breite an Einflussmöglichkeiten bieten bei der Parameterwahl genügend große Freiräume, ohne dass technologische Änderungen im Filterkonzept erforderlich sind.

Tabelle 4.3: Geometrische, elektrische und weitere Parameter bestehender Umsetzungen von Differenzionenmobilitätspektrometern aus der Literatur im Vergleich zur vorliegenden Arbeit. Diese Werte können zur Orientierung für signifikante Größen eines neuen Bauelementkonzepts verwendet werden.

Parameter	CHARLES DRAPER Lab. [107, 128]	OWLSTONE [108, 109]	vorliegende Arbeit
Geometrie			
Elektrodenabstand d_{El}	500 μm	35 μm	50 μm
Filterlänge L_{Fi}	15 mm	300 μm	1440 μm
Filterquerschnitt A_{\bullet}	$\approx 2,5 \text{ mm}^2$	4 mm^2	2,5 mm^2
Filter- anregung			
max. Spannung	1200 V	214 V	150 V
max. Feldstärke	24 kV/cm	61 kV/cm	30 kV/cm
Frequenz	2 MHz	28 MHz	16 MHz
Kompensationsspannung	$\pm 30 \text{ V}$	$\pm 11 \text{ V}$	
Kompensationsfeld	$\pm 0,6 \text{ kV/cm}$	$\pm 3 \text{ kV/cm}$	
Sonstiges			
Flussrate	(2...3) l/s	(2...3) l/s	(2...3) l/s
Ionenquelle	VUV; ^{63}Ni	^{63}Ni	VUV
Aufenthaltszeit eines Ions im Filter	(500 ... 800) μs	(24 ... 36) μs	

5 Voruntersuchungen und Empfehlungen zur technologischen Umsetzung

In diesem Kapitel werden Varianten zur technologischen Umsetzung des gewählten Filter- und Detektorkonzepts untersucht. Dazu werden mögliche Bauelementkonzepte abgeleitet und bewertet. Für das aussichtsreichste Konzept werden die technologischen Herausforderungen festgehalten, mögliche Realisierungskonzepte gegenübergestellt sowie durch sinnvolle technologische Vorversuche ergänzt. Letztendlich soll aus den Vorversuchen eine Vorzugsvariante des Bauelementkonzepts abgeleitet werden, die in den nachfolgenden Kapiteln dimensioniert und zur Herstellung erster Demonstratoren technologisch umgesetzt wird. Für die Vorabbewertung bezüglich sinnvoller geometrischer und elektrischer Randbedingungen der technologischen Realisierbarkeit dienen die konzeptionellen Vorarbeiten zur Auslegung des Ionenfilters und Detektors aus Kapitel 4. Als Vergleichswerte zu bereits bestehenden miniaturisierten Umsetzungen des gleichen Filterprinzips orientieren sich die eigenen Arbeiten an den Angaben aus Tabelle 4.3.

5.1 Herleitung des Bauelementkonzepts

Für die Bewertung möglicher Konzepte zur Integration des gewählten Ionenfilter- und Detektoransatzes in ein miniaturisiertes Bauelement dienen die in Abschnitt 3.6 bereits eingeführten Umsetzungen als Orientierung. Es werden in dieser Arbeit drei neuartige Konzepte vorgestellt, die das angestrebte Filter- und Detektorkonzept umsetzen und eine Erweiterung des bisherigen Stands der Technik nach Tabelle 4.3 darstellen.

Die abschließende Bewertung vergleicht die drei neuen Bauelementkonzepte hinsichtlich Miniaturisierbarkeit, Kompatibilität zur potentiellen Herstellung mit vorhandenen Mikrotechnologien und dem Mehrwert gegenüber dem bisherigen Stand der Technik.

5.1.1 Konzept 1 – Planar-Aufbau

Eine naheliegende Realisierung der Differenzionenmobilitätsspektrometrie ist der Einsatz von einem Elektrodenpaar, welches sich parallel gegenüberliegt und einen großen Filterkanal bildet. Dieser Ansatz orientiert sich am DRAPER-Design und wurde bereits in diversen Veröffentlichungen [105–107] publiziert. In der Umsetzung nach Abbildung 3.11 (a) werden auf Pyrex-Wafern die Filter- und Detektor-Elektroden abgeschieden. Ein Abstandshalter verbindet zwei vereinzelt Chiphälften miteinander und stellt den Elektrodenabstand d_{EJ} von 500 μm ein. Diese Dimensionierung verhindert allerdings den Einsatz von größeren Feldstärken über 30 kV/cm, da dafür Spannungsamplituden von mehreren Kilovolt benötigt werden. In *Shvartsburg et al.* [109, 111] wird dieser Feldstärkebereich jedoch als

vielversprechende Lösung zum Erreichen größerer Selektivitäten eingestuft. Bei dem in *Miller at el.* [105–107] umgesetzten Elektrodenabstand von $500\ \mu\text{m}$ werden Spannungen von $1250\ \text{V}$ genutzt, um eine Feldstärke von $25\ \text{kV/cm}$ zu erreichen. Des Weiteren nähert man sich der Grenze, ab der mit elektrischen Durchschlägen zu rechnen ist.

Eine Reduzierung des Elektrodenabstands kann prinzipiell durch Abdünnen der Abstandshalter oder durch die Integration von Gruben in ein Grundsubstrat realisiert werden. Allerdings geht damit eine deutliche Zunahme der Filterbreite einher. Bei konstanter Filterquerschnittsfläche A_{\bullet} ergibt sich die geforderte Filterbreite b_{Fi} zu

$$b_{\text{Fi}} = \frac{A_{\bullet}}{d_{\text{El}}}. \quad (5.1)$$

Die Abbildung 5.1 zeigt den schematischen Aufbau der beschriebenen Umsetzung und die geforderte Filterbreite, wie sie sich nach Gleichung (5.1) ergibt. Für einen Elektrodenabstand von $50\ \mu\text{m}$ bedarf es z. B. einer Filterbreite von $50\ \text{mm}$, um einen vergleichbaren Filterquerschnitt von $2,5\ \text{mm}^2$ zu erhalten.

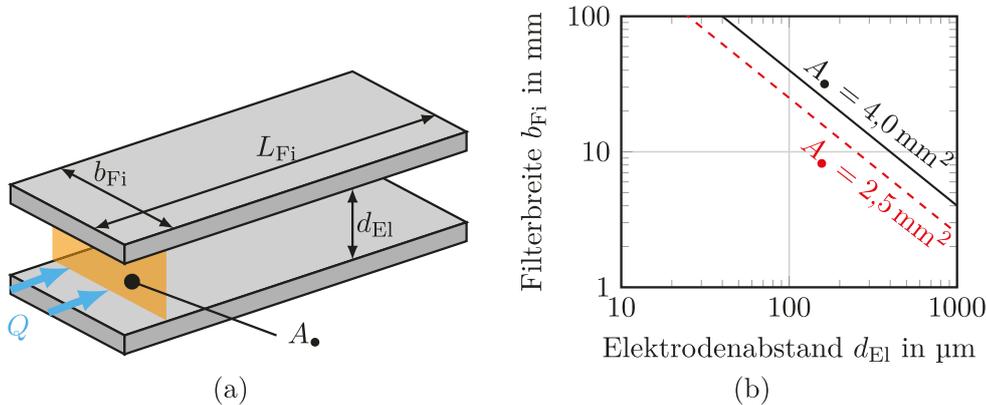


Abbildung 5.1: Darstellung der planaren Filteranordnung für die Umsetzung eines miniaturisierten Differenzionsmobilitätsspektrometers. (a) zeigt den schematischen Aufbau mit den geometrischen Parametern Elektrodenabstand d_{El} , Filterbreite b_{Fi} , Filterlänge L_{Fi} , Filterquerschnitt A_{\bullet} und eingeleiteter Volumenstrom des Probengases Q mit den ionisierten Analytmolekülen, (b) zeigt die Abhängigkeit zwischen Elektrodenabstand und der benötigten Filterbreite bei gegebenem Filterquerschnitt.

Demgegenüber steht die verhältnismäßig einfache Fertigung der Wafer mit den zu realisierenden Elektrodenstrukturen. Im Vergleichsdesign nach Abbildung 3.11 (a) sind die vereinzelt Substrate vor dem Bonden gegeneinander gedreht, wodurch die nach außen geführten Bondpads erreichbar sind. Um diesen Prozess auf Waferebene zu transferieren, müssten Durchkontaktierungen in das Konzept integriert werden. Abbildung 5.2 zeigt dafür denkbare Varianten auf. Bei Zugriff auf diese sind allerdings mögliche patentrechtliche Restriktionen zu prüfen, die für diese Art der Elektrodenumsetzung in einer ähnlichen Art und Weise, z. B. in den Patenten [125, 126], geschützt sind. Die Realisierung eines solchen planaren Aufbaus ist daher sehr begrenzt möglich und verhindert potentielle zukünftige Erweiterungen. Um die Herstellung effektiv zu gestalten, sind

gleich aufgebaute Waferhälften mit identischem Herstellungsablauf anzustreben. Dadurch müssen allerdings die gegenüberliegenden Seiten der hergestellten Chips elektrisch mit der Elektronik verbunden werden, was potentiell einen vergrößerten Aufwand bei der späteren Aufbau- und Verbindungstechnik (AVT) mit sich bringen kann.

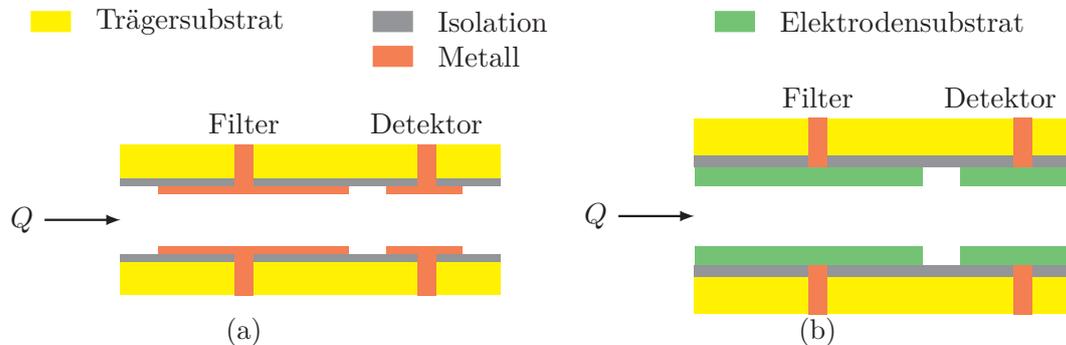


Abbildung 5.2: Möglichkeit zur Realisierung eines Filters basierend auf der Differenzienmobilitätsspektrometrie und eines Ionendetektors mit planarem Aufbau als Erweiterung des DRAPER-Ansatzes nach *Miller et al.* [107, 128]. Bei Variante (a) bestehen die Elektroden aus einer Metallisierung und in (b) werden Isolationstrenche zur Realisierung unterschiedlicher Potentiale innerhalb eines Substrats eingesetzt. Q ist der eingeleitete Volumenstrom des Probengases mit den ionisierten Analytmolekülen.

5.1.2 Konzept 2 – Sandwich-Struktur

Dieses Konzept zeichnet sich durch eine parallele Anordnung mehrerer Filterkanäle aus. Damit kann der geforderte Filterquerschnitt A_{\bullet} auf mehrere Kanäle verteilt werden. Besonders bei kleinen Elektrodenabständen im Bereich einiger $10\ \mu\text{m}$ erlaubt diese Anordnung kompakte Bauelementabmessungen. Der Gesamtaufbau wiederum besteht aus einem Stapel verschiedener Funktionsebenen. Abbildung 5.3 zeigt eine mögliche Realisierungsvariante. In der Filterebene liegen die eigentlichen Kanäle, durch die die ionisierten Moleküle parallel zur Oberfläche zwischen den Elektroden wandern. Die Unterteilung von Filter- und Detektorelektroden kann z. B. durch senkrecht verlaufende Isolationsgräben erfolgen. Im Kontaktbereich liegen die Zuleitungen zu den einzelnen Elektroden. Die Isolationsebene trennt die Elektroden elektrisch voneinander und ist nur punktuell geöffnet, um die Kontaktierung zur Kontaktebene herzustellen. Um ungewollte Diffusion zu vermeiden, dichtet ein Deckelsubstrat die Ionenkanäle zur Außenwelt ab.

Dieses Konzept der oberflächennahen Elektrodenanordnung ist sehr variabel und ermöglicht zudem eine Integration zusätzlicher Komponenten wie eventueller Vorfilter. Dieser Konzeptansatz wäre daher über die Zielstellung dieser Arbeit hinaus ausbaufähig.

Eine noch zu untersuchende Fragestellung ist die konkrete Realisierung der elektrischen Kontaktierung der gebildeten Elektrodenstrukturen in der Filterebene. Diese kann wie bereits dargestellt durch das Trägersubstrat in der Kontaktebene oder alternativ durch den Deckelwafer umgesetzt werden.

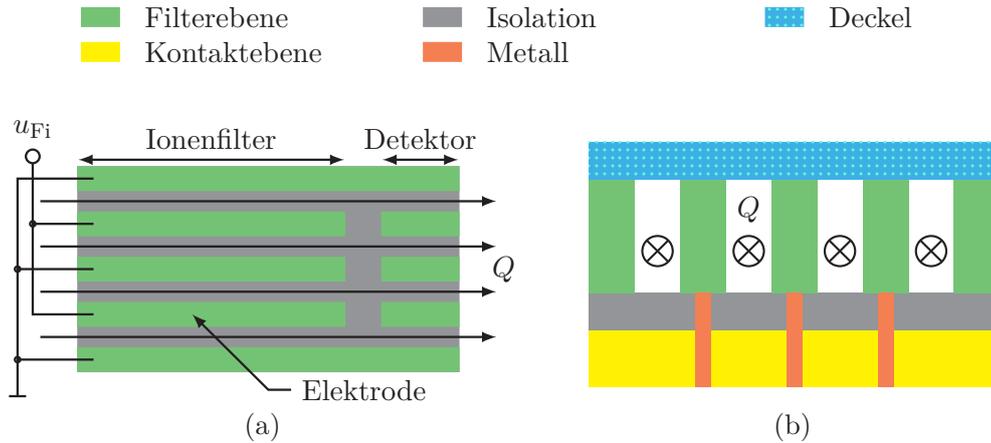


Abbildung 5.3: Möglichkeit zur Realisierung eines Filters basierend auf der Differenzionenmobilitätsspektrometrie und eines Ionendetektors mit einer Sandwich-Struktur. Teilabbildung (a) zeigt den Blick von oben in die Kanalstrukturen ohne den Deckel mit den Elektroden für den Ionenfilter und Detektor und (b) einen Querschnitt zur Darstellung der möglichen Elektrodenkontaktierung über die Rückseite. Q ist der eingeleitete Volumenstrom des Probengases mit den ionisierten Analytmolekülen und u_{Fi} das an den Filter angelegte Signal.

5.1.3 Konzept 3 – Erweiterte Tiefenstruktur

Eine weitere Möglichkeit eines Filters für ein Differenzionenmobilitätsspektrometer orientiert sich an dem OWLSTONE-Design [109, 111] nach Abbildung 3.11 (b). In dieser Umsetzung werden die Ionen durch ein zusätzliches elektrisches Feld senkrecht zur Oberfläche durch die komplette Substratdicke geführt. Der Detektor wird in einer zusätzlichen Ebene unabhängig vom Filter realisiert. Dieser Aufbau hat den Vorteil, dass sehr schmale Kanäle mäanderförmig auf der Substratoberfläche geführt werden und durch diese Faltung die Abmessung des Bauelements trotzdem gering gehalten wird. Als Nachteil erachtet sich eine gewisse Unflexibilität gegenüber einer einfachen Änderung der geometrischen Filterparameter. So wird über die Substratdicke die Filterlänge bereits vorgegeben, was vor allem für erste Versuche und sinnvolle Parametervariationen an einen hohen technologischen Aufwand gekoppelt ist. Darüber hinaus würde die Integration z. B. eines zusätzlichen Vorfilters den technologischen Herstellungsaufwand deutlich vergrößern. Inwiefern die zu den Seiten hin offenen Kanäle das Ergebnis bezüglich Diffusion etc. beeinflussen, ist in den Veröffentlichungen nicht erwähnt.

Die Abbildung 5.4 zeigt ein eigenes Konzept auf, das eine Erweiterung des bestehenden OWLSTONE-Designs darstellt. Die mäanderförmige Anordnung der Ionenkanäle bleibt erhalten. Die Kanäle sind dennoch nach außen hin isoliert, sodass die mögliche Problematik der erwähnten Diffusion behoben ist. Die Detektorelektroden schließen sich direkt an die Filterstrukturen an und sind durch eine Isolation von den Filterelektroden entkoppelt. Damit kann die Herstellung von Filter und Detektor in einer Technologie und prinzipiell in einem Substrat erfolgen. Dennoch kann damit der Nachteil des starren Konzepts

bezüglich z. B. Wahl der Filterlänge oder der Integration von denkbaren Vorfiltern für eine mögliche Gaskonditionierung nicht umgangen werden.

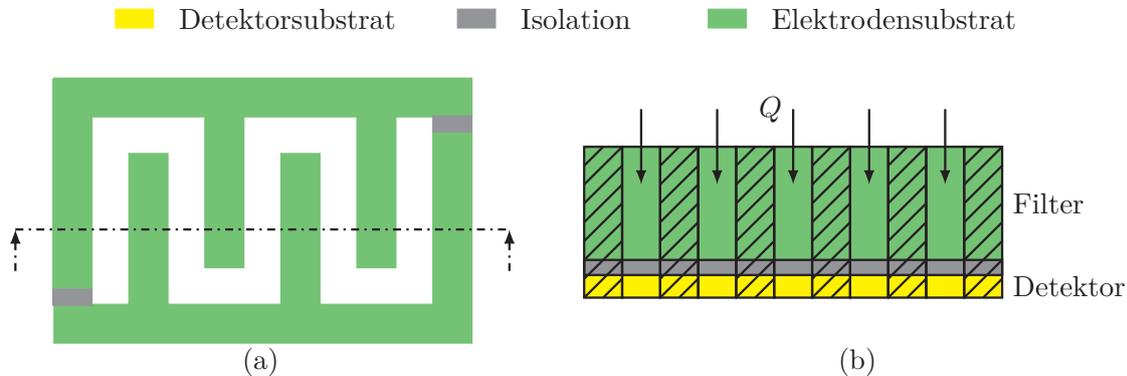


Abbildung 5.4: Möglichkeit zur Realisierung eines Filters basierend auf der Differenzienmobilitätsspektrometrie und eines Ionendetektors mit einer Tiefenstruktur als Erweiterung des OWLSTONE-Designs nach *Wilks et al.* [108] und *Shvartsburg et al.* [109]. (a) zeigt den Blick von oben in die Elektrodenstruktur und (b) eine Schnittansicht mit dem Detektor, der durch eine Isolation vom Filter getrennt ist. Q ist der eingeleitete Volumenstrom des Probgases mit den ionisierten Analytmolekülen.

5.1.4 Ableitung des umzusetzenden Bauelementkonzepts

Die vorgestellten Konzepte zur Realisierung eines miniaturisierten Differenzienmobilitätsspektrometers zeigen Unterschiede bezüglich einer sinnvollen Miniaturisierung unter Beibehaltung kompakter Bauelementabmessungen sowie der Flexibilität für zukünftige Erweiterungen auf.

Im direkten Vergleich der drei vorgestellten Möglichkeiten für ein Bauelement zeigt sich das Konzept basierend auf der Sandwich-Struktur als bevorzugte Variante zur Umsetzung eines Ionenfilters und Detektors für ein miniaturisiertes Differenzienmobilitätsspektrometer. Des Weiteren besitzt dieses Konzept den Vorzug flexibler Parameteranpassungen, ohne Änderungen des Technologiekonzepts durchführen zu müssen. Vorstellbar sind in diesem Zusammenhang an das konkrete Anwendungsszenario angepasste Bauelementparameter, die für den selektiven Nachweis eines Stoffgemisches optimiert sind. Darüber hinaus ermöglicht der angestrebte planare Aufbau die einfache Integration zusätzlicher Filterelemente, um z. B. die Selektivität durch ergänzende Methoden zu vergrößern oder eine Gaskonditionierung vorzunehmen.

Die technologische Umsetzung dieser Variante geht über die reine oberflächennahe Bearbeitung von Silizium hinaus. Um relevante Tiefen der Kanäle zu erhalten, müssen Herstellungsprozesse eingesetzt werden, die Silizium bis hin zu Tiefen von einigen $100\ \mu\text{m}$ bearbeiten und hohe Aspektverhältnisse gewährleisten.

Zur Herstellung der Sandwich-Struktur erleichtern vorgefertigte und kommerziell erhältliche BSOI-Wafer den Herstellungsaufwand enorm. Diese speziellen Wafer bestehen

aus zwei Siliziumsubstraten, die durch eine vergrabene Siliziumdioxidschicht (BOX) elektrisch voneinander isoliert sind. Die Abbildung 5.5 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines BSOI-Wafers. In Anbetracht der einzelnen Schichtdicken sowie der Auswahl an Siliziumeigenschaften, wie der Grunddotierung, sind diese Wafer sehr variabel erhältlich.



Abbildung 5.5: Vereinfachter Herstellungsprozess und Prinzipaufbau eines BSOI-Wafers. Durch das Verbinden von zwei Wafern und die Möglichkeit Waferschichten nach dem Waferbonden abzdünnen, sind BSOI-Wafer sehr flexibel herstellbar und weisen eine vergrabene Oxidschicht (BOX) auf. Diese kann in der weiteren Prozessfolge beispielsweise als selektiver Ätzstopp und als elektrische Isolationsschicht genutzt werden.

Aus der Kombination des Bauelementkonzepts basierend auf der Sandwich-Struktur nach Abbildung 5.3 und der Verwendung von BSOI-Wafern kann die Filter- und Kontaktebene durch jeweils eine Siliziumschicht abgebildet werden. Die vergrabene Oxidschicht hingegen stellt die elektrische Isolation zwischen den Elektroden sicher und kann darüber hinaus als Stoppschicht für die Strukturierung der Elektroden in dem zu erarbeitenden Technologieprozess dienen. Ein zusätzliches Deckelsubstrat verkapselt die Ionenkanäle und isoliert diese gegen die Umgebung.

Bevor allerdings eine Empfehlung für den Herstellungsprozess unter Zuweisung einer geeigneten Technologie erfolgen kann, empfiehlt es sich den Gesamtprozess in die technologischen Teilkomplexe

- Strukturierung der Ionenkanäle,
- elektrische Kontaktierung der Elektroden,
- Waferbondverfahren für die Befestigung des Deckelwafers, sowie
- Chipvereinzeln unter Einbeziehung der Aspekte einer gasdichten Einkopplung des Gaststroms in das vereinzelt Bauelement

zu zerlegen und separat zu betrachten.

Die folgenden Abschnitte untersuchen die Möglichkeiten zur Umsetzung dieser Teilkomponenten und werden, sofern erforderlich, eine Detaillierung der technologischen Umsetzbarkeit vornehmen. Am Ende dieses Kapitels werden diese Ergebnisse zusammengefasst und das Bauelementkonzept durch die Erkenntnisse zur Technologie erweitert bzw. angepasst.

5.2 Konzept zur Herstellung der Ionenkanäle

Ein technologisch wichtiger Schritt, von dem auch die weiteren Technologiebestandteile abhängen, ist die Umsetzung der Ionenkanäle. Durch diese strömen die Moleküle zwischen den Elektroden entlang in Richtung Detektor. Die kritische Abmessung ist der aus den Kanälen resultierende Elektrodenabstand sowie der gesamte Strömungsquerschnitt, der die Einleitung einer genügend großen Anzahl an Ionen sicherstellt. Wird dieser zu gering gewählt, wirkt sich das direkt auf die Größe des Detektorstroms aus.

In der Mikrotechnologie haben sich verschiedene Möglichkeiten zur Strukturierung des Trägermaterials Silizium etabliert. Speziell für die Erzeugung tiefer Ionenkanäle sollen im Folgenden das nasschemische Ätzen mit Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) und das tiefe reaktive Ionenätzen (DRIE) vor- und gegenübergestellt werden. Der Fokus liegt auf der Verwendbarkeit für die gegebene Zielstellung. Detaillierte Beschreibungen und alternative Verfahren wie die Laser- oder Prägestrukturierung können der entsprechenden Grundlagenliteratur z. B. *Schwesinger et al.* [138] oder *Franssila* [139] entnommen werden, sind aber nicht Gegenstand dieser Untersuchung.

Im Allgemeinen läuft die Strukturierung der Zielschicht gemäß dem Ablauf aus Abbildung 5.6 ab. Die Maskierschicht selbst muss dabei an die verwendete Strukturierungstechnologie angepasst sein. Siliziumdioxid ist beispielsweise ein gebräuchliches Material, das für die nass- und trockenchemische Strukturierung von Silizium geeignet ist.

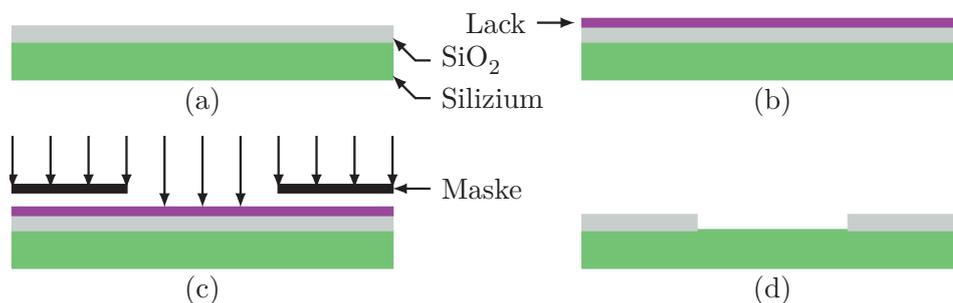


Abbildung 5.6: Allgemeiner Ablauf zur Maskierung von Oxiden mittels Photolithographie. Die Prozessfolge setzt sich aus den Schritten (a) flächiges Abscheiden der Maskierschicht, (b) Aufbringen einer photostrukturierbaren Hilfsschicht (z. B. Positivlack), (c) selektives Entwickeln der Hilfsschicht über eine Maske und (d) Öffnen der Hilfsschicht zusammen. Im Anschluss daran kann die eigentliche Zielschicht, z. B. nass- oder trockenchemisch, strukturiert werden. (Abbildung in Anlehnung an *Gerlach und Dötzel* [140] erstellt)

5.2.1 Nasschemische Siliziumstrukturierung mit TMAH

Die nasschemische Strukturierung stellt eine einfache und weit verbreitete Methodik dar. Die Grundlagen können *Gerlach und Dötzel* [140] sowie sehr detailliert *Gad-el-Hak* [141] entnommen werden. Grundsätzlich ist diese Technologie ein gerätetechnisch einfacher und reproduzierbarer Prozessschritt, bei dem mit Hilfe eines Ätzers das abzutragende

Material durch eine chemische Reaktion entfernt wird. Für Silizium kommen vorwiegend Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) und Kaliumhydroxid (KOH) als Ätzlösungen zum Einsatz. Beide haben ihre spezifischen Vor- und Nachteile, wobei KOH nicht CMOS-kompatibel ist und daher nicht als Medium in den Reinräumen des Fraunhofer-Instituts für Photonische Mikrosysteme verwendet werden darf. Eine mögliche Umsetzung der Ionenkanäle beschränkt sich daher auf die Verwendung von TMAH, auf die im Folgenden eingegangen wird.

Eine Besonderheit des nasschemischen Ätzens von Silizium ist die Abhängigkeit der Ätzrate von der Kristallorientierung. In den jeweiligen Kristallebenen ist die Dichte und die Bindung der Atome unterschiedlich groß, sodass auch unterschiedliche Energien zum Herauslösen eines Silizium-Atoms aus den $\{100\}$, $\{110\}$ bzw. $\{111\}$ -Ebenen resultieren. Die TMAH-Ätzrate $R_{\{100\}}$ von $\{100\}$ -orientierten Ebenen umspannt nach *Tabata et al.* [142] den Bereich von $0,1 \mu\text{m}/\text{min}$ bis $2 \mu\text{m}/\text{min}$. Der genaue Wert ist unter anderem von der TMAH-Konzentration sowie der Temperatur abhängig. Demgegenüber liegt das Verhältnis zur Ätzrate der $\{111\}$ -Ebenen $R_{\{100\}}/R_{\{111\}}$ zwischen 20 und 50.

Der Unterschied in den Ätzraten lässt sich hinsichtlich der Zielstellung vorteilhaft einsetzen. So werden (100) -Siliziumwafer zum Herstellen von Gruben nach Abbildung 5.7 (a) genutzt, wobei die um $54,74^\circ$ geneigten Seitenwände die $\{111\}$ -Ebenen repräsentieren und als natürlicher Ätzstopp fungieren. Damit können beispielsweise dünne Membranen erzeugt oder Öffnungen für andere Strukturen freigelegt werden. Bei (110) -Wafers hingegen liegen die $\{111\}$ -Kristallebenen senkrecht zur (110) -Oberfläche. Damit lassen sich Kanalstrukturen gemäß Abbildung 5.7 (b) mit nahezu idealen Seitenwänden erzeugen.

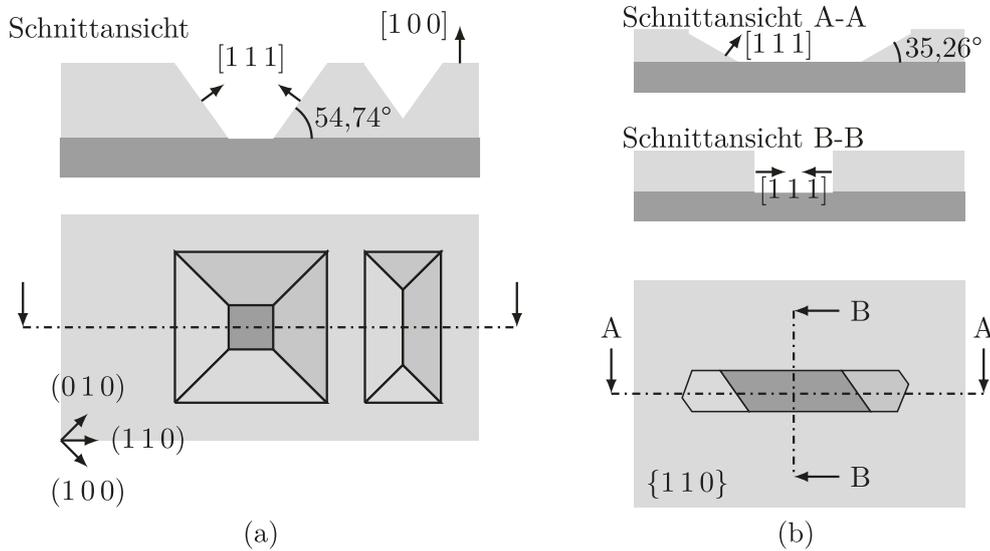


Abbildung 5.7: Typische Strukturen, die bei der Ätzung von (a) (100) - und (b) (110) -Silizium entstehen. (Abbildungen in Anlehnung an *Fischer* [143] und *Gerlach und Dötzel* [133] erstellt)

Um eine geforderte Ätztiefe einzustellen existieren verschiedene Ansätze. Eine sehr einfache Variante ist das zeitbasierte Ätzen. Dafür muss zuvor die Ätzrate exakt bestimmt und der Ätzprozess nach der berechneten Zeit abgebrochen werden. Dabei wirken sich Prozessschwankungen direkt auf die Tiefe aus, sodass diese Methodik vorwiegend für Vorversuche geeignet ist.

Eine weitere Methodik lässt den Ätzschritt auf einer anderen Schicht enden, die vom Ätzmedium nicht angegriffen wird oder eine gegenüber Silizium deutlich geringere Ätzrate besitzt. Für die Kombination von Silizium und TMAH wird häufig SiO_2 oder Si_3N_4 verwendet. Durch entsprechendes Überätzen wird sichergestellt, dass die Ätzung die Stoppschicht flächig erreicht. Alternative Techniken sind beispielsweise das gezielte Implantieren von Bor, wodurch sich die Ätzrate bei sehr hohen Konzentrationen reduziert.

In Anbetracht der Zielstellung empfiehlt sich die Verwendung von $\{110\}$ -Wafermaterial. Die erzielbaren Seitenflanken der Kanalstrukturen werden durch die $\{111\}$ -Kristallebenen definiert und sind damit planar, ohne Defekte und senkrecht zur Oberfläche ausgerichtet. Im angestrebten Bauelementkonzept dient die vergrabene Oxidschicht der verwendeten BSOI-Wafer als Isolation der einzelnen Elektroden und kann gleichzeitig als Ätzstopp für die Nassätzung in TMAH verwendet werden. Die damit erzeugte rechteckige Kanalstruktur ist beispielhaft in Abbildung 5.7 (b) dargestellt.

Als nachteilig erweist sich der zusätzliche Platzbedarf, der durch die schrägen $\{111\}$ -Ebenen vorgegeben ist und vor allem bei großen Ätztiefen zum Tragen kommt. Diese Ebenen schneiden die $\{110\}$ -Oberfläche unter einem Winkel von $35,26^\circ$, sodass sich entsprechend große Auslaufbereiche an den Enden der Kanalstrukturen ergeben. In einer ersten Näherung liegt die Größe dieser seitlichen Ausläufer in der Größenordnung der angestrebten Strukturtiefe. Für die gewünschten Kanäle müssen diese parasitären Strukturen entfernt werden. Daraus ergeben sich auf dem späteren Wafer nicht nutzbare Flächen, die einer zukünftigen Zielstellung von einer möglichst großen Chipausbeute pro Wafer entgegenstehen. Zudem muss durch entsprechendes Maskendesign und den Einsatz von Kompensationsstrukturen die Trennung von Filter- und Detektorelektroden senkrecht zu den eigentlichen Kanälen erfolgen. Zu diesem Zeitpunkt ist nicht geklärt, inwiefern dieser Aspekt umgesetzt werden kann. Für einen sinnvollen Vorversuch wäre ein zeitaufwändiges Maskendesign erforderlich, auf dessen Ergebnis eine Testätzung erfolgen kann. Für zukünftige Anpassungen der Geometrie, z. B. an die Designauslegung im nachfolgenden Kapitel oder eine Umsetzung bzw. Bauelement-Optimierung als Weiterführung dieser Arbeit, wäre eine erneute Überarbeitung dieser Kompensationsstrukturen zwingend notwendig. Die nasschemische Strukturierung wird in Anbetracht der Zielstellung als sehr unflexibel eingestuft.

5.2.2 Trockenchemische Siliziumstrukturierung mit DRIE

Ein weitere etablierte Möglichkeit zur anisotropen Strukturierung von Silizium ist das reaktive Ionenätzen (RIE) bzw. dessen Erweiterung, das tiefe reaktive Ionenätzen (DRIE). Im Vergleich zur nasschemischen Strukturierung laufen bei dieser Technologie chemische Reaktionen sowie physikalische Stoßprozesse kombiniert ab. Der Gesamtprozess basiert

auf den Prozessschritten Plasmaätzen sowie dem Ionenätzen, die im Folgenden vorgestellt werden und aus *Gerlach und Dötzel* [133] entnommen sind.

Beim Plasmaätzen reagieren die im Plasma gebildeten Ionen bzw. Radikale mit der abzutragenden Oberfläche. Dieser Teilschritt erfolgt bei Silizium anisotrop, sodass sich eine von der Kristallorientierung unabhängige Ätzrate einstellt. Die Wahl der Prozessgase beeinflusst die Selektivitäten zu anderen Materialien. Dadurch können entsprechende Maskierschichten oder Stoppschichten wie Siliziumdioxid eingesetzt werden.

Beim Ionenätzen hingegen werden Ionen in einem elektrischen Feld auf die zu entfernende Fläche beschleunigt. Ähnlich wie beim Sputtern erfolgt dadurch ein physikalischer Materialabtrag. Durch die Richtung des elektrischen Felds treffen die Ionen senkrecht auf die Oberfläche auf. Dadurch weist dieser Schritt sehr große Anisotropie auf. Gegenüber dem Plasmaätzen ist allerdings der Ätzratenunterschied zwischen verschiedenen Materialien sehr klein und es ergibt sich eine geringe Selektivität.

Beim reaktiven Ionenätzen (RIE) werden beide Prozesse derart kombiniert, dass durch physikalischen Ionenbeschuss die Anisotropie und unter Zuhilfenahme ausgewählter Prozessgase die Selektivität und Ätzrate eingestellt wird. Beim tiefen reaktiven Ionenätzen (DRIE) hingegen wird der Prozessablauf erweitert und optimiert. Diese Prozessfolge erlaubt sehr tiefe Kanalstrukturen mit großen Aspektverhältnissen bei senkrechten Seitenwänden. Die Abfolge beim Trockenätzen von Silizium lässt sich mit folgender Prozesskette vereinfacht zusammenfassen:

- anisotropes Ätzen mit Fluor-Radikalen aus dem Plasma unter Zugabe von SF_6 ,
- Abscheiden einer Seitenwandpassivierung aus CF-Verbindungen, sowie
- selektives Entfernen dieser gebildeten Polymerschicht am Grubenboden durch gerichteten Beschuss mit Argon-Ionen.

Dabei wird die Prozessfolge aus anisotropem Ätzen, Abscheiden der Seitenwandpassivierung und Entfernung der Passivierung am Grubenboden bis zur Erreichung der geforderten Äztiefe iterativ wiederholt.

Der DRIE-Prozess erlaubt bezüglich der realisierbaren Geometrien eine sehr große Vielfalt und ist nicht wie die nasschemische Strukturierung an die Kristallorientierung gebunden. Die in dem angestrebten Design senkrecht zu den eigentlichen Ionenkanälen verlaufenden Isolationen zwischen den Filter- und Detektorelektroden sollten somit realisierbar sein. Demgegenüber steht ein vergrößerter Aufwand, um senkrechte und plane Seitenflächen zu erhalten. Die einzelnen Prozessparameter müssen in Abhängigkeit der gewählten Geometrie und der angestrebten Äztiefe bezüglich Abweichungen wie Flaschenhals-Effekten, Bildung von Mikrogras am Grubenboden sowie dem Einfluss der Maskenöffnung auf die lokale Ätzrate eingestellt und optimiert werden.

Für die Realisierung der angestrebten Kanalbreiten im zwei- bzw. dreistelligen μm -Bereich sowie den Äztiefen von mehreren hundert Mikrometern existierten am Fraunhofer-Institut für Photonische Mikrosysteme keine vorgefertigten Prozessrezepte. Die bestehenden Rezepte sind vorwiegend auf die Herstellung offener Trenches in den Breiten von $5\ \mu\text{m}$

bis $10\ \mu\text{m}$ mit einer Tiefe von bis zu $75\ \mu\text{m}$ optimiert. Mit diesen werden, wie aus Abbildung 5.8 zu erkennen, die mechanischen Strukturen von Mikrospiegeln oder elektrischen Isolationsgräben strukturiert. Inwiefern die gewünschte Geometrie der Kanalstrukturen nach dem Bauelementkonzept aus Abbildung 5.3 in der vorliegenden Arbeit umgesetzt werden kann, sollte im Vorfeld durch einen Technologieversuch abgeklärt werden. Auf dessen Basis kann die weitere Entscheidung für das Technologiekonzept zur Herstellung der Ionenkanäle gefällt werden.

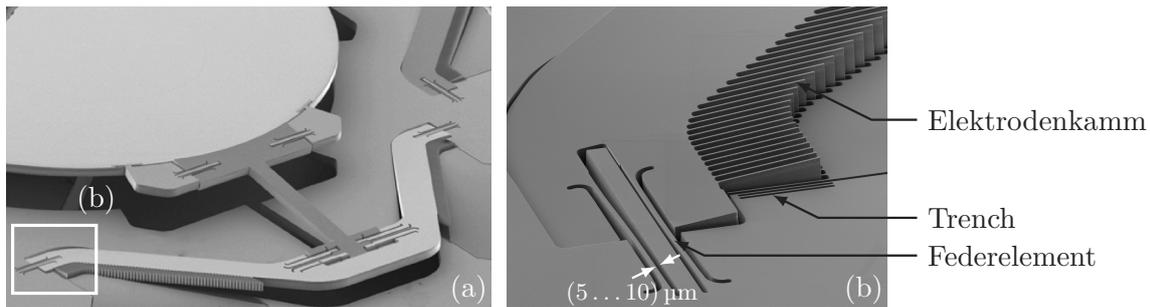


Abbildung 5.8: Beispielhafte REM-Aufnahme eines am Fraunhofer-Institut für Photonische Mikrosysteme entwickelten Mikroscannerspiegels als Beispielanwendung für das tiefe reaktive Ionenätzen (DRIE). Die Freilegung der geometrisch vielfältigen mechanischen Kanalstrukturen und damit die Herausbildung z. B. von Antriebselektroden, Balkenfedern und Isolationsgräben erfolgte mittels DRIE. (a) Blick auf einen ausgelenkten Translationsspiegel und (b) Detaildarstellung der geätzten Trenches mit einem Aspektverhältnis von bis zu 15. (Abbildungen entnommen aus *Sandner et al.* [144])

5.2.3 Durchführung und Ergebnisse des Vorversuchs

In den beiden vorhergehenden Unterabschnitten wurden die nass- und trockenchemische Strukturierung vorgestellt. Für eine endgültige Festlegung der Herstellung der Ionenkanäle sollen die Möglichkeiten der Trockenstrukturierung mit Hilfe des reaktiven Tiefenätzens (DRIE) abgeschätzt werden. Dazu wurden vorhandene Rezepte als Grundlage genutzt und durch Anpassung der Parameter auf die angestrebte Geometrie eingestellt. Als zentrale Fragestellung sollten erreichbare Kanalbreiten in Verbindung mit sinnvollen Ätztiefen und die erhaltene Querschnittsgeometrie der Kanäle beantwortet werden.

Eine dafür hergestellte Testmaske besitzt verschiedene Teststrukturen, die sich an dem angestrebten Design orientieren und Parametervariationen aufweisen. Als Kanalbreiten wurden $35\ \mu\text{m}$ und $50\ \mu\text{m}$ festgelegt, die senkrecht dazu von $100\ \mu\text{m}$, $150\ \mu\text{m}$ und $200\ \mu\text{m}$ breiten Isolationsgräben durchbrochen sind. Die Abbildung 5.9 (a) zeigt vereinfacht die Anordnung der Strömungs- und Isolationskanäle. Die Zieltiefe wurde auf $500\ \mu\text{m}$ festgelegt und ergibt sich aus dem Filterquerschnitt nach Tabelle 4.3, den relevanten Elektrodenabständen von $30\ \mu\text{m}$ bis $70\ \mu\text{m}$ und zur Verfügung stehendem Wafermaterial. Die Kanaltiefe beeinflusst letztendlich die Anzahl der benötigten Ionenkanäle zum Erreichen des Filter-

querschnitts und wirkt sich damit auf die Größe des Bauelements aus. Aufgrund dessen kann dieser Parameter sehr variabel angepasst werden.

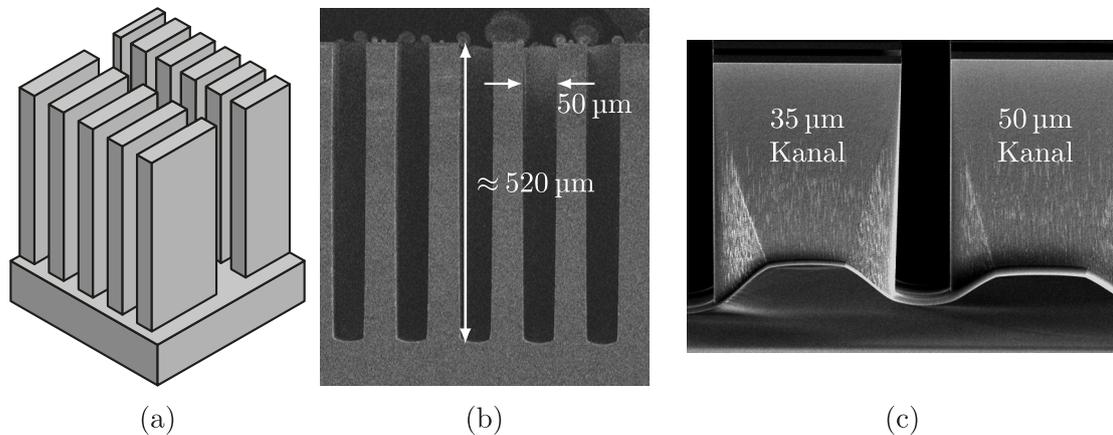


Abbildung 5.9: Beispielhafter Überblick über die Anordnung von Testkanälen sowie Ergebnisse der DRIE-Testätzung. Die Teilabbildung (a) zeigt einen Ausschnitt aus den anvisierten Strukturen für die Testätzung, bei denen 35 µm und 50 µm verlaufende Kanäle senkrecht durch breitere Isolationskanäle durchbrochen werden. Die Teilabbildung (b) zeigt eine 50 µm breite Kanalstruktur im Bruch quer zum Kanal und (c) das Tiefenprofil entlang eines 35 µm und 50 µm breiten Kanals.

Der Prozessablauf setzt sich aus folgender Schrittfolge zusammen:

- Abscheiden der SiO₂-Maskierungsschicht
- Strukturierung der Maskierungsschicht
- Durchführung der Tiefenätzung
- Bewertung des Ätzergebnisses mit Hilfe von REM-Analysen am Waferbruch
- Anpassung Rezept für Tiefenätzung.

Diese Folge wurde nacheinander durchlaufen. Für den Vorversuch dienten Silizium-Wafer ohne vergrabene Oxidschicht als Grundmaterial. Aufgrund der anfangs zufriedenstellenden Querschnittsgeometrie wurde in jeder Iteration die Anzahl der Zyklen aus anisotropem Siliziumätzen – Abscheiden Passivierung – selektives Öffnen der Passivierung durch Ionenbeschuss bis zum Erreichen der Zieltiefe vergrößert.

Die Abbildung 5.9 zeigt beispielhaft eine Auswahl der Ergebnisse. Insbesondere zeigt Abbildung 5.9 (b) den Schnitt durch einen 50 µm breiten Kanal. Dessen Querschnittsprofil wird als sehr zufriedenstellend und für die Anwendung geeignet eingestuft. Die detaillierten Anforderungen in Verbindung mit dem modellierten Filterverhalten werden im folgenden Kapitel erarbeitet. Beachtlich ist ebenfalls die signifikante Abhängigkeit zwischen Strukturbreite und der lokalen Ätzrate. Die Abbildung 5.9 (c) zeigt das Tiefenprofil eines Ionenkanals einer Breite von 35 µm und 50 µm, der zusätzlich durch einen deutlich breiteren Isolationskanal von 150 µm durchquert wird. Mit dem erstellten Rezept wurde

eine Tiefe von 500 μm sowohl in den 35 μm als auch in den 50 μm breiten Kanälen erreicht, sodass dies als Zieltiefe der Ionenkanäle festgelegt wird. Bei Übertragung dieser Kanalstrukturen auf BSOI-Wafer, bei denen eine vergrabene Oxidschicht als Ätzstopp dient, wird eine einheitliche Ätztiefe realisiert.

5.2.4 Schlussfolgerung und Ausblick für die Herstellung der Elektrodenkanäle

Mit Hilfe der erzielten Ergebnisse können die geforderten Strukturen mit relevanten Abmessungen bei einer Tiefe von 500 μm mit dem tiefen reaktiven Ionenätzen umgesetzt und im Technologiekonzept vorgesehen werden. Gegenüber dem nasschemischen Ätzen mit TMAH können bei dieser Methodik die eigentlichen Filterkanäle durch die senkrecht dazu angeordneten Isolationsgräben ohne Kompensationsstrukturen auf der Maske und dem damit verbundenen Aufwand für das Maskendesign realisiert werden. Zudem benötigt DRIE keinen zusätzlichen Platz durch Auslaufbereiche an den Enden der Kanäle auf dem Wafer.

Für eine weitere Integration der Trockenätzung in einen Technologieablauf sollten diese Vorversuche mit realen Strukturabmessungen sowie dem vergrabenen Oxid der BSOI-Wafer als Ätzstopp fortgeführt werden. Auf Basis der vorliegenden Ergebnisse an den geätzten Teststrukturen werden bei einem Elektrodenabstand von 50 μm , einer Elektrodenbreite von 50 μm und dazu senkrecht verlaufenden Gräben in einer Breite von bis zu 250 μm reproduzierbare Ätzergebnisse erzielt. Für die weitere Umsetzung erscheint dieser Parametersatz als sehr geeignet.

5.3 Konzept zur Realisierung der Elektrodenkontakte

Um das umzusetzende Ionenmobilitätsspektrometer betreiben zu können, müssen die strukturierten Elektroden elektrisch kontaktiert sein. In Anbetracht der elektrischen Parameter der bestehenden Lösungen aus Tabelle 4.3 zeigt sich, dass hochfrequente Signale im zweistelligen MHz-Bereich und Spannungsamplituden im dreistelligen Volt-Bereich den Ionenfilter anregen. Dieser kann als eine Kapazität betrachtet werden, die mit den Zuleitungs- und Kontaktwiderständen zwischen Metall und Halbleiter in einer ersten Näherung ein $R-C$ -Glied darstellen. Dieses Element besitzt die Eigenschaft, dass sich in Abhängigkeit der Frequenz die Gesamtspannung unterschiedlich auf die Widerstände und Kapazitäten aufteilt. Der kapazitive Spannungsabfall, der letztendlich das Filterfeld zwischen den Elektroden erzeugt, sollte sinnvollerweise deutlich über dem der Widerstände liegen. Um dieser Bedingung zu genügen, sollten hinsichtlich der gewünschten Frequenzen die Widerstände möglichst gering sein.

Bei dem Metall-Halbleiter-Kontaktsystem sind darüber hinaus die Eigenschaften des Siliziums in Verbindung mit dem verwendeten Metall für die Ausbildung einer möglichst linearen Übergangscharakteristik von großer Bedeutung.

Dieser Unterabschnitt soll ein Konzept für die Kontaktierung der Elektrodenstrukturen unter Einbeziehung der technologischen Randbedingungen am Fraunhofer-Institut für

Photonische Mikrosysteme aufzeigen. In diesem Zusammenhang sollen Besonderheiten zwischen der Kontaktierung eines Halbleiters über ein Metall vorgestellt, sowie durch Vorversuche unterstützte detaillierte Empfehlungen für den Technologieablauf gegeben werden.

5.3.1 Möglichkeiten zur Kontaktierung der Elektrodenstrukturen

Das angestrebte Filterkonzept nach Abbildung 5.3 sieht eine Kontaktierung jeder einzelnen Elektrode in einer Kontaktebene vor. Diese Ebene kann prinzipiell im Grundsubstrat selbst oder durch extra Strukturen im Deckel integriert werden.

Bei Verwendung von BSOI-Wafern nach Abbildung 5.5 erachtet sich die Integration der Kontaktebene, z. B. in die Rückseite, als sinnvoll. Durch eine noch zu erarbeitende Durchkontaktierung kann ein gebildeter Rückseitenkontakt jede einzelne Elektrode elektrisch verbinden.

Ein konkretes Ausführungsbeispiel zeigt Abbildung 5.10. Bei dieser Umsetzung werden nasschemisch in (100)-Wafern TMAH-Gruben bis auf die vergrabene Oxidschicht (BOX) geätzt. Die Grundlagen dieser Strukturierungsmethode können dem vorangegangenen Unterabschnitt 5.2.1 entnommen werden. Diesem Schritt folgt die Bildung eines Oxids, das die später zu bildenden Metallstrukturen auf der Rückseite gegeneinander elektrisch isoliert. Das lokale Öffnen von Kontaktlöchern am Grubenboden in das BOX ermöglicht es, den Kontakt zu den einzelnen Elektroden herzustellen. Die darauffolgende Metallabscheidung und Strukturierung verbindet die Elektroden mit Bondpads auf der Waferoberseite, die bei der späteren Aufbau- und Verbindungstechnik, z. B. durch Drahtbonden, an die Elektronik angeschlossen werden.

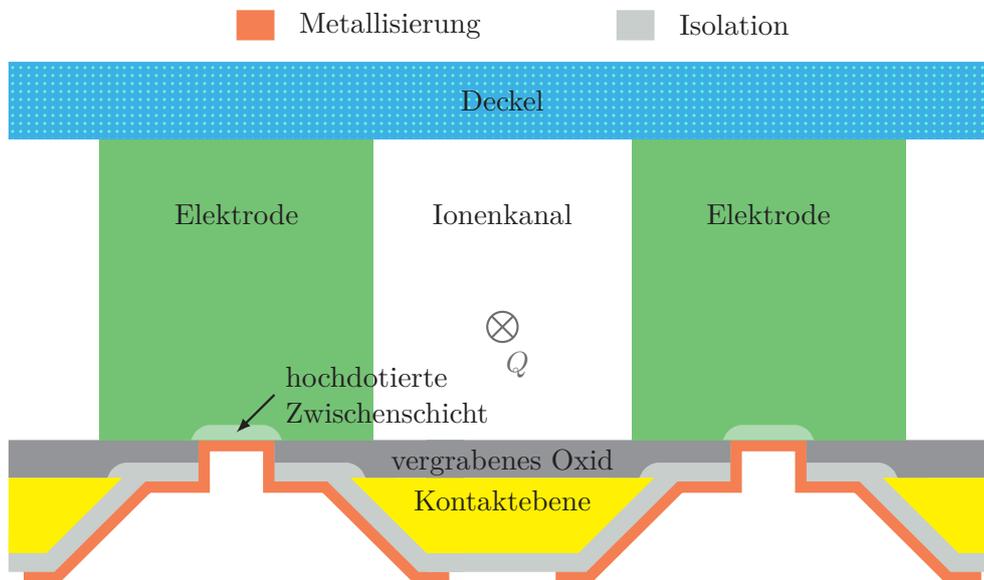


Abbildung 5.10: Konzept zur Kontaktierung der Elektrodenstrukturen mit Hilfe eines Rückseitenkontakts im Querschnitt.

Vorteil dieser Vorgehensweise ist, dass ein möglicher Gesamtablauf relativ einfach durch am Fraunhofer IPMS verfügbare Einzelschritte zusammengesetzt werden kann. Für ein detailliertes Konzept sollten allerdings Voruntersuchungen bezüglich geeigneter Metalle sowie Isolationsmaterialien durchgeführt werden. Die Abscheidung erfolgt im Gegensatz zu etablierten Technologien nicht auf der Waferoberfläche, sondern in Grubenstrukturen. Die Materialien müssen unterbrechungsfrei und homogen über die gesamte Querschnittstopologie aufgebracht werden. Inwiefern dies möglich ist, war bei der Auswertung des Vorversuchs ein zentraler Bestandteil.

Ein denkbare Alternativkonzept sieht die Realisierung des Kontakts über vorgefertigte und elektrisch leitende Elemente im Deckelwafer vor. In *NEC SCHOTT* [145] werden beispielsweise spezialisierte Glaswafer vorgestellt, die Stopfen aus Wolfram als Durchkontaktierung beinhalten. In Abhängigkeit der Anwendung können diese in einem Raster von bis zu 200 μm angeordnet werden. Der Einsatz von Wolfram adressiert dabei u. a. hochfrequente Anwendungen, bei denen sehr kleine Widerstände gefordert sind. Nach dem derzeitigen Stand der Recherche werden diese Borofloatsubstrate kundenspezifisch angefertigt. Andere Realisierungen auf diesem Gebiet werden z. B. in *Hiller* [146] beschrieben und verfolgt. Löcher werden mittels Laser bzw. Ultraschall in ein Glassubstrat gebohrt, anschließend metallisiert und letztendlich in den mikrotechnologischen Herstellungsprozess integriert. Für eine Entwicklung im Rahmen der vorliegenden Arbeit steht diese Methodik und der damit verbundene Entwicklungsaufwand jedoch nicht im Verhältnis. Allerdings kann eine derartige Möglichkeit als Vergleichskonzept für die zu entwickelnden Rückseitenkontakte und deren Bewertung dienen.

5.3.2 Verfahren und Materialien für das Erzeugen von Isolationen

Das gewählte Konzept nach Abbildung 5.10 ist bei der Umsetzung von den gewählten Materialien abhängig. Das Isolationsoxid und die Metallisierung müssen die strukturierte TMAH-Grube vollständig benetzen und Materialabbrüche verhindert werden.

Im Folgenden werden die am Fraunhofer-Institut für Photonische Mikrosysteme verfügbaren Technologien und Materialien vor- und gegenübergestellt. Der daraus abgeleitete Vergleich in Tabelle 5.1 soll als Grundlage dienen, auf der ein Technologieablauf inklusive Materialien und Prozesse erstellt werden kann. Die nachfolgenden Prozessbeschreibungen sind aus *Gerlach und Dötzel* [133] entnommen.

Bei Verwendung von Silizium als Ausgangsmaterial kommt in der Mikrotechnologie als Isolationsmaterial sehr häufig Siliziumdioxid SiO_2 zum Einsatz. Dieses lässt sich mit verschiedenen Methoden herstellen, die sich auf die Schichtkonformität und Isolationseigenschaften auswirken.

Eine relevante Methode ist die thermische Oxidation des bereits vorhandenen Siliziums. Dabei wird kein Material abgeschieden, sondern das vorhandene Silizium reagiert mit Sauerstoff zu SiO_2 . Dieser Prozess erzeugt ein sehr hochwertiges Oxid mit verhältnismäßig hohen Durchbruchfeldstärken, die nach *Schade et al.* [148] im Bereich von 0,8 V/nm bis 1,2 V/nm liegen. Des Weiteren bildet sich das Oxid an jeder Siliziumgrenzfläche, sodass auch schräge Flanken, wie sie z. B. bei nassgeätzten TMAH-Gruben vorkommen, oxidiert werden. Ein Nachteil ist die Begrenzung bezüglich der erreichbaren Oxiddicken.

Tabelle 5.1: Vergleich von relevanten Isolationsmaterialien als Auswahlmöglichkeit für die Umsetzung des angestrebten Bauelementkonzepts. (In Anlehnung an *Gerlach und Dötzel* [133, Tab. 4.10] und erweitert mit Werten zur Durchbruchfeldstärke aus *Grovenor* [147].)

Isolation	Technologie	Abscheidekonformität	Isolationsverhalten	Durchbruchfeldstärke
therm. SiO ₂	Hochtemperaturprozess, feucht mit H ₂ O	+	+	10 MV/cm
AP-CVD	CVD-Prozess, bei Atmosphärendruck	–	–	
LP-CVD	CVD-Prozess, bei geringen Drücken	+	o	
PE-CVD	CVD-Prozess, mit Plasma	o/+	o	5 MV/cm

Die Oxidationsrate nimmt mit der Zeit exponentiell ab, sodass dieses Verfahren für Oxiddicken lediglich bis zu einigen wenigen 100 nm in einem zeitlich und wirtschaftlich vertretbarem Aufwand abläuft. Lokal begrenzte Oxidationen sind nur durch zusätzliche Schichten wie Si₃N₄ möglich, die den Sauerstoff daran hindern, an die Siliziumoberfläche zu gelangen. Dieser Prozess wird in der Literatur als LOCOS (local oxidation of silicon) bezeichnet und ist an einen entsprechend großen Mehraufwand gebunden.

Eine Einschränkung beim Einsatz von thermischen Oxiden stellen die hohen Temperaturen von 800 °C bis über 1100 °C dar. Diese Prozessschritte können daher nicht mehr erfolgen, wenn z. B. bereits Metalle oder andere thermisch anfällige Materialien zuvor abgeschieden wurden.

Als alternative Isolationsmaterialien haben sich Oxide etabliert, die mit der chemischen Gasphasenabscheidung (chemical vapor deposition, CVD) erzeugt werden. Bei der Reaktion von Gasen in CVD-Prozessen wird das Oxid direkt an der Oberfläche abgeschieden. Diese Methodik erlaubt den Einsatz von deutlich dickeren Oxiden, die allerdings nicht die elektrischen Isolationseigenschaften der thermischen Oxide erreichen.

Eine weitere Unterteilung der CVD-Oxide kann in Abhängigkeit des Umgebungsdrucks sowie der parallelen Verwendung eines Plasmas erfolgen. Diese Parameter beeinflussen letztendlich die Oxidationsrate, die Konformität der Abscheidung sowie die Qualität des Oxids bezüglich des Isolationsverhaltens.

Der Umgebungsdruck beeinflusst die Dichte und Konformität der erzeugten Isolationschichten. In Abhängigkeit der Zielstellung können CVD-Oxide bei Atmosphärendruck (AP-CVD) oder bei sehr geringen Drücken (LP-CVD) abgeschieden werden. Zu geringeren Drücken hin nimmt die Abscheidekonformität zu und es werden weniger Defektstellen eingebaut. Zusätzlich können den CVD-Prozessen weitere Stoffe beigemischt werden, die es erlauben, z. B. mit Bor- oder Phosphor dotierte CVD-Oxide zu erzeugen, die ein späteres Fließen der Oxidschicht erlauben, aber die Isolationseigenschaften reduzieren.

Bei der Herstellung von PE-CVD-Oxiden wird der Prozess durch ein Plasma unterstützt. Dadurch werden bereits bei geringen Temperaturen unterhalb von 350 °C sehr große Oxidationsraten erreicht. Wegen dieser Randbedingungen können auch temperaturanfällige Materialien wie Metalle mit einem derartigen PE-Oxid abgedeckt werden. Allerdings ist die erreichbare Schichtkonformität in Abhängigkeit des gewählten Umgebungsdrucks geringer als beispielsweise bei Oxiden, die bei sehr niedrigen Drücken wie das LP-CVD abgeschiedenen werden.

Die Tabelle 5.1 fasst die wichtigsten Auswahlkriterien zusammen und stellt diese für die relevanten Oxide dar.

5.3.3 Verfahren und Materialien für das Abscheiden von Metallen

Neben Isolatoren spielen Metalle ebenfalls eine wichtige Rolle bei der Herstellung von Komponenten in der Mikrosystemtechnik. Zur Abscheidung von Metallen sind, neben Techniken bei denen sich nur einzelne Atomlagen wie bei ALD-Anlagen (atomic layer deposition) an die Oberfläche anlagern, Verdampfungs- und Sputteranlagen gebräuchlich. Im Folgenden soll der Fokus auf den beiden am Fraunhofer IPMS verfügbaren Methoden Sputtern und Verdampfen und deren Spezifika sowie den CMOS-kompatiblen Metallen Aluminium und der Legierung AlSiCu liegen.

In Verdampfungsanlagen wird das Metall bei sehr geringen Drücken in einem Schiffchen erwärmt, bis es verdampft und sich auf der gewünschten Substratoberfläche niederschlägt. Da diese Temperatur stoffspezifisch ist, können nur reine Materialien wie Aluminium abgeschieden werden. Da das Verdampfen in einer bevorzugten Richtung erfolgt, können die abgeschiedenen Materialien nicht in beliebig kleine Öffnungen aufgebracht werden. Diesbezüglich sind Abschattungseffekte zu beobachten.

Demgegenüber stehen Sputterprozesse, bei denen das Material mit hoher Energie aus dem Target herausgelöst wird. Die Energie der auftreffenden Moleküle auf das Zielsubstrat ist wesentlich höher, sodass auch höhere Haftfestigkeiten erreicht werden. Zudem können sowohl reine Materialien als auch Legierungen wie AlSiCu zum Einsatz kommen. Dieses weist gegenüber reinem Aluminium eine deutlich geringere Neigung zu Elektromigration auf. Dies ist signifikant, wenn große Stromdichten innerhalb der Stromzuleitungen zu erwarten sind.

Die beiden vorgestellten Abscheideprozesse Verdampfen und Sputtern sind in Tabelle 5.2 gegenübergestellt.

Tabelle 5.2: Vergleich der Verfahren Sputtern und Dampfen für das Abscheiden von Metallen. (in Anlehnung an *Gerlach und Dötzel* [133, Tab. 4.10])

Technologie	Abscheide- konformität	Schicht- adhäsion	Metalle
Dampfen	–	–	Aluminium
Sputtern	–/o	+	Aluminium, AlSiCu

5.3.4 Besonderheiten beim Metall-Halbleiter-Kontakt

Der Kontaktierung eines Halbleiters mit einem Metall kommt in der Halbleiter-Technologie eine besondere Bedeutung zu. Die Wahl des Metalls in Kombination mit dem Halbleiter, dessen Dotierung sowie die Beschaffenheit des Kontaktinterfaces wirken sich auf die Übergangscharakteristik, den Widerstand sowie die Kapazität aus. Mögliche Kennlinienformen reichen von einseitig sperrenden bis hin zu OHMSchen Verhalten. Die Grundlagen dazu können zahlreicher Literatur entnommen werden. Beispielhaft sollen *Sze und Ng* [149], *Bergmann und Schaefer* [150] sowie *Gossner* [151] angeführt werden, aus denen auch die nachfolgenden Informationen entnommen sind.

Die Grundlage zur Beschreibung des Kontaktverhaltens bilden Energiebänder. Für Metalle sowie n- und p-Silizium sind diese in den Abbildungen 5.11 (a) – (c) dargestellt. Sobald sich Ladungsträger im Leitungsband befinden, können diese direkt für den Stromtransport genutzt werden. Bei Metallen überschneiden sich Valenz- und Leitungsband, sodass immer ein Stromfluss mit geringem Widerstand möglich ist. Bei einem Halbleiter hingegen befindet sich zwischen diesen beiden Bändern eine Region, die nicht mit Ladungsträgern besetzt werden kann. Um einen Stromfluss zu erzeugen, müssen daher erst die Ladungsträger in das Leitungsband gehoben werden. Durch Dotierung erzeugt man im n-Halbleiter ein zusätzliches Energieniveau direkt unterhalb der Leitbandkante bzw. im p-Halbleiter oberhalb der Valenzbandkante. Der Energieaufwand, um Löcher oder Elektronen am Stromtransport zu beteiligen, ist geringer. Dafür reicht im Allgemeinen die thermische Energie von $k_B T$ bereits aus.

Bringt man ein Metall, z. B. Aluminium, mit Silizium in Kontakt tritt eine Bandverkrümmung aufgrund der unterschiedlichen Lagen der Energiebänder und FERMI-Niveaus ein. Die Ladungen wandern vom Halbleiter in das Metall, bis sich ein thermodynamisches Gleichgewicht einstellt und das FERMI-Niveau angeglichen ist. Im n-Halbleiter wandern Elektronen ins Metall, sodass sich eine positive Ladung im Halbleiter bildet. Die Folge ist eine Raumladungszone mit der Breite W_D

$$W_D = \sqrt{\frac{2 \varepsilon_{\text{HL}} \varepsilon_0}{q N_{\text{D/A}}} \left(\psi_{\text{bi}} - U - \frac{k_B T}{q} \right)} \quad (5.2)$$

und eine Potentialbarriere mit der Höhe $q \phi_{\text{Bn0}}$. Diese entspricht der Differenz zwischen der Austrittsarbeit von Metall $q \phi_{\text{M}}$ und der Elektronenaffinität des Halbleiters $q \chi$

$$q \phi_{\text{Bn0}} = q (\phi_{\text{M}} - \chi). \quad (5.3)$$

Dabei ist ε_{HL} die relative Permittivität des Halbleiters, $N_{\text{D/A}}$ die Donator- bzw. Akzeptorkonzentration, ψ_{bi} die Bänderverkrümmung im Halbleiter bzw. auch Kontaktspannung, U die von außen angelegte Spannung zwischen Metall und Halbleiter, k_B die BOLTZMANN-Konstante und T die absolute Temperatur.

Die sich einstellende Bandverkrümmung kann für n- und p-Halbleiter und bei Fluss- bzw. Sperrpolung den Teilabbildungen 5.11 (d) – (i) entnommen werden. Aus den Bänderdiagrammen geht auch hervor, dass eine angelegte Spannung die Größe der Bandverbiegung und deren Ausweitung in den Halbleiter W_D , aber nicht die Höhe

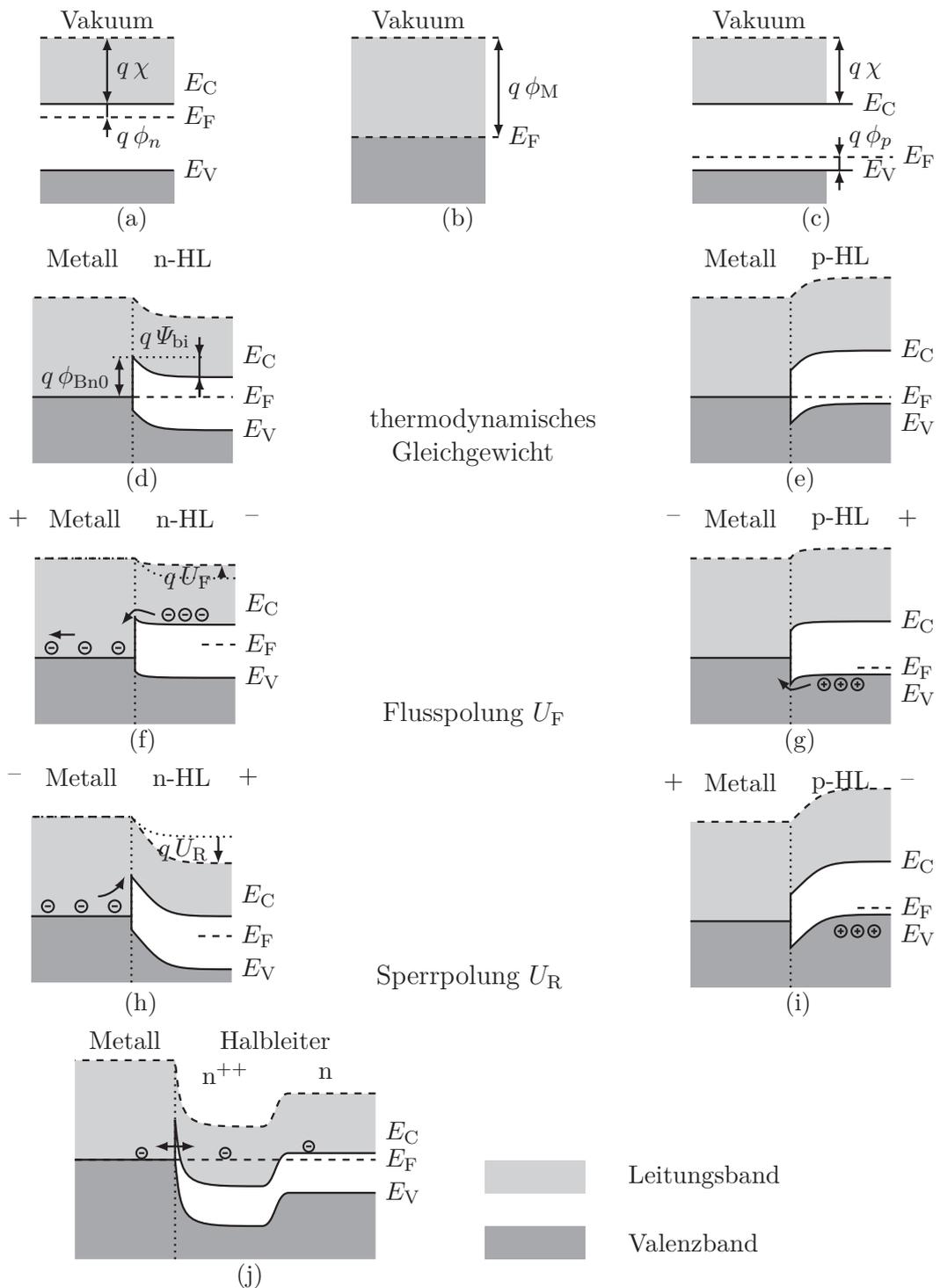


Abbildung 5.11: Energiebänder für verschiedene Systeme am Beispiel des SCHOTTKY-Kontakts. (a) n-Halbleiter, (b) Metall, (c) p-Halbleiter, (d)+(e) Metall und Halbleiter im thermischen Gleichgewicht, (f)+(g) Flusspolung, (h)+(i) Sperrpolung, (j) Metall und Halbleiter mit großer oberflächiger Dotierung im thermodynamischen Gleichgewicht. Die erhaltenen Energiebänder sind gültig für: System n-HL-Metall: $E_{FM} > E_{F_{nHL}}$ und System p-HL-Metall: $E_{FM} < E_{F_{pHL}}$ (Abbildung in Anlehnung an *Sze und Ng* [149] sowie *Gossner* [151])

der Potentialbarriere beeinflusst. Dass diese Änderungen Einfluss auf die Größe des Stromflusses haben, zeigt die Betrachtung möglicher Transportprozesse im Metall-Halbleiter-Kontakt. *Sze und Ng* [149] unterscheiden u. a. fünf verschiedene Arten des Stromflusses. Die für das angestrebte Kontaktsystem Aluminium-Silizium dominierenden sollen im Folgenden vorgestellt werden.

Bei vorherrschendem Potentialwall stellt die thermische Emission den primären Ladungstransportmechanismus dar. Bei diesem gelangen die Ladungsträger über den Potentialwall und erzeugen damit den Stromfluss bei angelegter Spannung. Bedingung für diese Betrachtungsweise ist, dass der Potentialwall $q\phi_{Bn}$ größer als die thermische Energie $k_B T$ ist und sich das thermodynamische Gleichgewicht eingestellt hat. Bei dieser Konstellation beeinflusst die eigentliche Form der Potentialbarriere den Transportprozess nicht. Vorrangig abhängig ist der Stromfluss nur von der Höhe der Potentialbarriere. Die resultierende Flussdichte j ergibt sich demnach aus den Elektronen, die eine genügend große Energie besitzen um über die Barriere zu gelangen.

Der Stromfluss durch thermische Emission kann damit für die Beschreibung des SCHOTTKY-Verhaltens analog zu Abbildung 5.11 genutzt werden. In Flusspolung können Ladungsträger verhältnismäßig einfach über die Barriere gelangen. Je größer die angelegte Spannung U_F ist, desto geringer ist die zu überwindende Potentialbarriere für die Bewegungsrichtung Halbleiter-Metall. Bei umgekehrter Polarität hingegen müssen die Ladungsträger unabhängig der Sperrspannung U_R immer die ganze Barrierehöhe $q\phi_B$ überqueren. Die Stromdichte ändert sich bei dieser Ansteuerung nicht und der Metall-Halbleiter-Kontakt zeigt in dieser Region ein sperrendes Verhalten.

Wenn mit zunehmender Donatoren- bzw. Akzeptorenkonzentration die Weite der Verarmungsschicht W_d abnimmt, steigt der Anteil der durch Feldemission hervorgerufenen Transportprozesse an. Ladungsträger können bei dieser Theorie die Potentialbarriere durchtunneln und müssen sie nicht komplett überqueren. Angestrebt wird dieser Effekt bei dem gewünschten OHMSchen Verhalten des Metall-Halbleiter-Übergangs. Die Ladungsträger sehen bei der Bewegung idealerweise keine Potentialbarriere mehr und können den Übergang in beide Richtungen ohne großen Widerstand durchqueren.

Neben der Kennlinienform ist auch der Übergangswiderstand ein wichtiges Kriterium zur Beurteilung des Metall-Halbleiter-Kontakts. In Abhängigkeit der Stromdichte j definiert sich der charakteristische Widerstand R_C zu

$$R_C = \left(\frac{dj}{dU} \right)_{U=0}^{-1}. \quad (5.4)$$

Analog zu den eben beschriebenen Leitungsmechanismen ergeben sich in Abhängigkeit der Dotierung verschiedene Regionen. Bei kleinen Dotierungen, bei denen die thermische Emission dominiert, ist der charakteristische Widerstand weitgehend unabhängig von der Dotierungskonzentration. Erst bei größeren Werten nimmt der Anteil der durch Feldemission beteiligten Ladungsträger zu und der charakteristische Widerstand nimmt ab.

Um zwischen einem Metall und einem relativ niedrig dotierten Halbleiter ein OHMSches Kontaktverhalten einzustellen, muss die Grenzfläche entsprechend dotiert werden. Ein OHMScher Al-n-Si-Kontakt wird typischerweise über eine hochdotierte Zwischenschicht

mit einer Donatorenkonzentration von mindestens $>1 \cdot 10^{19}/\text{cm}^3$ im Halbleiter realisiert. Das Bänderdiagramm ist in der Abbildung 5.11 (j) dargestellt. Bei dieser Konfiguration liegt das FERMI-Niveau innerhalb des Leitbandes, sodass ein entarteter Halbleiter mit metallähnlichen Charakter vorliegt.

Popović [152] und Brezeanu *et al.* [153] haben ein Modell für die Abschätzung des Widerstands zwischen Metall und Halbleiter mit einer hochdotierten Zwischenschicht aufgestellt. Für das Kontaktsystem Al–n-Si geben sie für verschiedene Grunddotierungen des Halbleiters und oberflächige Donatorkonzentrationen den sich ergebenden spezifischen Widerstand an. Für eine Bulkkonzentration von $1 \cdot 10^{15}/\text{cm}^3$ liegt dieser in der Größenordnung zwischen $1 \cdot 10^{-1} \Omega \text{ cm}$ bei $5 \cdot 10^{18}/\text{cm}^3$ und $1 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ bei $5 \cdot 10^{20}/\text{cm}^3$. In der Realität ist dieser Wert jedoch wesentlich von den einzelnen Technologieschritten, den verwendeten Materialien sowie den Zuständen der Kontaktflächen abhängig.

5.3.5 Ableiten eines Technologieablaufs und Durchführung eines Versuchs zur Herstellung der Rückseitenkontakte

Auf Grundlage der relevanten Materialien sowie des Metall-Halbleiter-Kontakts ergibt sich ein erster Technologieablauf nach Abbildung 5.12. Das Ausgangsmaterial bildet ein BSOI-Wafer mit einem $30 \mu\text{m}$ dicken (100)-Siliziumwafer für die Ätzung der Kontaktgruben. Das zu kontaktierende n-Silizium ist mit Phosphor dotiert und hat einen spezifischen Widerstand von $0,1 \Omega \text{ cm}$ bis $1 \Omega \text{ cm}$. Dieses BSOI-Ausgangsmaterial ist wegen der Waferverfügbarkeit am Fraunhofer IPMS für die Versuche vorgegeben. Die Öffnung des vergrabenen Oxids am Boden der TMAH-Grube gibt die Größe des elektrischen Kontakts vor. In den Vorversuchen ist diese Öffnung quadratisch und hat eine Außenabmessung von $20 \mu\text{m}$. Die Größe der Öffnung der TMAH-Grube auf der Oberseite des $30 \mu\text{m}$ dicken Substrats ergibt sich zu $100 \mu\text{m}$.

Nach der Strukturierung der Oxidmaske werden die TMAH-Gruben in die (100)-Wafer bis auf das vergrabene Oxid (BOX) geätzt. Um für die folgende Metallabscheidung unnötige Übergänge an den Grubenkanten zu verhindern, empfiehlt es sich die TMAH-Maske zu entfernen. Damit geht allerdings eine Abdünnung und Unterätzung des BOX einher. Das abzuschneidende Isolationsoxid muss v. a. diese Unterätzung füllen können, sodass keine Fehlstellen im Oxid die Isolationswirkung am Grubenboden reduzieren.

Nach der Abscheidung des Isolationsoxids werden die eigentlichen Kontaktlöcher am Grubenboden in das Isolationsoxid und BOX geätzt. Diese Öffnungen dienen gleichzeitig als Maskierung für die oberflächige Dotierung sowie für die später folgende Metallabscheidung und damit der elektrischen Kontaktierung des Siliziums.

Die Realisierung einer hochdotierten Zwischenschicht in der Siliziumoberfläche orientiert sich an vorhandenen Prozessschrittfolgen des Fraunhofer IPMS. Es werden Phosphor-Ionen mit Hilfe eines Ionenimplanters in den Kristall eingeschossen. Um Channelling-Effekten vorzubeugen, erfolgt die Implantation schräg zur Oberfläche und durch ein dünnes Streuoxid hindurch. Dadurch werden Vorzugsrichtungen der eingeschossenen Ionen verhindert und es entsteht ein reproduzierbares Dotierungsprofil im implantierten Halbleiterkristall. Für einen möglichst geringen Kontaktwiderstand wird eine verhältnis-

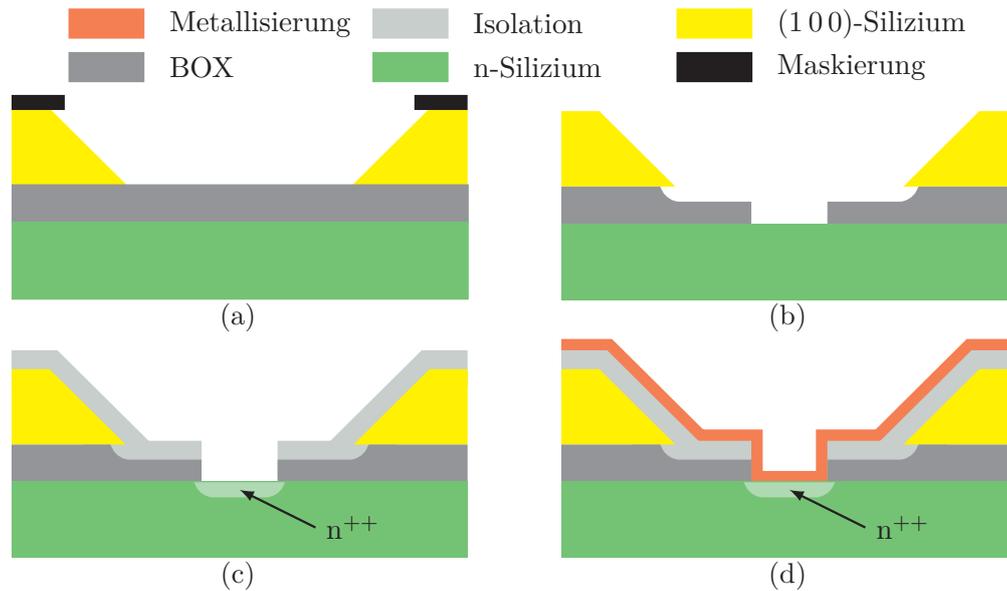


Abbildung 5.12: Ein Konzept für die technologische Umsetzung eines Rückseitenkontakts eines BSOI-Wafers über eine TMAH-Grube. Der angestrebte Ablauf lässt sich in folgenden Schritten vereinfacht zusammenfassen: (a) nasschemische Ätzung einer Grube in (100)-Silizium über eine Oxidmaske; (b) Entfernen der Oxidmaske bei gleichzeitigem Angriff der vergrabenen Oxidschicht (BOX); (c) Abscheiden Isolationsoxid und Öffnen der Kontaktfenster am Grubenboden sowie Ionenimplantation zur Erzeugung einer oberflächlich hochdotierten Zwischenschicht; (d) Abscheiden und Strukturierung der Metallisierung.

mäßig hohe Phosphordosis von $6 \cdot 10^{15}/\text{cm}^2$ bei einer Energie von 50 keV gewählt. Die durch Implantation hervorgerufenen Kristallschädigungen werden in einem Tempersschritt ausgeheilt und die implantierten Ionen elektrisch aktiviert. Eine alternative Methode wäre das Dotieren über Diffusion z. B. aus der Gasphase mit POCl_3 oder das Abscheiden von dotierten CVD-Oxiden. Ein reproduzierbares Ergebnis dieser Technologie ist allerdings an freie Siliziumoberflächen gebunden. Natürliche Restoxide auf Silizium wirken sich direkt auf den Diffusionsvorgang und damit auf die Dotierung und das Kontaktverhalten aus.

Nach Entfernen des Streuoxids erfolgt die Metallabscheidung und Strukturierung. Die Metallisierung muss durchgehend über die gesamte TMAH-Grube verlaufen.

Die Abbildung 5.13 zeigt beispielhaft den Querschnitt durch eine hergestellte Kontaktgrube nach den beschriebenen Technologieschritten. Es zeigt sich, dass das beschriebene Konzept prinzipiell geeignet ist. Die kritischen Fragestellungen nach der Verfüllung des unterätzten BOX sowie der Herstellung einer durchgehenden Metallisierung an den Grubenflanken und -übergängen können positiv beantwortet werden. Diesbezüglich gibt es keinerlei Auffälligkeiten.

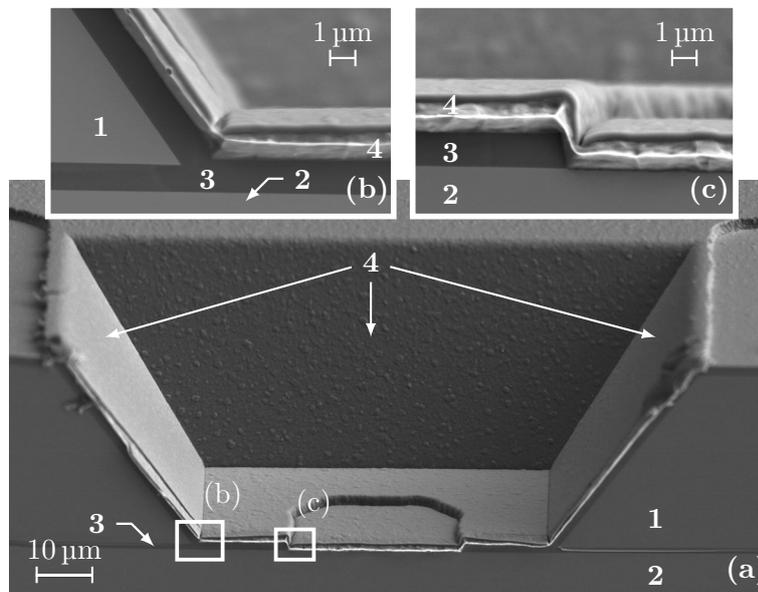


Abbildung 5.13: Schnitt durch eine Kontaktgrube, die nach dem technologischen Ablauf nach Abbildung 5.12 hergestellt wurde. Die Detailabbildung (b) zeigt Isolationsschichten ohne Einschlüsse und (c) eine unterbrechungsfreie Metallisierung auch an den senkrechten BOX-Kanten im Kontaktfenster am Grubenboden. Es bezeichnen 1 die Kontaktseite und 2 die Filterseite des BSOI-Wafers, 3 die vergrabene Oxidschicht (BOX) und 4 die abgeschiedene Metallisierung. Die Darstellung wurde an einem Waferbruch mittels REM aufgenommen.

5.3.6 Elektrische Charakterisierung der Rückseitenkontakte

Die elektrische Charakterisierung des Übergangsverhaltens zwischen dem Metall und Halbleiter erlaubt eine Bewertung, inwiefern der erhaltene Kontakt für die Anwendung geeignet ist. Die konzeptionellen Vorarbeiten in Kapitel 4 zeigen den Einfluss des Widerstands auf das dynamische Verhalten, vor allem beim Betrieb des Ionenfilters. Da der Gesamtwiderstand der Anordnung u. a. auch vom Kontaktwiderstand abhängig ist, ist dieser für die angestrebte Funktionalität des Ionenfilters von enormer Bedeutung. In dieser Arbeit werden zur Aufnahme der Kontaktkennlinie und zur Bestimmung des Kontaktwiderstands Teststrukturen genutzt, die sich an den z. B. in *Proctor und Linholm* [154] vorgestellten Kelvin-Strukturen orientieren. Bei der klassischen Vier-Punkt-Messanordnung wird an jeweils zwei Kontakten ein Strom eingepreßt und die abfallende Spannung an zwei weiteren Kontakten gemessen. Die in dieser Arbeit genutzte Struktur ist mit den Kontaktgruben umgesetzt und in Abbildung 5.14 dargestellt. Für das weitere Verständnis ist es wichtig, dass sich die damit erhaltene Kontaktkennlinie aus den Übergängen Metall – n^{++} -Silizium und n^{++} -Silizium – n -Silizium zusammensetzt.

Alternativ kann die Struktur auch für eine Zweipunktmessung genutzt werden. Bei dieser wird der Strom und die Spannung an den gleichen Kontakten eingeleitet bzw. abgegriffen. Dabei wird allerdings die Kontaktkette Metall – n^{++} -Silizium – n -Silizium

– n^{++} -Silizium – Metall bewertet. Der Bulkwiderstand des Grundsubstrats geht in das absolute Ergebnis ein. Daher ist diese Messanordnung für qualitative Aussagen der Kontaktcharakteristik geeignet. In der Anwendung wird das Substrat jedoch immer mit zwei Kontakten verbunden, sodass auch das Ergebnis der Zweipunktmessung eine relevante Aussagekraft besitzt.

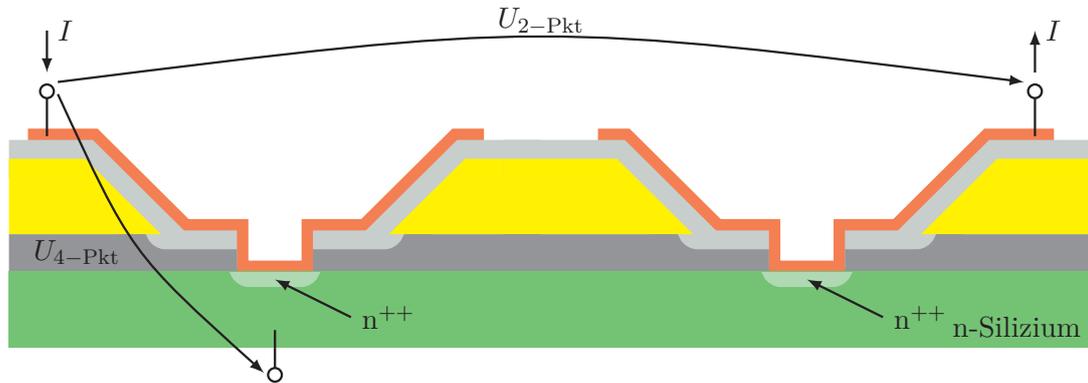


Abbildung 5.14: Teststrukturen zur Bewertung des Kontaktverhaltens. Mit der Vierpunktmessung U_{4-Pkt} wird die Kontaktkette Metall – n^{++} -Silizium – n-Silizium und mit der Zweipunktmessung U_{2-Pkt} die Kontaktkette Metall – n^{++} -Silizium – n-Silizium – n^{++} -Silizium – Metall untersucht.

Ein beispielhaftes Ergebnis der hergestellten Kontakte mit den Teststrukturen zeigt Abbildung 5.15. Die Kontaktkette weist ein stark nichtlineares, sperrendes und hochohmiges Verhalten auf. Eine konkrete Ursache dafür konnte im Rahmen der Vorversuche nicht gefunden werden.

5.3.7 Ausblick zur weiteren Bewertung der Rückseitenkontakte

Die Kontaktkenlinien zeigen trotz Implantation und anschließender Ausheilung analog zu bestehenden Prozessen ein hochohmiges und sperrendes Übergangsverhalten. In Anbetracht der Anwendung und der sich daraus ergebenden Forderung nach niederohmigen Übergangskontakten ist daher mit einer Beeinflussung des Verhaltens der Teilkomponenten Ionenfilter und Detektor zu rechnen.

Aus der aufgenommenen Kennlinienform lässt sich auch keine eindeutige Ursache im Hintergrund der gegebenen Kontaktkette ableiten. Für eine weitere Ursachenfindung können folgende Fragestellungen bezüglich des Technologieablaufs zur Herstellung der Rückseitenkontakte untersucht werden:

- Metall-Halbleiter-Kontaktinterface: Konnten alle Oxide und mögliche andere Rückstände zuverlässig im Kontaktloch der TMAH-Grube entfernt werden?
- Kristallschädigungen: In welchem Umfang kann der gewählte Ausheilschritt die auftretenden Schädigungen ausheilen? Worin ergibt sich ein Unterschied zu vergleichbaren Prozessschritten?

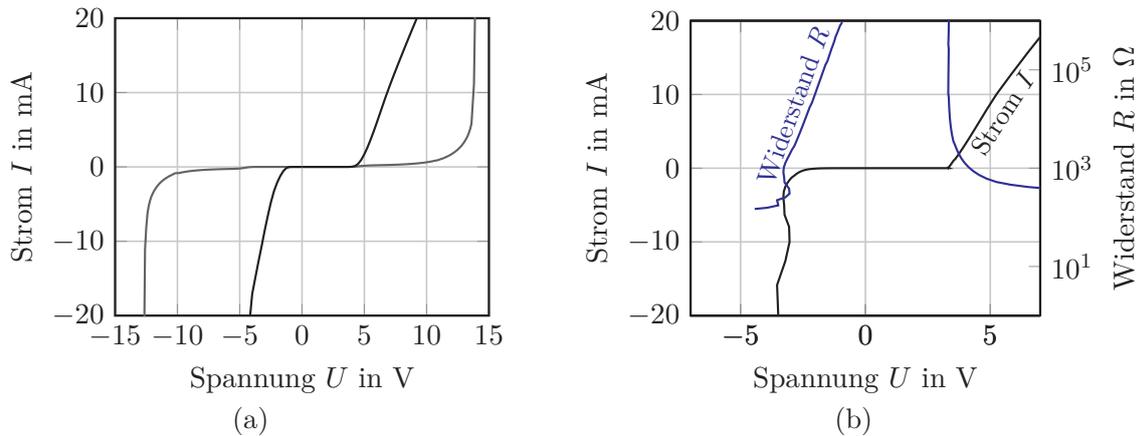


Abbildung 5.15: Beispielhafte Kontaktkennlinien, die mit den Teststrukturen aus Abbildung 5.14 bestimmt wurden. Die Kennlinien zeigen ein deutlich nichtlineares und sperrendes Verhalten mit sehr großen Widerständen. In (a) sind charakteristische Kennlinien der Zweipunktmessungen dargestellt und zeigen zwischen Wafern eine große Schwankungsbreite. In (b) ist die Stromkennlinie und die sich ergebende Widerstandskennlinie der Vierpunktmessungen dargestellt.

- zusätzliche Kristallschädigungen: Das Kontaktloch wird trockenchemisch geöffnet. Wie wirkt sich der Beschuss mit energiereichen Ionen auf das Kontaktverhalten und die damit verursachten Kristallschädigungen aus?
- Eignung der gewählten Grubenstruktur und -dimensionierung in Kombination mit dem Herstellungskonzept.
- Existieren andere Effekte bezüglich der verwendeten BSOI-Wafer als Ausgangsmaterial?

Eine weitere Untersuchung und die Beantwortung relevanter Fragen wird als sehr umfangreich eingestuft, ist aber für eine korrekte Implementierung des Ionenfilters und Detektors enorm wichtig. Daher wird bei der anschließenden Bauelementauslegung in Kapitel 6 der Einfluss der erhaltenen Kontaktkennlinie abgeschätzt und bewertet.

Eine systematische Untersuchung der sich aus den technologischen Vorversuchen ergebenden offenen Fragestellungen zum Kontaktverhalten erfolgt als Schwerpunkt parallel zur technologischen Umsetzung in Kapitel 7.

5.4 Überblick über relevante Waferbondverfahren

Das Waferbonden verbindet zwei Wafer zu einem gemeinsamen Verbund. In der Mikrosystemtechnologie haben sich dafür eine Vielzahl verschiedener Methoden etabliert. Aus der eigentlichen Applikation ergeben sich diverse Anforderungen an das Bondverfahren. Mögliche Kriterien können sein:

- geforderte Bondfestigkeit,

- Beständigkeit gegenüber Chemikalien,
- hermetische Abdichtung,
- technologische Randbedingungen (z. B. maximal zulässige Temperaturen).

Ramm et al. [155] und *Niklaus et al.* [156] stellen einen umfangreichen Überblick über gebräuchliche Waferbondverfahren vor, aus denen eine Auswahl in Abbildung 5.16 dargestellt ist. Im Rahmen einer Vorauswahl bezüglich Anwendung und Verfügbarkeit am Fraunhofer IPMS, werden das Direktbonds und Adhäsivbonds mittels Benzocyclobuten (BCB) vor- und gegenübergestellt.

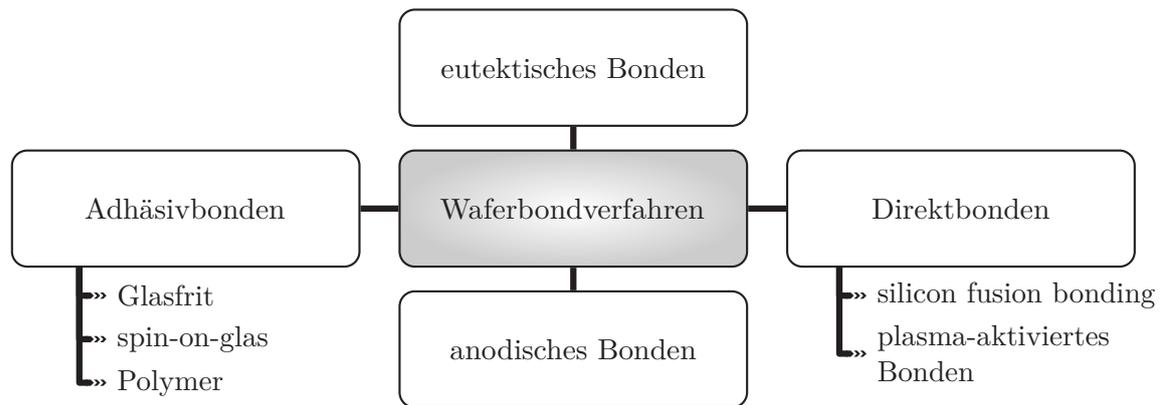


Abbildung 5.16: Überblick und Einteilung von Waferbondverfahren, die in der Mikrosystemtechnik Anwendung finden. (Abbildung in Anlehnung an *Ramm et al.* [155] und *Niklaus et al.* [156])

Das Silizium-Direktbonds stellt eine weit verbreitete Methodik zum Verbinden von zwei Wafern ohne zusätzliches Zwischenmaterial dar. Beim Verbinden von Siliziumwafern mit einer natürlichen oder speziell aufgetragenen Oxidschicht werden die hydrophilen Eigenschaften der Oberfläche ausgenutzt. Dieses Verfahren ist in der Literatur unter dem Namen silicon fusion bonding anzutreffen. OH-Gruppen auf der Oberfläche bewirken beim Zusammenbringen der Wafer die Bildung von Siliziumdioxid an der Grenzfläche. Das darauffolgende Tempern bei über 800 °C führt zur gewünschten Si-Si Verbindung.

Die damit geschaffene Waferverbindung ist sehr temperaturbeständig und hermetisch dicht. Demgegenüber stehen sehr große Anforderungen an die Planarität und Ebenheit der zu verbindenden Wafer. Ebenfalls können Fremdpartikel auf der Waferoberfläche eine homogene Bondverbindung verhindern.

Das Adhäsivbonds mit Einsatz eines Hilfsmaterials ist ein mögliches alternatives Bondverfahren. Aus einer Reihe von verfügbaren Polymeren wie Benzocyclobuten (BCB) oder SU8 können verschiedene Anwendungen bedient werden. So erlauben ätzbare oder direkt photostrukturierbare Polymere nach *Oberhammer et al.* [157] nicht nur ganzflächige, sondern auch partielle und selektive Waferverbindungen.

Der allgemeine Prozessablauf zur Herstellung einer Waferbondverbindung lässt sich unter Einsatz von Polymeren nach *Ramm et al.* [155] wie folgt skizzieren:

- Reinigung und Trockung der Wafer
- optionaler Auftrag eines Haftvermittlers
- Auftrag des Polymers auf einen oder beide Wafer z. B. durch Sprühen oder Aufschleudern
- in Abhängigkeit des verwendeten Polymers: teilweises Entfernen von Lösungsmitteln und flüchtigen Verbindungen und Verkettung der Polymere
- optionales Waferalignment und Einfahren der Wafer in die Bondkammer mit evakuierter Atmosphäre
- Zusammenführen der Bondpartner unter Druckeinwirkung
- Ausheizen des Waferverbunds zum Vernetzen des Polymers.

Gegenüber dem Direktbonden können Unebenheiten der Kontaktflächen in Abhängigkeit der aufgetragenen Polymerschichtdicke sehr gut toleriert werden. Darüber hinaus lassen sich alle Materialien verbinden, auf denen das Polymer haftet.

Als sehr aussichtsreich wird das Bonden mittels Benzocyclobutene, welches im Folgenden als BCB-Bonden bezeichnet wird, eingestuft. Dieses Polymer ist weit verbreitet und weist nach *Strandjord et al.* [158] und *Niklaus* [159] eine gute Stabilität gegenüber vielen Chemikalien, geringe Wasseraufnahme, gute Kantenabdeckung und Adhäsion auf Metallen und Isolatoren wie SiO_2 oder Si_3N_4 auf. Die verhältnismäßig geringe relative Permittivität begünstigt den Einsatz bei hohen Frequenzen. Das Ausheizen kann bei Temperaturen zwischen $200\text{ }^\circ\text{C}$ und $300\text{ }^\circ\text{C}$ erfolgen. Dies liegt, wie generell bei den Polymeren, deutlich unter der Temperaturbelastung, die das Direktbonden erfordert. *Niklaus et al.* [160] zeigen, dass sich bei einer abgestimmten Prozesskette aus dem Haftvermittler und den Vernetzungstemperaturen reproduzierbare, homogene und defektfreie Bondverbindungen realisieren lassen.

Als nachteilig erweist sich die deutlich größere Permeabilität von Gasen und Feuchtigkeit gegenüber dem Direktbonden oder dem eutektischen Waferbonden mittels Metallen. Hermetisch dichte Verbindungen, wie sie z. B. Vakuumverpackungen erfordern, sind damit nicht realisierbar. Zudem sind die Polymerverbindungen beim Betrieb des Bauelements nur begrenzt temperaturstabil und verlieren nach *Choi et al.* [161] ihre Bondfestigkeit.

In der vorliegenden Arbeit wird für die Integration des Technologiekonzepts das BCB-Bonden favorisiert. Die geringe Temperaturbelastung sowie die Toleranz gegenüber Unebenheiten an den zu verbindenden Oberflächen zwischen dem Grund- und Deckelwafer, erlauben eine deutlich flexiblere Integration in den Gesamttechnologieablauf, als es beispielsweise mit dem Direktbonden möglich wäre.

Inwiefern sich mögliche Ausgasungen des für BCB-Bonden genutzten Lösungsmittels Mesitylen auf die Stabilität der sehr geringen Konzentrationen des Analytgasen auswirken, ist derzeit nicht bekannt. *Strandjord et al.* [158] stellt die Zusammensetzung von gebräuchlichen Cyclotenen für das BCB-Bonden gegenüber. Es zeigt sich, dass das Ausgangsmaterial weitere Ionen in ppm-Konzentrationen beinhaltet. Inwiefern und in welcher Größenordnung damit Ausgasungen nach dem Bondprozess verbunden sind, kann derzeit nicht abgeschätzt werden. Diese Aspekte sollten bei Auffälligkeiten in der

Charakterisierung der integrierten Teilkomponenten Ionenfilter und Detektor in Betracht gezogen werden.

5.5 Konzept für die Aufbau- und Verbindungstechnik

Ein weiterer Bestandteil für das zu erstellende Bauelement ist das Konzept bezüglich der Chipvereinzlung, der leckagefreien Anbindung an die Gaszufuhr, sowie die elektrische Integration in die benötigte Elektronik.

Bezüglich der Anbindung des Einzelchips an die Elektronik wird die Kontaktierung per Drahtbonden angestrebt. Der Bonddraht verbindet dazu Bondpads in der Kontaktebene des BSOI-Wafers mit der Leiterplatte der Elektronik und stellt eine etablierte und zuverlässige elektrische Kontaktierungsmethodik dar.

Eine wichtiger Aspekt beim Fertigungsprozess des angestrebten Demonstrator-Chips ist die Frage nach der Chipvereinzlung. Hierbei müssen neben der Trennung des Waferverbunds in einzelne Bauelemente auch die Öffnungen zur Einkopplung des Probengases in das Bauelement realisiert werden.

Beim traditionellen Chipvereinzeln trennt ein schnell rotierendes Sägeblatt an der relevanten Stelle das komplette Substrat. Bei diesem mechanischen Trennprozess entstehen Ausbrüche und Abplatzungen an den Sägekanten sowie sehr viele Partikel.

Unter Zuhilfenahme eines Vorversuchs sollte darum untersucht werden, ob die Schnittkante senkrecht zu den Filterelektroden für die Anbindung an die Gaszufuhr geeignet ist. Dieses Konzept ging von einer Gaseinkopplung an den senkrechten Schnittflächen aus. Im Design wurden dafür Sägegräben vorgesehen, die frei von Elektrodenstrukturen waren und durch die das Sägeblatt den Wafer in vereinzelte Bauelemente auftrennt. Der Schnittgraben und die Anordnung des Sägeblatts ist beispielhaft in Abbildung 5.17 dargestellt.

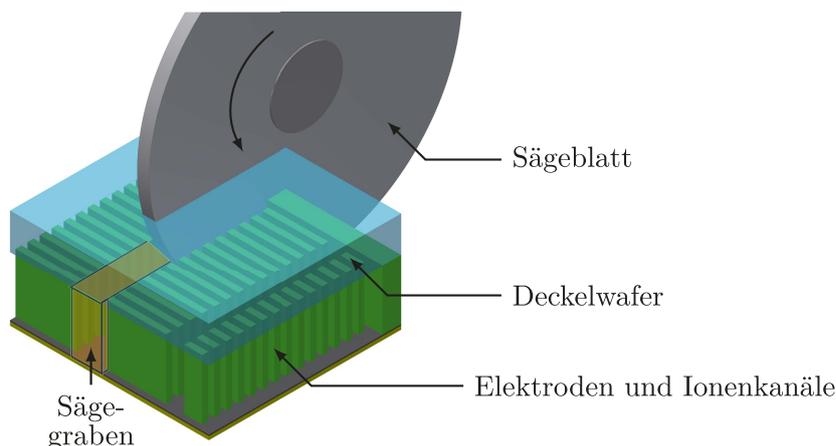


Abbildung 5.17: Konzept zur Chipvereinzlung über Wäfersägen entlang eines vorgegebenen Sägegrabens im Chipbereich.

Für den Versuch wurden die Waferproben aus den Teststützungen zum Herstellen der Ionenkanäle aus Unterabschnitt 5.2.3 genutzt. Auf diese Testwafer wurde mittels BCB-Bonden ein Deckelwafer aus optisch transparentem Borofloat befestigt und entlang der vorgegebenen Sägegräben vereinzelt. Der Versuch ermöglichte Aussagen zur Qualität der Schnittkanten sowie die Bewertung von Partikeln, die durch den Sägeprozess in die Ionenkanäle gelangt sind.

Die Abbildung 5.18 zeigt beispielhaft einen mit dem beschriebenen Vorgehen vereinzelt Chip in der Draufsicht mit Blick durch das transparente Borofloatsubstrat auf die geätzten Elektrodenstrukturen. Mechanisch sind diese frei gelegten Strukturen robust und überstehen den Trennprozess ohne Auffälligkeiten. Die Qualität der Schnittkanten wird durch Ausbrüche reduziert. Zudem dringen sehr viele Partikel in die Ionenkanäle ein, die in nachträglichen Spülprozessen nicht mehr entfernt werden konnten. Diese Partikel können zwischen den Elektroden Kurzschlüsse verursachen, was unweigerlich zu einem Ausfall des Bauelements führen würde. Darüber hinaus ist es fraglich, ob infolge der schlechten Oberflächenqualität der Schnittkanten eine leckagefreie Gasankopplung möglich ist und inwiefern der auf der Oberfläche verbleibende Sägeschlamm die Isolationswirkung der vergrabenen Oxidschicht an den Schnittkanten reduziert.

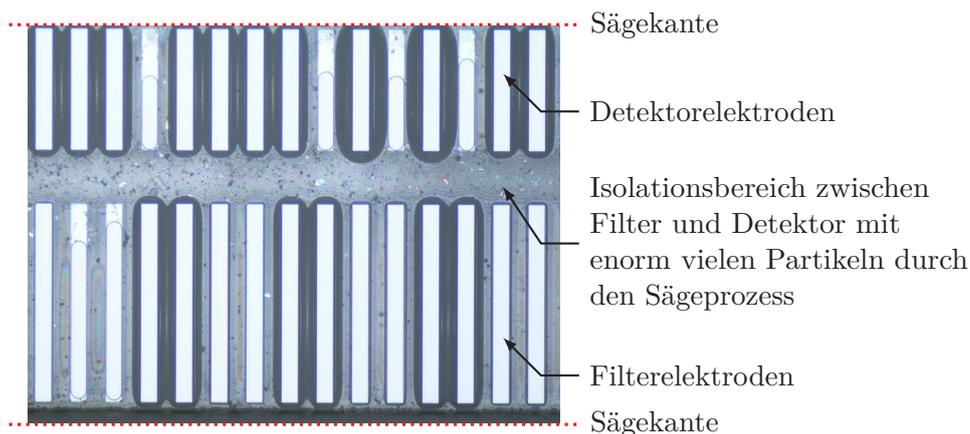


Abbildung 5.18: Ein beispielhaftes Ergebnis der Vorversuche zur Chipvereinzlung durch Wäfersägen entlang vorgegebener Sägefugen nach Abbildung 5.17. Der Blick von oben durch den BCB-gebondeten Deckel aus Borofloat in die Ionenkanäle hinein zeigt sehr viele Partikel in den Kanälen, die durch den Sägeprozess eingebracht wurden. Diese können nicht entfernt werden und stellen ein hohes Risiko für mögliche Kurzschlüsse zwischen den Elektrodenstrukturen dar.

Aufgrund der Voruntersuchung zur Chipvereinzlung wurde ein alternatives Konzept für die spätere technologische Umsetzung entwickelt. Die Gaszufuhr über den Deckelwafer zu realisieren, erweist sich als eine sehr vielversprechende Möglichkeit. Durch zusätzliche Öffnungen kann das Probengas in den Chip strömen. Die Chipvereinzlung erfolgt dadurch außerhalb der aktiven Gebiete und die Deckelöffnungen sind beim Sägeprozess durch die Sägefolie abgeschlossen. Das Eindringen von Fremdpartikeln in die Ionenkanäle ist somit ausgeschlossen. Zudem stellt die plane Oberfläche des Deckelwafers eine geeignete

Kontaktfläche dar, um eine dichte Verbindung zwischen Chip und Gaszufuhr beispielsweise durch Kleben herzustellen. Die vorgestellten Nachteile des Konzepts nach Abbildung 5.17 sind damit vollständig vom Sägeprozess entkoppelt. Zusätzlicher Aufwand entsteht durch die Ätzung der Gaseinlassöffnungen im Deckelwafer sowie die notwendige Justage von Deckel- und Filtersubstrat beim Waferbonden.

5.6 Integration der Vorversuche in ein erweitertes Bauelementkonzept

Auf Grundlage des im vorliegenden Kapitel identifizierten Bauelementkonzepts Sandwich-Struktur und unter Einbeziehung der Ergebnisse der durchgeführten Vorversuche folgt das erweiterte Bauelementkonzept für das angestrebte Bauelement nach Abbildung 5.19.

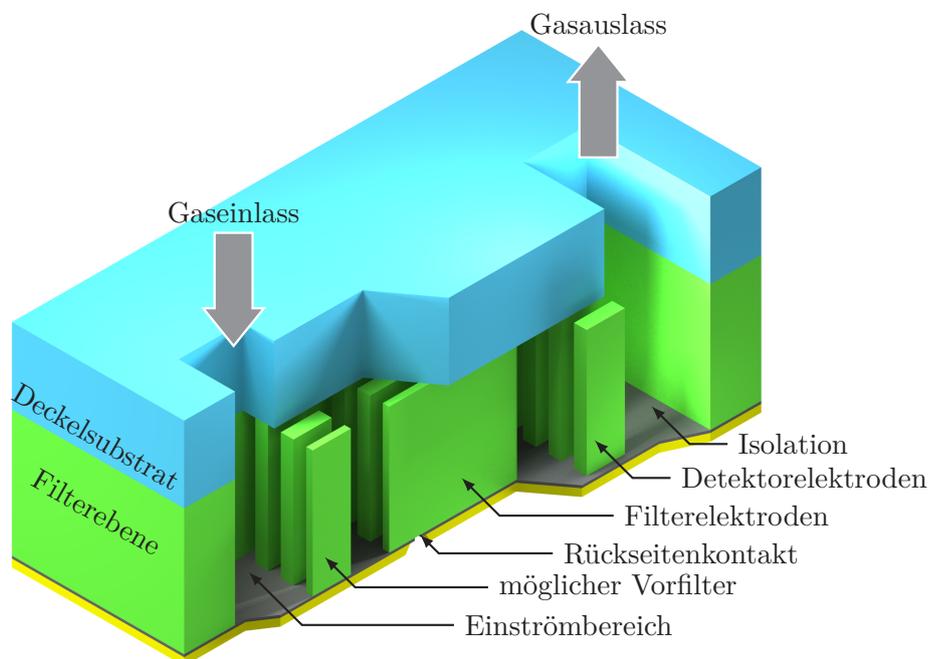


Abbildung 5.19: Erweitertes Bauelementkonzept basierend auf der Sandwich-Struktur nach Abbildung 5.3. Die Gaszufuhr erfolgt über Öffnungen im Deckelwafer und der Strömungsweg im Bauelement durch die geätzten Ionenkanäle entlang der frei stehenden Elektrodenstrukturen.

Die Umsetzung eines integrierten Ionenfilters mit Ionendetektor für ein miniaturisiertes Ionenmobilitätsspektrometer basiert auf der Weiterführung des Bauelementkonzepts Sandwich-Struktur gemäß Unterabschnitt 5.1.2. Gegenüber den alternativ untersuchten Konzepten Planar-Aufbau und erweiterte Tiefenstruktur stellt die Sandwich-Struktur eine einfache Realisierungsmöglichkeit unter Wahrung einer großen Flexibilität bezüglich zukünftiger Erweiterungen dar.

Für die technologische Umsetzung stellten sich BSOI-Wafer als besonders geeignet heraus. Der dadurch vorgegebene Aufbau aus zwei Siliziumschichten und die integrierte Isolationsschicht kann für einen einfach umzusetzenden Technologieablauf genutzt werden.

Die Elektrodenstrukturen und Ionenkanäle werden in die Filterseite mittels Trockenätzen eingebracht. Gegenüber nasschemischen Ätzverfahren können bei Bedarf flexibel Geometrieadjustungen umgesetzt werden. Die in den Vorversuchen zuverlässig erreichte Ätztiefe von $500\ \mu\text{m}$, bei einem Elektrodenabstand und einer Elektrodenbreite von $50\ \mu\text{m}$, wird als weitere Randbedingung für die Höhe der Filterebene festgelegt. Dies stellt die Integration des in Abschnitt 4.3 gewählten Arbeitspunkts für den Ionenfilter und Detektor bei der Bauelementdimensionierung sicher.

Die Kontaktierung der Elektroden erfolgt auf der Kontaktseite des BSOI-Wafers durch Kontaktgruben. Nasschemisch hergestellte TMAH-Gruben ermöglichen die Kontaktierung der einzelnen Elektroden auf der Filterseite. Als Isolationsmaterial erwies sich ein PE-CVD-Oxid als geeignet. Bezüglich der Metallisierung kann reines Aluminium mittels Aufdampfen oder AlSiCu mittels Sputtern abgeschieden werden. Trotz Implantation einer hochdotierten Zwischenschicht in den Silizium-Halbleiter stellt sich in den Vorversuchen kein OHMScher Metall-Halbleiter-Kontakt ein. Für die weitere Ursachenanalyse wurden Fragestellungen abgeleitet, die in weiterführenden experimentellen Untersuchungen parallel zur Herstellung erster Demonstrator-Chips erfolgten. Die Ergebnisse sind in Abschnitt 7.2 dargestellt.

Für eine einfache Anbindung der Gasan Kopplung der vereinzelt Chips wurde für das Bauelementkonzept die Gaszufuhr über Öffnungen im Deckelwafer gewählt. Dadurch werden Schwachstellen wie Kurzschlüsse der Elektrodenstrukturen durch Partikel oder unebene Kontaktflächen für die Gasanbindung resultierend aus dem Sägeprozess eliminiert. In die Filterseite des BSOI-Wafers sind entsprechende Ein- und Ausströmbereiche sowie mögliche Vorfilter als mechanischer Schutz der Elektroden vor eindringenden Partikeln und zur Reduzierung von Strömungsturbulenzen beim Eintritt der Gasströmung in den Filterbereich vorzusehen. Weitere Untersuchungen bezüglich der Relevanz eines Vorfilters sind im folgenden Kapitel parallel zur Bauelementdimensionierung und Simulation dargestellt.

Die Abbildung 5.19 zeigt den Querschnitt durch ein mögliches Bauelement, das mit der beschriebenen Methode und den am Fraunhofer IPMS gegebenen Anlagen und deren Spezifika umgesetzt werden kann. Der sich daraus ergebende Gesamttechnologieablauf wird in Kapitel 7 vorgestellt.

6 Bauelementauslegung für ein Ionenmobilitätsspektrometer

Nachdem im vorhergehenden Kapitel 5 das erweiterte Bauelementkonzept erarbeitet und Empfehlungen zur technologischen Umsetzung abgeleitet wurden, erfolgt in diesem Kapitel die geometrische Dimensionierung der Bauelemente und die Integration der Teilkomponenten Ionenfilter und Detektor. Grundlage bildet der in Abschnitt 4.3 abgeleitete Parameterraum und der gewählte Arbeitspunkt.

In Voruntersuchungen werden spezielle Teilaspekte betrachtet. Schließlich werden aus den verfügbaren Daten eine Vorzugsvariante und mögliche Designvarianten für das umzusetzende Bauelement abgeleitet.

6.1 Voruntersuchungen für die Bauelementdimensionierung

Im Vorfeld der Bauelementauslegung soll ein erweitertes Ersatzschaltbild abgeleitet werden, das sich aus der konkreten Elektrodenanordnung ergibt. Diesbezüglich wird auch der Einfluss der beobachteten Probleme bei den Metall-Halbleiter-Kontakten auf das hochfrequente Filtersignal hergeleitet. Ein zweiter Aspekt untersucht die entstehenden Fluidströmungen im Bauelement und leitet einen Vorfilter zur Gaskonditionierung ab.

6.1.1 Simulation des elektrischen Verhaltens mit einem erweitertem Ersatzschaltbild

Nachdem in Unterabschnitt 4.1.4 ein R-C-Glied als Ersatzschaltung des Ionenfilters eingeführt wurde, soll dieses mit Hilfe des gewählten Bauelementkonzepts und den sich daraus ergebenden Randbedingungen erweitert werden. Dies ermöglicht eine detailliertere Aussage über den Spannungsabfall über den Filterelektroden und den unerwünschten parasitären Elementen.

Ausgehend vom Aufbau nach Abbildung 6.1 (a) ergibt sich neben der eigentlichen Filterkapazität C_{Fi} eine weitere parasitäre Kapazität über der vergrabenen Oxidschicht C_{BOX} , die sich zwischen den Elektroden und dem Silizium-Substrat auf der Kontaktseite ausbildet. Mit der Elektrodenbreite b_{El} , der Oxiddicke d_{BOX} sowie der Filterlänge L_{Fi} lässt sich diese nach der allgemeinen Dimensionierungsgleichung für eine Kapazität zu

$$C_{\text{BOX}} = \varepsilon_0 \varepsilon_{\text{BOX}} \frac{L_{\text{Fi}} b_{\text{El}}}{d_{\text{BOX}}} \quad (6.1)$$

bestimmen. Dabei ist ε_0 die elektrische Feldkonstante und ε_{BOX} die stoffabhängige Permittivität des eingesetzten Isolators SiO_2 .

Die Widerstände werden im betrachteten Aufbau vor allem durch den Kontaktwiderstand aus dem Metall-Halbleiter-Kontakt R_{M-HL} sowie den Elektroden R_{EI} vorgegeben. Der Elektrodenwiderstand

$$R_{EI} = \rho_{Si} \frac{L_{Fi}}{b_{EI} h_{EI}} \quad (6.2)$$

ist von den geometrischen Abmessungen aus Breite b_{EI} , Länge L_{Fi} und Höhe h_{EI} der Elektroden und dem spezifischen Widerstand ρ_{Si} des eingesetzten Siliziumsubstrats abhängig.

Gemäß den Ergebnissen aus Abschnitt 5.6 kann die Dimensionierung der diskreten Ersatzschaltungselemente mit den Elektrodenabmessungen $b_{EI} = 50 \mu\text{m}$ und $h_{EI} = 500 \mu\text{m}$ erfolgen. Die Länge des Ionenfilters L_{Fi} ergibt sich gemäß Tabelle 4.2 zu $1440 \mu\text{m}$. Die Dimensionierung des Elektrodenwiderstands R_{EI} ist vom spezifischen Widerstand ρ_{Si} des Grundmaterials abhängig. Dieser liegt bei dem zur Verfügung stehenden Siliziumsubstrat in der Größenordnung zwischen $1 \Omega \text{cm}$ und $0,1 \Omega \text{cm}$.

Aus Abbildung 6.1 (a) geht die Zuordnung zwischen den diskreten Ersatzschaltungselementen und der Geometrie hervor.

Eine Überführung aller Elemente in eine Ersatzschaltung ist in Anbetracht der zu erwartenden hohen Anzahl an Ionenkanälen sehr aufwendig. Aufgrund der sich wiederholenden Elementanordnungen ist die Einführung einer Einheitszelle zielführender. Diese bildet die Kapazitäten, Widerstände sowie die sich ergebenden Gesamtströme durch die Ersatzschaltelemente korrekt ab und kann mit diverser Software simuliert werden. Die nachfolgenden Betrachtungen beziehen sich auf die Untersuchung dieser Einheitszelle nach Abbildung 6.1 (b).

Bei Vergleich der eingeführten Einheitszelle mit der einfachen R-C-Ersatzschaltung nach Abbildung 4.5 fällt der zusätzliche Zweig durch die Kapazität der vergrabenen Oxidschicht C_{BOX} auf. Wegen der geringen Dicke dieser Oxidschicht ergibt sich im Vergleich zur eigentlichen Filterkapazität eine große parasitäre Kapazität. Die dadurch verursachten Verschiebungsströme müssen zum einen von der Quelle erzeugt werden. Zum anderen verursachen diese parasitären Ströme über den Zuleitungswiderständen einen größeren Spannungsabfall, der das eigentliche Filtersignal über der Filterkapazität reduziert und im Ionenfilter zu geringeren Feldstärken führt. Im Extremfall können die für eine selektive Filterung benötigten Feldstärken nicht erreicht werden.

Eine weitere Problematik ist das Kontaktverhalten zwischen Metall und Halbleiter. Im Vorversuch aus Unterabschnitt 5.3.5 zeigte der Kontakt ein sperrendes und hochohmiges Verhalten. Mit Hilfe der Ersatzschaltung kann der maximale Widerstand sowie der Einfluss der nichtlinearen Kennlinie von R_{M-HL} abgeschätzt werden.

Bei Betrachtung eines ideal linearen Verhaltens des Metall-Halbleiter-Übergangs, kann unter den angegebenen Randbedingungen mit $R_{M-HL} < 200 \Omega$ das über der Filterkapazität abfallende Spannungssignal für den Betrieb des Ionenfilters genutzt werden. Bei Werten kleiner 50Ω ist der Einfluss des Metall-Halbleiter-Übergangs vernachlässigbar.

Die Schaltungssimulation mit der real gemessenen, stark nichtlinearen und sperrenden Widerstandskennlinie aus Abbildung 5.15 zeigt, dass unter diesen elektrischen Randbedingungen ebenfalls der Betrieb des Ionenfilters möglich ist. Es empfiehlt sich, den

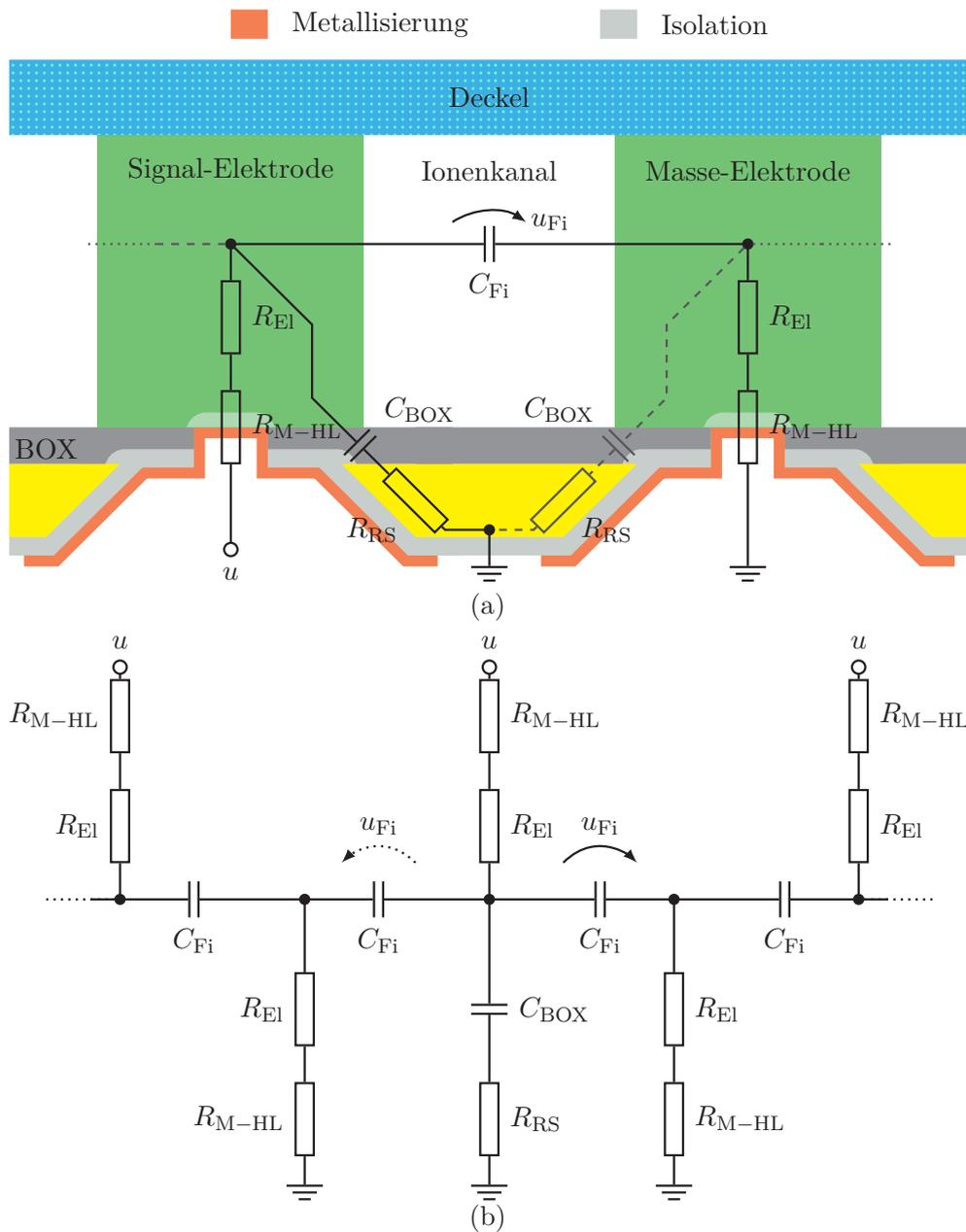


Abbildung 6.1: Überführung der Elektrodenanordnung gemäß Bauelementkonzept in ein elektrisches Ersatzschaltbild mit diskreten Elementen. (a) Zuordnung der diskreten Elemente einer elektrischen Ersatzschaltung zum Aufbau des Rückseitenkontakts bei der Kontaktierung der Elektroden. Der gestrichelte Pfad stellt eine Kapazität zwischen der Masseelektrode und dem Rückseitensubstrat dar und ist von Bedeutung, wenn die Kontaktwiderstände zwischen Metall und Halbleiter in der Größenordnung oder oberhalb des komplexen Widerstands der BOX-Kapazität liegen. Im Rahmen dieser Arbeit kann dieser Strompfad jedoch vernachlässigt werden. Teilabbildung (b) zeigt das aus (a) abgeleitete Ersatzschaltbild mit Randelementen, das als Einheitszelle eine schnelle elektrische Simulation erlaubt.

vergleichsweise hohen Spannungsabfall über dem Metall-Halbleiter-Kontakt mit einer größeren Spannungsamplitude am Schaltungseingang zu kompensieren. Die Abbildung 6.2 zeigt den qualitativen Verlauf zwischen dem am Eingang eingprägten und dem über der Filterkapazität abfallenden Spannungssignal.

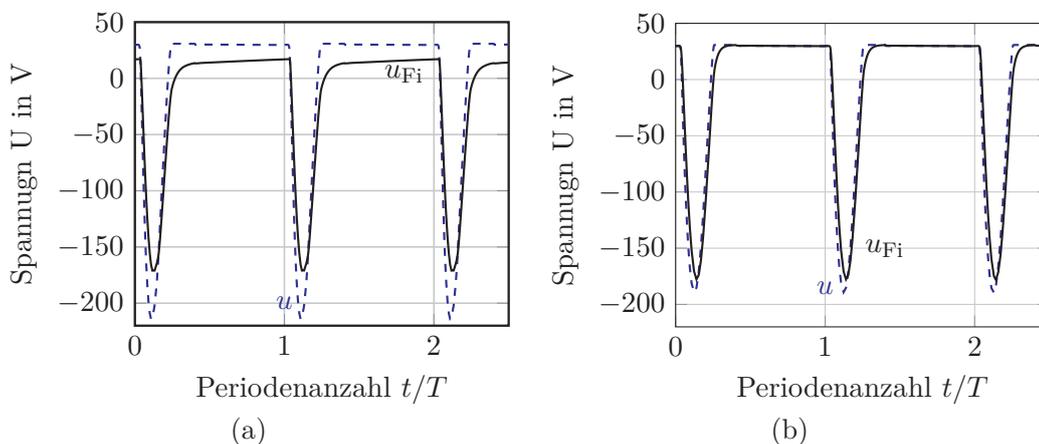


Abbildung 6.2: Ergebnis der Schaltungssimulation mit (a) sperrendem und (b) idealem Kontaktverhalten bei einer Frequenz von 16 MHz. Aus den Spannungsverläufen geht hervor, dass bei dem sperrenden Kontakt eine deutlich größere Spannungsamplitude am Eingang u gewählt werden muss, um eine vergleichbare Spannungsamplitude über dem Filter u_{Fi} zu erreichen. Bei einem idealen Kontaktverhalten fällt der Unterschied zwischen der Anregungsspannung u und der über der Filterkapazität abfallenden Spannung u_{Fi} deutlich geringer aus.

Ein weiterer Aspekt zur Bauelementauslegung ist das genutzte Grundsubstrat. Dieses wurde aufgrund der Verfügbarkeit am Fraunhofer IPMS ausgewählt. Das Elektrodenmaterial besteht aus einem relativ hochohmigen Grundmaterial, aus dem die Filterelektroden gebildet werden. Das Substrat, über das die Kontaktgruben realisiert und die Verschiebungsströme über das BOX abgeleitet werden, ist mit $0,025 \Omega \text{ cm}$ sehr niederohmig, sodass der Anteil parasitärer Ströme bei Verwendung des vorhandenen Materials sehr groß ist. Für eine Weiterführung der Thematik über den Rahmen dieser Arbeit hinaus kann durch Wahl der elektrischen Parameter des Grundmaterials eine deutliche Reduzierung der parasitären Ströme und damit eine Verbesserung des Gesamtverhaltens erzielt werden.

6.1.2 Dimensionierung des Einströmbereichs und des Vorfilters

Eine wichtige Bedingung der Fluidik im Ionenfilter ist die Einhaltung laminarer Strömungen zwischen den Filterelektroden. Wie Unterabschnitt 4.1.3 zeigte, müssen die Fluidgeschwindigkeiten und Elektrodenabstände zwischen parallel verlaufenden, unendlich ausgedehnten Platten derart gewählt werden, dass die kritische REYNOLDS-Zahl nicht überschritten wird.

Im Bauelement selber erfolgt die Gaszufuhr gemäß dem erweiterten Bauelementkonzept nach Abbildung 5.19 über den Deckelwafer. Bevor die Ionen in den Bereich zwischen

den Filterelektroden eindringen, müssen diese einen Richtungswechsel vollziehen. Um sicherzustellen, dass die Geschwindigkeitskomponenten senkrecht zu den Filterelektroden gering gegenüber denen in Kanalrichtung sind, empfiehlt sich der Einsatz eines fluidisch wirkenden Vorfilters. Diese Strukturen sind elektrisch kurzgeschlossen und haben daher keinen Einfluss auf die ionisierten Gasbestandteile. Die notwendige Länge eines solchen Vorfilters lässt sich mit Hilfe von Grenzschichtströmungen abschätzen. Die Grenzschichten bilden sich aus, sobald ein Fluid entlang einer Wand strömt. Die Grundlagen dazu können diverser Literatur wie *Kuhlmann* [162] oder *Sigloch* [163] entnommen werden.

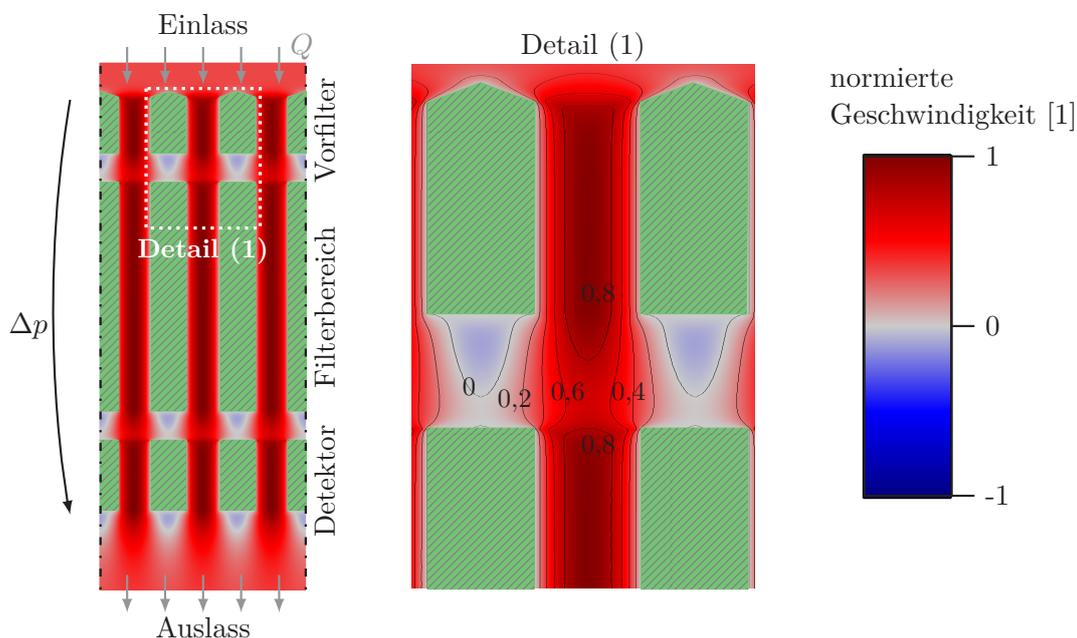
Sobald eine Fluidströmung in eine Kanalstruktur eindringt, bildet sich an den Grenzflächen eine derartige Grenzschichtströmung aus. Erst nach einer definierten Einlaufstrecke L_e hat sich die Einlaufströmung in die Rohrströmung gewandelt. Das im Eingangsbereich konstante Geschwindigkeitsprofil wandelt sich innerhalb dieses Bereichs zu einem parabolischen Profil gemäß Abbildung 4.3 (b). Das Verhältnis aus der gesuchten Einströmlänge L_e und der Kanalabmessung d lässt sich durch

$$\frac{L_e}{d} = S_e \text{Re} \quad (6.3)$$

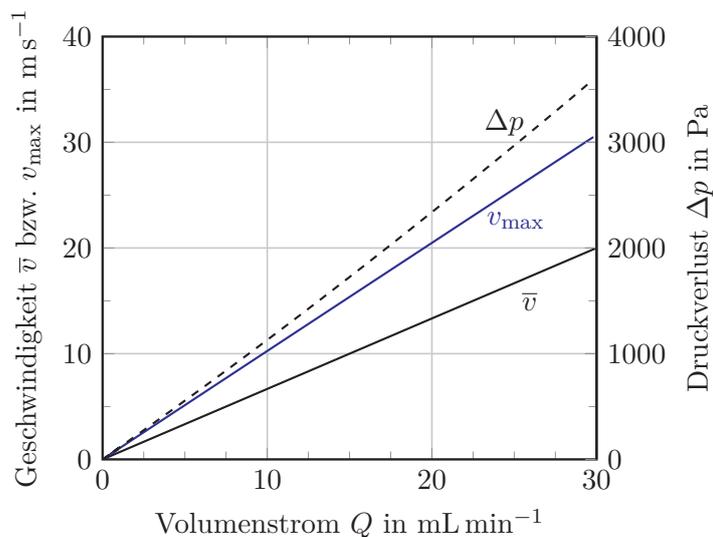
ausdrücken. Für den Vorfaktor S_e existieren in der Literatur verschiedene Angaben. *Kuhlmann* [162] und *Sigloch* [163] geben Werte zwischen 0,02 und 0,06 an.

Mit Hilfe von begleitenden Strömungssimulationen konnte gezeigt werden, dass ein Vorfilter die Einströmlänge des Fluids zwischen den Filterelektroden deutlich verkürzt. Beispielhaft stellt Abbildung 6.3 die Strömungsverhältnisse und allgemeine Fluideigenschaften bei einem Elektrodenabstand von $50 \mu\text{m}$ dar. Für die Umsetzung des Bauelements wird daher ein Vorfilter empfohlen. Zudem garantiert dieser, dass größere Fremdpartikel nicht zwischen die Filterelektroden gelangen und die Gefahr von Kurzschlüssen durch mögliche eindringende Partikel minimiert wird.

Zudem zeigen die Ergebnisse, dass die gewählten Isolationsabstände zwischen den Elektrodenstrukturen von $150 \mu\text{m}$ geeignet sind. Bei diesen hält sich die Aufweitung der Strömung in Grenzen, sodass beim Übergang der Ionenströmung zwischen den Elektroden keine Verwirbelungen und andere Beeinflussungen auftreten.



(a)



(b)

Abbildung 6.3: Strömungstechnische Auslegung und Integration von Vorfilter, Ionenfilter und Ionendetektor in ein Bauelement. Dargestellt ist in (a) eine auf die maximale Geschwindigkeit normierte Geschwindigkeitsverteilung innerhalb der Strukturen und in (b) ausgewählte Eigenschaften eines Ionenkanals mit der Kanalbreite $d_{\text{EI}} = 50 \mu\text{m}$ und der mittleren Geschwindigkeit $\bar{v} = 15 \text{ m/s}$ und einer Kanalhöhe von $500 \mu\text{m}$.

6.2 Zusammenfassung der Voruntersuchungen und Ableitung von Designvarianten

Abschnitt 6.1 zeigte die Möglichkeiten zur Simulation spezieller Fragestellungen, wie dem genauen elektrischen Verhalten und den zu erwartenden Strömungsbedingungen, auf.

Die Untersuchungen zum Strömungsverhalten legten die Vorteile eines Vorfilters auf den Einströmbereich dar. Zusätzlich wurden sinnvolle Abstände zwischen den Einzelkomponenten abgeleitet, sodass eine Bauelementauslegung erfolgen konnte.

Die um das Bauelementkonzept erweiterte elektrische Ersatzschaltung verdeutlichte den Einfluss der vergrabenen Oxidschicht und den Einfluss der Kontaktwiderstände.

Die vergrabene Isolationsschicht stellt eine parasitäre Kapazität dar und verursacht mit den vorliegenden Wafereigenschaften nicht zu vernachlässigende Verschiebungsströme. Diese höheren Ströme müssen von der Schaltungselektronik aufgebracht und bei deren Entwicklung hinzugezogen werden. Darüber hinaus muss dieser Aspekt auch beim Bauelementdesign und der Auslegung der Leiterbahnen auf den Chip durch eine geeignete Metallisierung und einen ausreichend großen Leiterbahnquerschnitt beachtet werden. In diesem Zusammenhang ist Elektromigration der Aluminiummetallisierung zu vermeiden.

Für weiterführende Entwicklungen über den Rahmen dieser vorliegenden Arbeit hinaus können diese parasitären Einflüsse z. B. durch ein hochohmiges Material auf der Kontaktseite des BSOI-Ausgangswafermaterials bzw. eine dickere vergrabene Oxidschicht zur Minimierung der parasitären Kapazität optimiert werden.

In den technologischen Vorbetrachtungen aus Kapitel 5 zeigte der Metall-Halbleiter-Kontakt ein sperrendes Verhalten. Die Ursachen dafür konnten im Rahmen der technologischen Vorversuche nicht identifiziert werden. Zur Bewertung dieses Einflusses auf das elektrische Bauelementverhalten erfolgten deshalb weitere Simulationen. Diese Untersuchungen wurden mit dem erweiterten elektrischen Ersatzschaltbild unter Berücksichtigung des real gemessenen Kontaktverhaltens durchgeführt. Trotz der sperrenden und stark nichtlinearen Charakteristik fällt über der eigentlichen Filterkapazität ein zum Betrieb des Ionenfilters geeigneter Signalverlauf ab. Die Auswirkungen der parasitären Elemente führt aber zu deutlich reduzierten Amplituden. Deshalb sollte diese Kontaktproblematik bei der technologischen Umsetzung analysiert werden. Widerstände in der Größenordnung von $50\ \Omega$ bis $100\ \Omega$ sollten einen zu vernachlässigenden Einfluss auf den Signalverlauf haben.

Eine potentielle Schwachstelle der sperrenden Kontakte ist im Zusammenhang mit der Messung niedriger Ionenströme im pA-Bereich zu suchen. Der hochohmige Einfluss ist derzeit unbekannt und muss bei der Charakterisierung der Teilkomponente Ionendetektor betrachtet werden.

Im Rahmen der Filterauslegung in Kapitel 4 konnte der Einfluss der Diffusion vor allem bei sehr großen elektrischen Feldstärken nicht geschlossen beschrieben werden. Zur Auslegung einer Vorzugsgeometrie diente letztendlich eine sinnvolle Anzahl an Feldzyklen, die ein Ion bei Durchqueren des Ionenfilters erfährt. Ebenso trifft dies auch auf den Filterquerschnitt zu. Um die Vergleichbarkeit zu bestehenden Lösungen zu gewährleisten, wurde sich am OWLSTONE- und DRAPER-Design gemäß Tabelle 4.3 orientiert. Zur Abschätzung des Einflusses dieser Größen wurden im Rahmen dieser Arbeit

Designvarianten mit variiertes Filtergeometrie nach Tabelle 6.1 erstellt, die eine spätere experimentelle Beurteilung im Rahmen der Bauelementcharakterisierung erlauben.

Der Filterquerschnitt wurde im Design über die Anzahl der parallelen Ionenkanäle eingestellt. Bei einer Kanaltiefe von $500\ \mu\text{m}$, die aus den technologischen Voruntersuchungen aus Kapitel 5 resultiert, ergeben sich für einen Filterquerschnitt von $1,5\ \text{mm}^2$ 60 und für $2,5\ \text{mm}^2$ 100 parallele Kanäle.

Darüber hinaus wurde der Elektrodenabstand und die Elektrodenbreite von jeweils $50\ \mu\text{m}$ innerhalb der Designvarianten nicht verändert. Damit orientieren sich die Designs an den Teststrukturen aus den Voruntersuchungen aus Kapitel 5. Der Aufwand für die Anpassung der Technologieschritte, v. a. das Tiefenätzen der Ionenkanäle, wird damit als verhältnismäßig gering eingeschätzt und ermöglicht eine schnelle Umsetzung erster Bauelemente.

Tabelle 6.1: Übersicht über die zu realisierenden Designvarianten. Angegeben sind die Hauptparameter, die ausgehend von einem Referenzdesign basierend auf dem Arbeitspunkt aus Tabelle 4.2 variiert wurden. Die Kanalbreite bzw. der Elektrodenabstand d_{EI} und die Elektrodenbreite b_{EI} sind konstant und betragen jeweils $50 \mu\text{m}$, zudem wurde eine Kanaltiefe bzw. Elektrodenhöhe h_{EI} von $500 \mu\text{m}$ gemäß den technologischen Vorversuchen gewählt.

Design	Elektroden- abstand d_{EI}	Filterquer- schnitt A_{\bullet}	Feldwechsel N_f	Ionen- kanäle	Bemerkungen
1-2.5_1200	$50 \mu\text{m}$	$2,5 \text{ mm}^2$	1200	100	Referenzdesign
3-2.5_600	$50 \mu\text{m}$	$2,5 \text{ mm}^2$	600	100	kurzer Filter: Einfluss Diffusion auf Selektivität
5-1.5_1200	$50 \mu\text{m}$	$1,5 \text{ mm}^2$	1200	60	reduzierter Filterquerschnitt: Einfluss Querschnitt auf Sensitivität
7-1.5_1200	$50 \mu\text{m}$	$1,5 \text{ mm}^2$	600	60	kurzer Filter und reduzierter Filterquerschnitt

7 Technologische Umsetzung und Untersuchung der Kontaktproblematik

In den vorangegangenen Kapiteln wurde ein vielversprechendes Bauelementkonzept für einen Ionenfilter und Detektor erarbeitet und die Möglichkeiten zur technologischen Umsetzung untersucht. Weiterhin gingen aus der Simulation des Ionenfilters und Detektors eine Vorzugsgeometrie und sinnvolle Designvarianten für die Umsetzung eines miniaturisierten Bauelements auf Grundlage der Differenzionenmobilitätsspektrometrie hervor. Das aktuelle Kapitel 7 verbindet beide Teilkonzepte und erarbeitet einen detaillierten Technologieablauf, mit dem die Bauelemente der Erstcharakterisierung hergestellt wurden.

7.1 Umsetzung Filter- und Detektordemonstrator

Aus den in Kapitel 5 abgeleiteten technologischen Möglichkeiten und den in Kapitel 6 dargestellten Randbedingungen zum Bauelementdesign und den elektrischen Parametern erfolgt in Abschnitt 7.1 die Konkretisierung des technologischen Herstellungsablaufs. In den vorangegangenen Voruntersuchungen wurden die Technologiekomponenten

- Verwendung von BSOI-Wafern als Grundmaterial,
- Herstellung der Ionenkanäle mittels Trockenätzen,
- Kontaktierung der trockengeätzten Elektroden über einen Rückseitenkontakt in Anlehnung an den Ablauf nach Abbildung 5.12, und
- Verschluss der Ionenkanäle mit einem Deckelwafer mit Hilfe von BCB als Polymer für das Adhäsivwaferbonden

zur Herstellung von Teilkomponenten für das in der vorliegenden Arbeit entwickelte Bauelementkonzept identifiziert. Die Übersicht in Tabelle 7.1 fasst diese detailliert zusammen.

7.1.1 Auswahl der Metallisierung

Die Auswahl einer geeigneten Metallisierung für die Zuleitungen zu den Rückseitenkontakten in Verbindung mit den zu erwartenden Verschiebungsströmen für den Betrieb des Ionenfilters, die Kombination der Vorder- und Rückseitenbearbeitung des BSOI-Ausgangsmaterials und des Deckelwafers, sowie apparative Restriktionen und Spezifika der verwendeten Anlagen sind beispielhafte Randbedingungen, die in die Erstellung des Gesamttechnologieablaufs eingingen. Parallel dazu waren potentielle Schwachstellen im

Tabelle 7.1: Gegenüberstellung der identifizierten technologischen Teilkomponenten als Grundlage für die Umsetzung des Gesamttechnologieablaufs.

Teilkomponente	Verfahren und Materialien
Ausgangswafer	BSOI-Wafer, aufgrund Verfügbarkeit vorgegeben Filterebene: 500 μm n-Silizium, $\rho_{\text{Si}} = (0,1 \dots 1,0) \Omega \text{ cm}$ vergrabenes Oxid (BOX): 1 μm SiO_2 Kontaktebene: 30 μm (1 0 0)-Silizium, $\rho_{\text{Si}} < 0,025 \Omega \text{ cm}$
Herstellung Ionenkanäle und Elektroden	Strukturierung der Filterebene mittels Trockenätzverfahren DRIE Ätztiefe: 500 μm Elektrodenbreite/-abstand: 50 μm Breite der Isolationsgräben: (150 \dots 250) μm Ätzstopp auf BOX
elektrische Kontaktierung der Elektroden	Realisierung über Kontaktgruben gemäß Abbildung 5.12 nasschemische Strukturierung der Gruben in TMAH Isolationsmaterial: PE-CVD-Oxid Metallisierung Zieldicke: 2 μm Dampfen: Aluminium Sputtern: Aluminium, AlSiCu
Verschluss der Ionenkanäle	Deckelwafersubstrat mit Gaseinlassöffnungen Waferbonden: adhäsiv mit Bencocyclobuten (BCB) DRIE-Ätzung der Gaseinlassöffnungen

Ablauf zu identifizieren und möglichst durch zusätzliche Tests oder Inspektionen zu bewerten.

Die Simulationen mit Hilfe eines elektrischen Ersatzschaltbildes zeigten, dass die Verschiebungsströme, ausgehend von den hohen Frequenzen von 16 MHz bei kleinen Elektrodenabständen von 50 μm und den sich aus der Geometrie ergebenden Kapazitäten, vor allem bei Polaritätswechsel des an den Ionenfilter angelegten Filtersignals sehr hohe Werte von z. T. einigen 10 mA pro Einzelkontakt annehmen. Dieser Aspekt hat einen entscheidenden Einfluss auf die Wahl der Metallisierung. Prinzipiell stehen am Fraunhofer IPMS reines Aluminium mittels Dampfen und Sputtern sowie die Legierung AlSiCu mittels Sputtern für die Prozessintegration zur Auswahl. Beide Materialien unterscheiden sich bezüglich ihrer Anfälligkeit für Elektromigration. Bei großen Stromdichten erfolgt nach *Black* [164, 165] aufgrund des elektrischen Stroms ein Stofftransport bevorzugt entlang der Korngrenzen des Materials. Dies kann zu Materialansammlungen (hillocks) oder zu Hohlräumen (voids) führen. Durch den letzteren Effekt können bei elektrischen Zuleitungen Unterbrechungen insbesondere im Bereich erhöhter Stromdichten entstehen,

die wiederum zu einem Ausfall des Bauelements führen können. In Abhängigkeit der Stromdichte und des Materials kann über die Beziehung

$$\text{MTTF}_{\text{DC}} = \frac{A}{J^n} \exp\left(\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (7.1)$$

die mittlere Zeit MTTF_{DC} bis zum Ausfall bei Gleichströmen abgeschätzt werden. In dieser empirischen Beziehung ist A eine Materialkonstante, J die Stromdichte, n ein Exponent, E_A die Aktivierungsenergie für den Schädigungseffekt, k_B die BOLTZMANN-Konstante und T die Temperatur. Weiterführende Untersuchungen für Ströme mit wechselndem Vorzeichen zeigen, dass mit zunehmender Frequenz der Einfluss der Elektromigration abnimmt. Es zeigt sich, dass die Zunahme von MTTF bei sehr großen Frequenzen von mehreren MHz nicht weiter zunimmt und eine Sättigung eintritt. In diversen Veröffentlichungen z. B. von *Tao et al.* [166–168] wurde der Einfluss zwischen der Belastung bei gleich- und hochfrequentem Wechselstrom untersucht. Demnach stellt sich bei Frequenzen im kHz-Bereich eine deutliche Zunahme der mittleren Zeit bis zum Ausfall MTTF_{AC} ein. In erster Näherung kann diese Beobachtung mit der Beziehung

$$\text{MTTF}_{\text{AC}} = 2f \text{MTTF}_{\text{DC}}^2 = \frac{2fA}{J^{2n}} \exp\left(\frac{2E_A}{k_B T}\right) \quad (7.2)$$

abgeschätzt werden. Es wird davon ausgegangen, dass durch die periodisch wechselnde Stromrichtung in gewissen Grenzen Heilungseffekte in den Metallbahnen eintreten, die zu einer größeren Lebenszeit bei vergleichbaren Stromdichten führen. Bei sehr großen Frequenzen in der Größenordnung von einigen MHz stellt sich eine Sättigung dieses Effekts ein und die mittlere Ausfallzeit MTTF_{AC} steigt nicht weiter an. Für Aluminium-Leiterbahnen mit einem Siliziumanteil von 2% werden um den Faktor 1000 und Kupfer-Leiterbahnen um den Faktor 500 größere Zeiten bis zum Ausfall gegenüber der Anregung mit konstanten Strömen angegeben. Allerdings ist von einer sehr großen Abhängigkeit vom verwendeten Material, den Abmessungen der Teststrukturen sowie anderen Randbedingungen z. B. Oxidabdeckungen der Leiterbahnen auszugehen.

Für die Umsetzung im aktuellen Bauelement im CMOS-kompatiblen Reinraum des Fraunhofer IPMS wurde daher AlSiCu gegenüber reinem Aluminium als Metallisierung favorisiert, da bei dieser Legierung die Anfälligkeit für Elektromigration durch die Zusätze gesenkt ist und alternative Materialien, wie reines Kupfer, nicht CMOS-kompatibel sind. Auf Grundlage der Ergebnisse von *Hu et al.* [169], die bei Frequenzen im MHz-Bereich und mit Stromdichten von 10 MA/cm^2 eine mittlere Zeit bis zum Ausfall von mindestens 230 h für AlSi2 erzielen, folgt für ein gewähltes MTTF von 3 bis 10 Jahren eine maximale Stromdichte von 0,5 bis $0,9 \text{ MA/cm}^2$. Dies ist für das vorliegende AlSi1.0Cu0.5 eine grobe Näherung und sollte gemessen an dem sehr großen MTTF einen genügend großen Sicherheitsfaktor für die zu erstellenden Testchips darstellen. Falls bei der späteren Charakterisierung der Proben Probleme bezüglich der maximalen Stromdichten auftreten sollten bzw. die reale Zuverlässigkeit eingeschätzt werden muss, wird eine Bestimmung der mittleren Ausfallzeit MTTF_{AC} für die genutzte Metallisierung bei den angestrebten Frequenzen empfohlen. Dies war im Rahmen der vorliegenden Arbeit aufgrund des hohen zeitlichen Aufwands zur Planung und Durchführung der Versuche nicht möglich.

Neben dieser grundsätzlichen Betrachtung zur maximalen Stromdichte wurden beim Chipdesign Stromdichteüberhöhungen v. a. an Richtungswechseln der Zuleitungen durch Vermeidung von 90°-Ecken reduziert. Darüber hinaus wurden bei den Bauelementen mit langen Filterelektroden, gemäß Design 1 und 5 nach Tabelle 6.1, Mehrfachkontaktierungen für die einzelnen Elektroden realisiert. Eine symmetrische Auftrennung der Elektrodenzuleitungen erlaubt ebenfalls eine Reduzierung der Stromdichten für jede Zuleitung.

7.1.2 Erstellen eines detaillierten Gesamttechnologieablaufs

Für den Gesamttechnologieablauf wurde die Prozessabfolge nach Abbildung 7.1 als Vorzugsvariante abgeleitet. Nach Herstellen der Oxidmasken auf der Vorder- und Rückseite des BSOI-Substrats erfolgt die komplette Herstellung der Kontaktgruben auf der Rückseite. Dies umfasst die nasschemische Ätzung der TMAH-Gruben, die Abscheidung einer geeigneten Isolation sowie Metallisierung. Elektrische Tests v. a. des Halbleiter-Kontakts können im Prozess durchgeführt und eventuelle Korrekturen vorgenommen werden. Die Trockenätzung der Ionenkanäle in die Filterseite des BSOI-Wafers erfolgt mittels DRIE-Prozess direkt nach der erfolgreichen Herstellung der Rückseitenkontakte. Der Prozess wurde, basierend auf den Vorversuchen aus Abschnitt 5.2, an das konkret umgesetzte Design mit den Parametern Elektrodenabstand und Elektrodenbreite von 50 μm und der Ätztiefe von 500 μm optimiert. Dadurch sind die freistehenden Elektrodenstrukturen nur noch dem Waferbondprozess ausgesetzt. Die potentielle Gefahr eines mechanischen Abbrechens der zu diesem Zeitpunkt anfälligen Strukturen in anderen Prozessschritten wird dadurch minimiert. Nach dem Waferbonden sind diese durch den Deckelwafer gegen mechanisches Einwirken geschützt und werden durch die weitere technologische Bearbeitung nicht beschädigt.

Um die vergrabene Oxidschicht nach dem Trockenätzen nicht anzugreifen, wird die Oxidmaske des Tiefenätzens nicht entfernt.

Beim Waferbonden wird der vollständig bearbeitete BSOI-Wafer und der geöffnete Deckelwafer zwischen zwei Chucks gelegt, die unter reduzierter Atmosphäre und erhöhter Temperatur beide Wafer mit einem definierten Druck verbinden. Ein Chuck übt bei diesem Schritt Druck direkt auf die Metallisierung aus. Daher besteht prinzipiell die Gefahr, dass das weiche Metall zerdrückt wird und Unterbrechungen der elektrischen Zuleitungen die Folge sein können. Ein zusätzliches PE-CVD-Oxid auf den Metallbahnen, das nach der Herstellung der Rückseitengrube abgeschieden wird, soll einen mechanischen Schutz darstellen. Ein zusätzlicher Versuch mit den Testwafern aus Unterabschnitt 5.3.5 und dem zusätzlichen Schutzoxid zeigte die Anwendbarkeit der Vorgehensweise.

7.1.3 Verifikation des umgesetzten Herstellungsprozesses an den realisierten Demonstrator-Chips

Ein wichtiger Aspekt ist die korrekte Justage aller Prozessebenen bei der Strukturierung der einzelnen Maskierungen. Bei der Herstellung des Rückseitenkontakts erfolgte dies mittels geeigneter Teststrukturen und optischer Kontrollen. Die Justage zwischen Vorder-

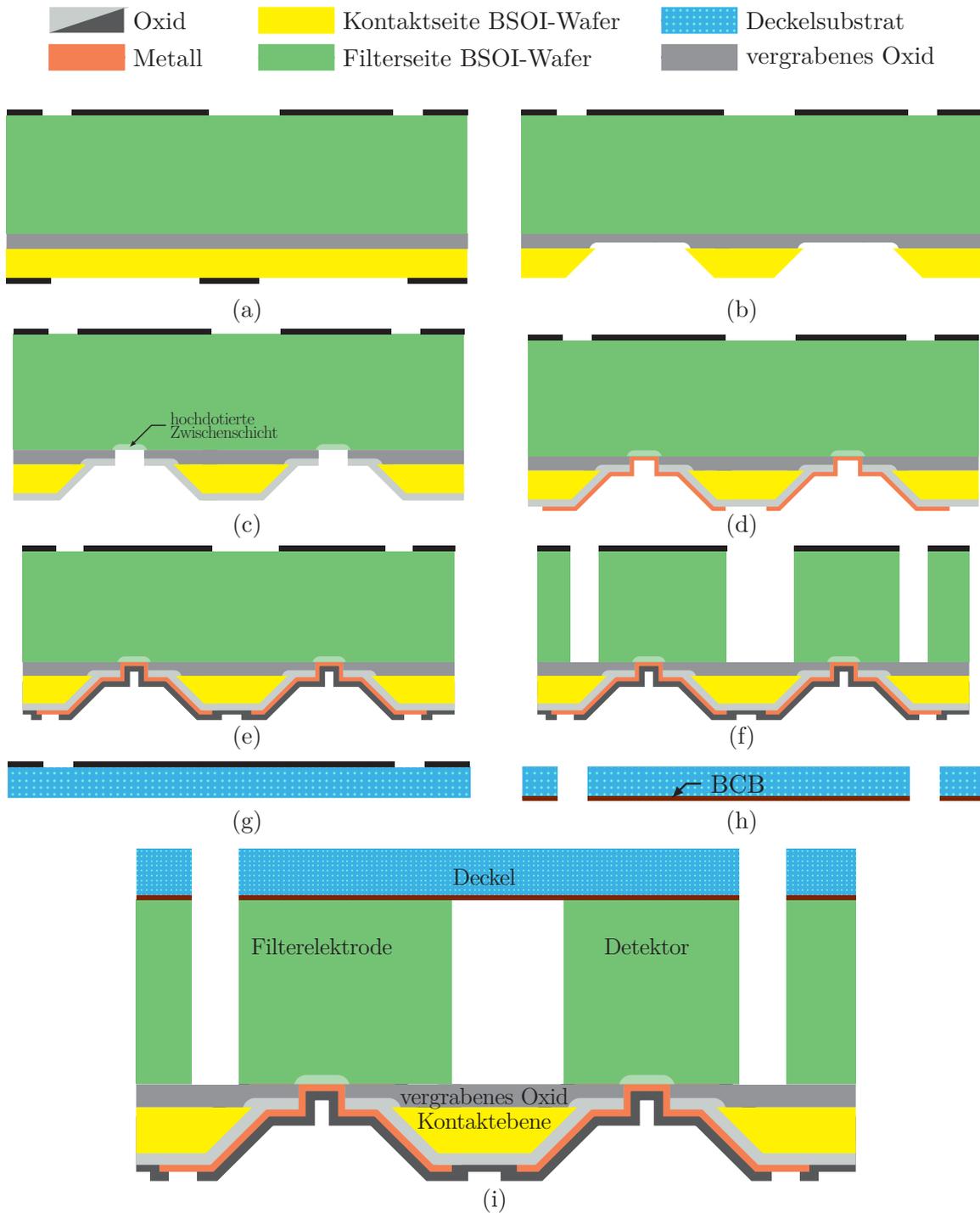


Abbildung 7.1: Technologieablauf zur Herstellung von Demonstrator-Chips (IMS-Chips) mit integriertem Ionenfilter und Detektor basierend auf dem in dieser Arbeit abgeleiteten Filter-, Bauelement- und Technologiekonzept. (a) BSOI-Ausgangswafer mit Maskierung, (b) nassgeätzte TMAH-Gruben, (c) Abscheiden Isolationsoxid und Ätzung Kontaktfenster, (d) Abscheiden + Strukturierung Metallisierung, (e) Abscheiden + Strukturierung Metallabdeckung, (f) Ätzung der Ionenkanäle mittels DRIE, (g) Deckelwafersubstrat mit Maskierung, (h) Realisierung der Öffnung im Deckelwafer + Abscheiden BCB und (i) Gesamtwafers nach Waferbonden von BSOI- und Deckelwafer.

zu Rückseite des BSOI-Wafers und des Deckelwafers ist im Prozess nicht ohne zusätzlichen Aufwand möglich. Parallel zum ersten Prozessdurchlauf mit der erarbeiteten Prozessfolge wurden zusätzliche Wafer bereitgestellt, die diese Überprüfung erfolgreich ermöglichten. Bei diesen Testwafern erfolgte hierzu keine Metallabscheidung. Dadurch kann die Lage der Kontaktgruben zu den Elektrodenstrukturen nach dem DRIE-Tiefenätzen der Ionenkanäle im Durchlichtmikroskop bewertet werden. Da das im Prozess freigelegte vergrabene Oxid (BOX) im sichtbaren Bereich transparent ist, wird hierdurch eine Kontrolle ermöglicht.

Die Prüfung der Justage beim Waferbonden ist mittels einer Infrarotlichtquelle und einem dafür geeigneten orts aufgelösten Detektor in Form einer kommerziell verfügbaren Kamera möglich. Silizium ist im relevanten Wellenlängenbereich teilweise transparent, sodass Lufteinschlüsse wie die Ionenkanäle und deren Lage zu den Öffnungen im Deckelwafer auf dem Gesamtwafers untersucht werden können. Zerstörende Verfahren wie Sägen durch aktive Chipgebiete und Messung des Versatzes zwischen Deckel- und Grundwafer im Schnitt erlauben jedoch genauere Messungen des lateralen Versatzes.

Die sich aus anlagenspezifischen Randbedingungen ergebende Forderung der Maskierung beider BSOI-Waferseiten zu Beginn der Bearbeitung führt dazu, dass die Oxidmaske auf der Filterseite allen anderen Prozessschritten, wie z. B. der Kontaktgrubenherstellung, ausgesetzt ist. Dadurch besteht immer die Gefahr, dass die Maske beschädigt oder abgedünnt wird. Die Prozessabfolge wurde deshalb so angelegt, dass diese Maskierung während der Herstellung des Rückseitenkontakts nicht durch Ätzmedien angegriffen werden kann und z. B. durch thermische Oxidationen verschlossen wird. Die Überprüfung des Maskenzustands direkt vor dem Tiefenätzen bestätigte diese Vorgehensweise und zeigte eine intakte Maskierung.

Ein erster Gesamtdurchlauf konnte nach der beschriebenen Schrittfolge erfolgreich durchgeführt werden. Die Prüfung der Justage nach Bearbeitung der Kontakt- und Filterseite des BSOI-Wafers und nach dem Waferbonden zeigte das gewünschte Ergebnis.

Die Simulation des Verhaltens mit dem elektrischen Ersatzschaltbild im vorhergehenden Unterabschnitt 6.1.1 zeigte, dass trotz sperrendem und nichtlinearem Übergangsverhalten die Metall-Halbleiter-Kontakte für einen ersten Funktionsnachweis des Ionenfilters geeignet sind. Bei diesem Gesamtdurchlauf wurde die Abfolge aus Ionenimplantation und Ausheilschritt aus den technologischen Vorversuchen umgesetzt. Dies erlaubt parallel zur weiteren Analyse des Metall-Halbleiter-Kontakts erste Messungen für die Charakterisierung der in die hergestellten Demonstrator-Chips integrierten Teilkomponenten. Die Einzelchips aus dem finalen Gesamtdurchlauf weisen demnach die bereits beschriebenen Auffälligkeiten bezüglich des elektrischen Kontaktverhaltens zwischen Metall und Halbleiter auf, was bei der weiteren Charakterisierung und der damit verbundenen Bewertung in Betracht gezogen werden muss.

7.2 Untersuchung Metall-Halbleiter-Kontakt

In diesem Abschnitt erfolgt die Untersuchung des Metall-Halbleiter-Kontakts, der in den bisher durchgeführten Vorversuchen zur Technologieentwicklung und dem ersten Durchlauf zur Herstellung erster Proben für die Charakterisierung nicht das gewünschte

OHMsche-Kontaktverhalten aufweist. Die verwendete Schrittfolge orientierte sich an vorhandenen Technologien des Fraunhofer IPMS. Ausgehend vom gewählten Ablauf nach Tabelle 7.2 sollten mögliche Ursachen für das schlechte Kontaktverhalten ermittelt und durch weitere Analysen bzw. Versuche bezüglich ihres Einflusses experimentell bewertet werden.

Tabelle 7.2: Auszug der Schritte aus dem initialen Technologieablauf zur Realisierung ohmscher Kontakte. Diese Prozessabfolge führt im bisherigen Prozessablauf zu einem sperrenden und hochohmigen Verhalten.

Technologieabfolge

- Öffnen der Kontaktlöcher in den Kontaktgruben durch Trockenätzen
 - Abscheiden Streuoxid
 - Implantation Phosphor
 - Ausheilen 30 Minuten bei 960 °C
 - Entfernen Streuoxid
 - Metallabscheidung + Strukturierung
-

7.2.1 Untersuchung Metall–Halbleiter–Interface

Im Rahmen einer Vorbewertung stellte sich die Untersuchung der Grenzfläche zwischen Metall und Halbleiter sowie der Ausheilung von Kristalldefekten infolge der Ionenimplantation als besonders aussichtsreich heraus.

Das Interface zwischen dem abgeschiedenen Metall und dem mit Phosphor implantierten Halbleiter erweist sich angesichts der Rückseitengrube als eine mögliche Schwachstelle für den gewünschten Metall-Halbleiter-Kontakt mit linearem Verhalten. Der Einfluss dieser Gruben mit den realisierten geometrischen Abmessungen auf das Kontaktverhalten war nicht bekannt. Vorstellbar ist in diesem Zusammenhang, dass bei der Materialabscheidung durch Abschattungseffekte dieses nicht in die Kontaktfenster gelangt oder es auch beim Entfernen von Materialien an den kritischen Stellen verbleibt. Besonders anfällig erscheinen die nasschemischen Prozessschritte, bei denen die jeweilige Flüssigkeit bis an diese Grenzfläche gelangen muss. Es ist durchaus vorstellbar, dass sich beim Eintauchen in die Prozesslösung an den Fensteröffnungen Gasblasen bilden, die eine komplette Benetzung an den relevanten Oberflächen durch die eingesetzten Flüssigkeiten verhindern. Die gewünschte Wirkung, z. B. eine Oxidentfernung mit der Ätzlösung BOE, kann sich damit nicht einstellen. Insbesondere ist vor dem Abscheiden der Metallisierung darauf zu achten, dass das Streuoxid vollständig entfernt wurde und somit eine elektrisch isolierende Schicht im Kontaktgebiet zum Wafer ausgeschlossen werden kann.

Um eine zuverlässige Aussage diesbezüglich zu erhalten, wurden spezielle Analysetechniken verwendet, die es erlauben derartige Schichten mit Tiefenaufösungen im nm-Bereich zu identifizieren. Analysen mit Hilfe der Elektronenmikroskopie zeigen vielfältige Möglichkeiten für die Mikroanalyse. Speziell bei der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

wird aus der zu untersuchenden Probe eine schmale Lamelle präpariert und mit Elektronen beschossen. Es werden bei dieser Methodik nur die durch die Probe transmittierenden Elektronen ausgewertet. Dies erlaubt sehr detaillierte Ansichten zum kristallinen Aufbau der Probe und kann damit Fehler z. B. verursacht durch Ionenimplantation oder Restschichten veranschaulichen. Weiterführende Grundlagen zur Elektronenmikroskopie und deren Anwendungen sind umfangreich in *Murr* [170] zusammengefasst.

Die relevante Metall-Silizium-Grenzfläche wurde mittels einer TEM-Analyse untersucht. Beispielhaft zeigt Abbildung 7.2 das Ergebnis, wonach im Interface Metall und Silizium direkt aneinandergrenzen. Die Untersuchungen gaben keine Hinweise auf das Vorhandensein von parasitären Schichten im Interface mit Schichtdicken größer als 1 nm, die in Anbetracht der erzielten Kontaktkennlinien das elektrische Verhalten beeinflussen könnten.

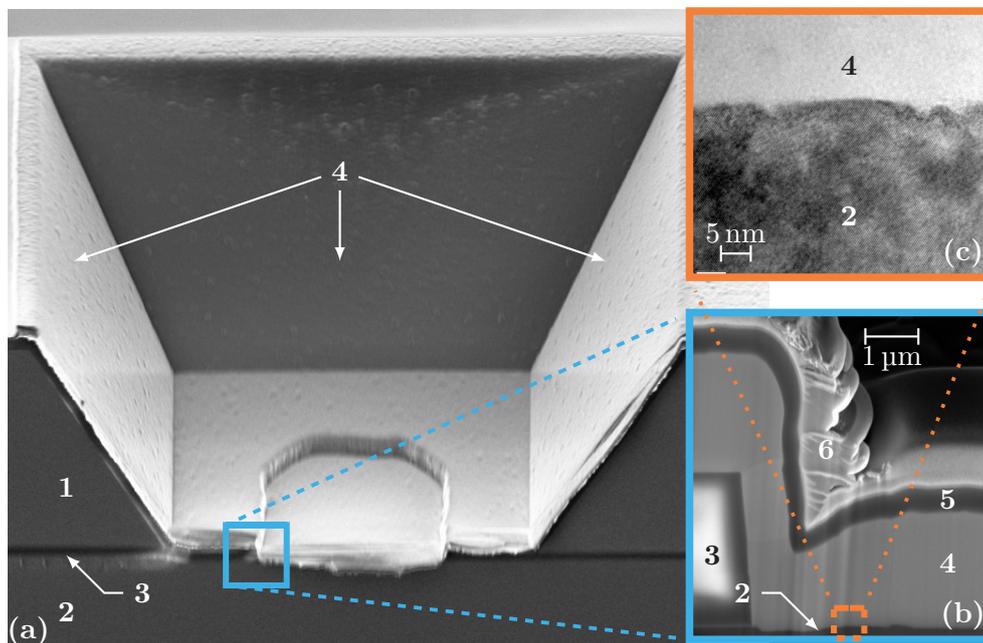


Abbildung 7.2: Untersuchung der Grenzschicht zwischen Metall und Halbleiter zeigt keine Hinweise auf parasitäre Schichten. (a) REM-Aufnahme am Waferbruch mit Blick in eine Kontaktgrube hinein, (b) detaillierte REM-Aufnahme einer mittels FIB-Cut präparierten Probe an der BOX-Kante, (c) Detaildarstellung Halbleiter-Metall-Interface mittels TEM-Analyse mit 1 Kontaktseite BSOI-Wafer, 2 Filterseite BSOI-Wafer, 3 vergrabene Oxidschicht (BOX), 4 Metall (AlSiCu), 5 Schutzoxid, 6 zusätzlich abgeschiedenes Platin für die Probenpräparation

7.2.2 Einfluss des Ausheilschritts auf das Kontaktverhalten

Ein zweiter Gegenstand der Untersuchungen befasste sich mit dem Einfluss des Ausheilschritts nach der Ionenimplantation auf das Kontaktverhalten. Kristallschädigungen

infolge des Implantationsprozesses sind hinreichend bekannt und werden z. B. in *Jones* [171] sowie *Pearton* [172] behandelt. Es ist vorstellbar, dass nicht ausgeheilte Schädigungen elektrisch inaktive Gebiete im Kristall erzeugen und ein sperrendes und nichtlineares Kontaktverhalten verursachen können.

Die in den Kristall mittels Implanter eingeschossenen Ionen haben immer Schädigungen im Kristallaufbau zur Folge und führen ab Überschreitung einer kritischen Dosis zu amorphen Gebieten an der Oberfläche des Kristalls. Erst ein Temperaturschritt aktiviert die implantierten Ionen und heilt Defekte aus. Derartige Betrachtungen und Untersuchungen finden sich für Phosphor beispielsweise in *Keys* [173]. Im Allgemeinen kann man davon ausgehen, dass die meisten Defekte oberhalb von 800 °C und innerhalb kurzer Zeit ausgeheilt sind und der Kontakt formiert ist. Eine weitere Temperaturbelastung führt lediglich zu einer Diffusion der implantierten Ionen und zu einer Abflachung des Dotierungsprofils. Die Abbildung 7.3 zeigt beispielhaft ein simuliertes Tiefenprofil direkt nach der Implantation von Phosphor in Silizium und nach einem Ausheilschritt bei 960 °C. Die Profile repräsentieren die im Rahmen der technologischen Umsetzung erwarteten Phosphordotierungen im n-Silizium.

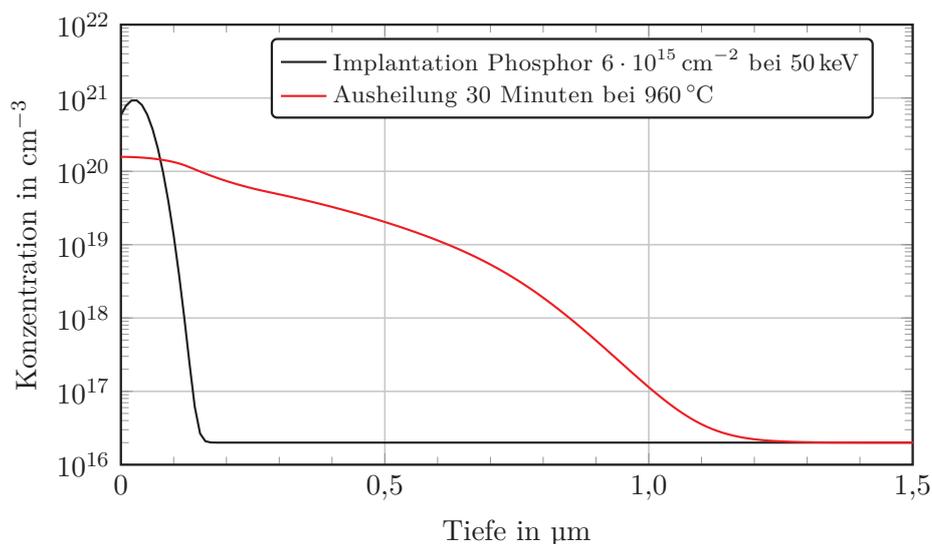


Abbildung 7.3: Simuliertes Dotierungsprofil nach der Implantation und nach dem Ausheilschritt. (Die Profile wurden mittels einer am Fraunhofer IPMS entwickelten Software simuliert.)

Um den Einfluss von möglichen Implantationsschädigungen zu bewerten, wurde ein Versuchsplan gemäß Tabelle 7.3 erstellt und experimentell umgesetzt. In den Versuchen wurde die Ausheilzeit bzw. -temperatur in sinnvollen Grenzen variiert und die Kennlinienform mittels der Teststrukturen aus Abbildung 5.14 bewertet. Der erhalte-

ne absolute Kontaktwiderstand leitet sich aus Gleichung (5.4) ab und wurde mittels Vierpunktmessung mit

$$R = \left(\frac{\Delta U}{\Delta I} \right)_{U=0} \quad (7.3)$$

bestimmt. Teilversuch A stellt die Reproduktion der bisherigen Ergebnisse sicher. In den Teilversuchen B bis D wurde die Ausheilzeit bzw. Ausheiltemperatur angepasst, zum Teil auch in verschiedenen Temperaturschritten, um eine mögliche temperaturabhängige Ausheilung von Schädigungen zu erfassen.

Im Teilversuch E erfolgte nach der Implantation noch ein zusätzlicher Oxidationsschritt. Bei der thermischen Oxidation von Silizium bildet sich an der Oberfläche Siliziumdioxid. Zusätzlich dringen Sauerstoff-Moleküle in das Silizium ein, sodass das Oxid in die Grenzfläche hineinwächst. Die voranschreitende Oxidfront kann nach *Atalla und Tannenbaum* [174] und *Grove et al.* [175] zu einer Umverteilung der zuvor implantierten Ionen führen. Bei Phosphor schiebt die wachsende SiO₂-Schicht die Donatoren vor sich her und führt zu einer höheren Konzentration an der Silizium-Oberfläche. Das erzeugte Oxid muss somit vor der Metallabscheidung entfernt werden. Wenn es im oberflächennahen Bereich Kristallschädigungen gibt, werden diese damit in der Schrittfolge aus Oxidation und Oxidätzung entfernt.

Der Teilversuch F stellt eine Erweiterung von E dar. Nach der Metallabscheidung erfolgt eine Temperung bei 440 °C mit Zugabe von Wasserstoff. Dieser diffundiert in die Metall-Halbleiter-Grenzfläche ein und kann Ladungen binden und damit die Kontaktformierung unterstützen.

Tabelle 7.3: Überblick und Ergebnisse der technologischen Versuche zur Behebung der Metall-Halbleiter-Kontaktprobleme.

Versuch	Prozessparameter		experimentelle Ergebnisse	
	Ausheilschritt		Kontaktverhalten	Kontaktwiderstand
A	30 Minuten	bei 960 °C	sperrend	>10 kΩ
B	30 Minuten	bei 1000 °C	sperrend	>10 kΩ
C	120 Minuten	bei 1000 °C	nichtlinear	>10 kΩ
D	30 Minuten + 120 Minuten	bei 960 °C bei 1000 °C	linear	(60 ... 80) Ω
E	30 Minuten + Oxidation 70 Minuten	bei 960 °C bei 960 °C	linear	(85 ... 100) Ω
F	30 Minuten + Oxidation 70 Minuten + H ₂ -Temperung	bei 960 °C bei 960 °C bei 440 °C	linear	(64 ... 72) Ω

Die Ergebnisse der Versuche sind in Abbildung 7.4 dargestellt und führten in den Varianten D, E und F zum gewünschten Erfolg. Diese weisen gegenüber dem Referenz-

versuch A eine größere Temperatur-Zeit-Belastung auf, wobei in den Varianten E und F eine zusätzliche Oxidation durchgeführt wurde. Die ergänzende Wasserstofftemperung im Versuch F hat die Kennlinie gegenüber E stabilisiert und den Widerstand reduziert.

Auf Grundlage der Ergebnisse kann die These aufgestellt werden, dass in diesen Versuchen nicht primär die Oxidation sondern die Temperaturbelastung den Kontakt formiert hat. In den bisherigen Versuchen gemäß A und B reichte jedoch das Temperatur-Zeit-Budget nicht aus, um den Kontakt zu formieren. Die verhältnismäßig geringe Temperaturbelastung in E scheint grenzwertig zu sein. Die Kennlinie zeigt bei Strömen bis 5 mA Abweichungen vom angestrebten linearen Verlauf.

Im Widerspruch dazu steht allerdings der Versuch C, bei dem sich trotz eines relativ großen Ausheilbudgets von 120 Minuten bei 1000 °C keine lineare Kennlinie einstellte.

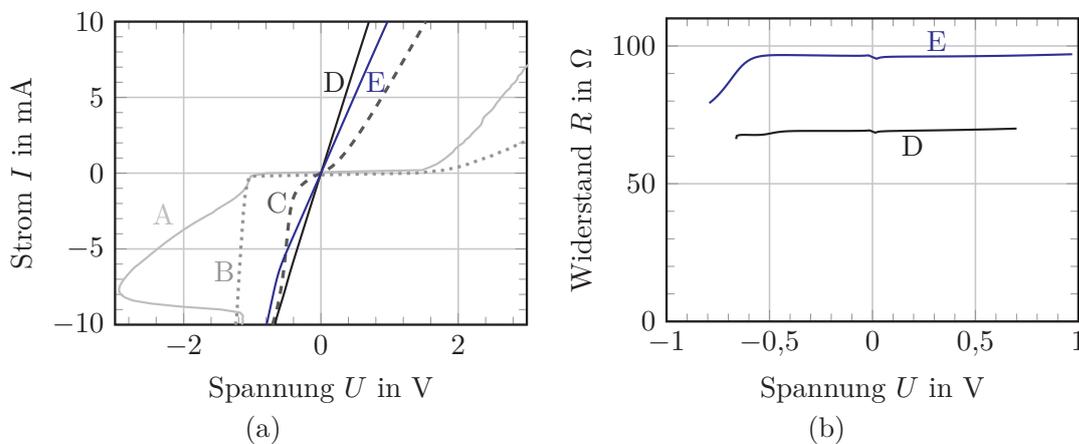


Abbildung 7.4: Einfluss der technologischen Versuche A bis E gemäß Tabelle 7.3 auf die Kontaktkennlinien. (a) Strom-Spannungs-Kennlinien der Vierspitzenmessung und (b) Verlauf des Widerstands der Kontaktkette Metall-n⁺⁺-Silizium-n-Silizium bei Versuch E und D.

In einem alternativen Versuch zeigte die Kontaktkette zwischen Metall und dem n⁺⁺-Silizium ohne dem Bulk-Substrat in Versuch A das gewünschte Verhalten. Aus diesem Ergebnis resultiert wiederum, dass die noch unbekannte Ursache des sperrenden Kontakts nicht an der Siliziumoberfläche zwischen Metall und der hochdotierten Zwischenschicht zu suchen ist, sondern in tieferen Ebenen des Kristalls liegt.

Kristallschädigungen infolge des Implantationsschrittes und daraus resultierende elektrisch inaktive Gebiete in tieferen Ebenen des Siliziumkristalls könnten ein derartiges Verhalten erklären. Demgegenüber stehen allerdings diverse Veröffentlichungen und die sonst gängige Vorgehensweise am Fraunhofer IPMS zur Methodik der Ionenimplantation, bei der der gewählte Ausheilsschritt von 30 Minuten bei 960 °C mehr als ausreichend ist um Kristallschädigungen auszuheilen und die implantierten Ionen elektrisch zu aktivieren.

Auf Grundlage dieser Erkenntnisse musste für eine Kontaktformierung der Ausheilsschritt angepasst werden. Die Ursache konnte mit den bis dahin vorliegenden Analysen nicht identifiziert werden.

7.2.3 Untersuchung des Dotierungs- und Leitfähigkeitsprofils

Eine weitere Möglichkeit zur Untersuchung von Metall-Halbleiter-Kontakten ist die Analyse der Grenzschicht im Halbleiter hinsichtlich der implantierten Ionen. In dieser Arbeit finden dafür die Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) und das Spreading-Resistance-Profil (SRP) Verwendung.

Bei der SIMS erfolgt gemäß Abbildung 7.5 (a) ein Ionenbeschuss der relevanten Oberfläche. Diese lösen aus dem Grundmaterial weitere Ionen heraus, die anschließend massenspektrometrisch aufgetrennt und den Isotopen zugeordnet werden können. Dieses hochempfindliche Messprinzip findet nach *Grasserbauer et al.* [176] in der Oberflächenanalyse Verwendung und besitzt vielfältige Anwendungsmöglichkeiten.

Durch den Beschuss mit Primärionen und die Herauslösung von Ionen wird die Oberfläche mit einer definierten Sputterrate abgetragen. Damit können Tiefenprofile von Elementen erfasst werden. Die Überführung der Sputterzeit und der Tiefeninformation erfolgt in der Regel über Standardproben. Damit lassen sich Dotierungsprofile mit Tiefenauflösungen im nm-Bereich aufnehmen.

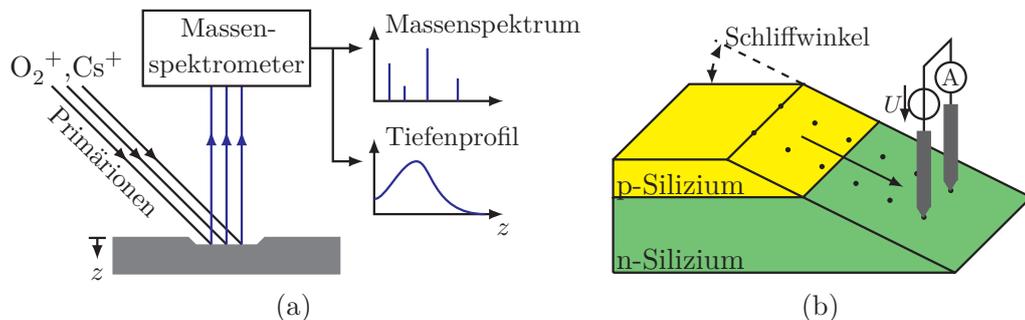


Abbildung 7.5: Prinzipanordnungen für die Oberflächenanalyse. (a) Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS), bei der Primärionen (z. B. O_2^+ , Cs^+) auf die zu untersuchende Oberfläche gerichtet werden und Sekundärionen aus dem Material herauslösen. Ein nachgeschaltetes Massenspektrometer ermöglicht die Elementzuordnung. (b) Spreading-Resistance-Profil (SRP) am Beispiel eines p-n-Übergangs bei der an einem Schriff die tiefenaufgelöste Leitfähigkeit mit zwei Probernadeln bestimmt wird. (Teilabbildung (a) in Anlehnung an *Grasserbauer et al.* [176] und (b) in Anlehnung an *Clarysse et al.* [177] erstellt)

Beim Spreading-Resistance-Profil (SRP) hingegen wird ein Schriff von der Probe angefertigt, der um wenige Winkelminuten zur Oberfläche verläuft. Anschließend wird an dieser erzeugten Oberfläche mittels zweier Elektroden im Abstand einiger $10\ \mu\text{m}$ die tiefenaufgelöste Leitfähigkeit bestimmt. In Abhängigkeit des zu untersuchenden Materials kann die Ladungsträgerdichte des Dotanten berechnet werden. Die Abbildung 7.5 (b) zeigt den prinzipiellen Messaufbau.

Im Gegensatz zur SIMS ergeben sich die SRP-Profile aus den elektrisch aktiven Donatoren bzw. Akzeptoren. Damit ergänzen sich beide Verfahren und werden v. a. zum Auffinden von p-n-Übergängen oder der Bewertung von Ausheilschritten nach einer

Implantation verwendet. *Clarysse et al.* [177] geben diesbezüglich einen umfangreichen Überblick.

In der vorliegenden Arbeit erfolgte die SIMS- und SRP-Analyse an den Proben aus den Versuchen A und F. Da sich die gemessenen Kennlinien nach Abbildung 7.6 zwischen beiden Präparationen grundverschieden verhalten, sollte sich auch ein Unterschied in den Tiefenprofilen ergeben. In einer ersten Versuchsreihe wurden dafür SRP und SIMS mit dem Fokus auf Phosphor innerhalb der Kontaktgrube im Kontaktfenster durchgeführt. Die SIMS-Dotierungsprofile ergaben in beiden Proben sinnvolle Verläufe. Durch den zusätzlichen Temperaturschritt ist das Profil in den Proben von Variante F etwas flacher und dringt tiefer in das Silizium ein.

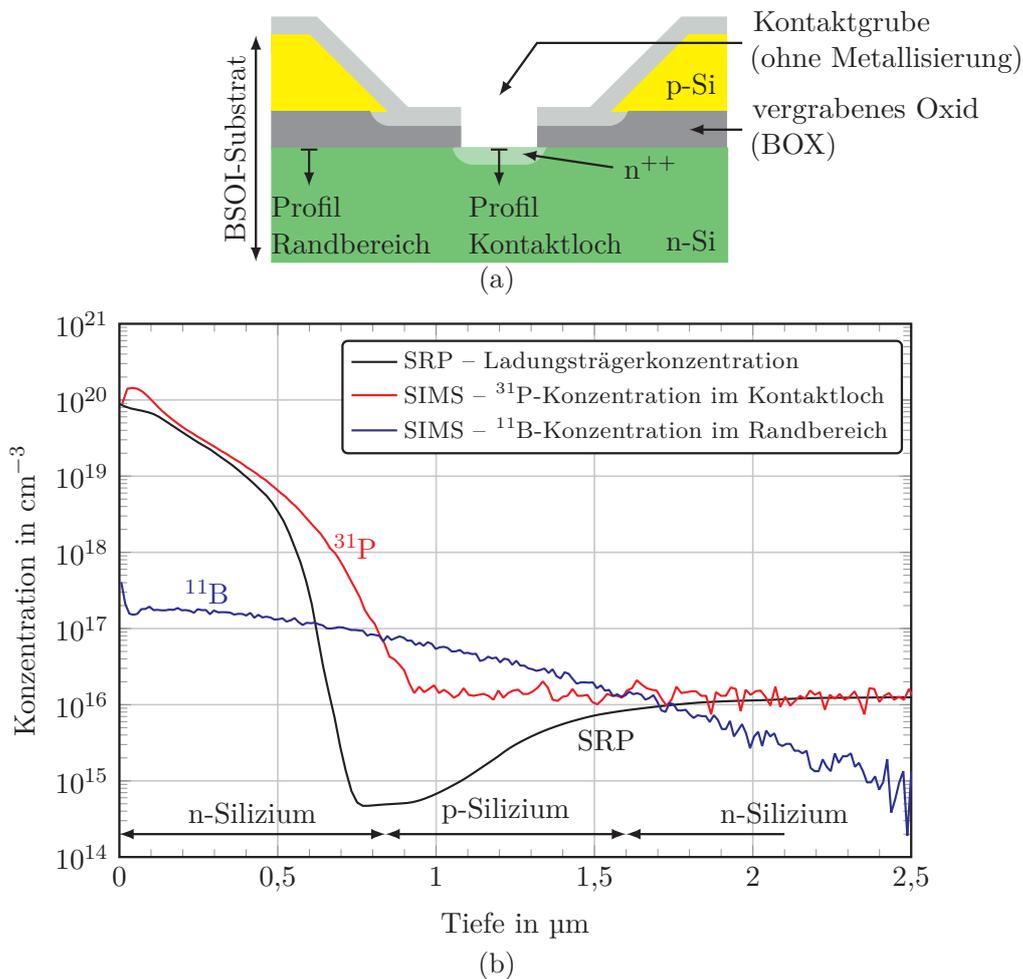


Abbildung 7.6: Untersuchung des Dotier- und Leitfähigkeitsprofils von Versuch A gemäß Tabelle 7.3. Teilabbildung (a) stellt die Messstellen für die Profilaufnahmen und (b) die Ergebnisse des Versuchs A dar. In diesem wurde im Kontaktloch mittels SRP der Leitfähigkeitsverlauf und mittels SIMS das Dotierungsprofil für Phosphor bestimmt. Am Probenrand wurde die Borkonzentration mittels SIMS aufgenommen. Es ergeben sich jeweils Bereiche in denen entweder der Phosphor oder das Bor den Leitfähigkeitstyp dominiert.

Bei den Leitfähigkeitsprofilen sind allerdings große Unterschiede zu erkennen. Die Ergebnisse der Proben aus Variante A zeigen ein unerwartetes Verhalten. In einer Tiefe von $0,5\ \mu\text{m}$ fällt das Profil ungewöhnlich stark ab und unterschreitet die Ladungsträgerkonzentration im Bulk-Material. Dieser Verlauf kann eine Ursache für die Kontaktprobleme sein. Zudem ist eindeutig zu erkennen, dass die Ursache der elektrischen Auffälligkeiten nicht direkt an dem Metall-Halbleiter-Interface, sondern in einer Tiefe von $0,5\ \mu\text{m}$ bis $1,5\ \mu\text{m}$ liegt. Diese Erkenntnisse belegen zusätzlich durchgeführte Kontaktmessungen innerhalb der implantierten n^{++} -Wanne, die kein sperrendes Verhalten aufzeigen. Im Übergang zwischen der hochdotierten Oberfläche und dem Bulk-Material ist die Ursache zu suchen. Aufgrund der Tiefe dieser auffälligen Schicht können Schädigungen infolge der Implantation ausgeschlossen werden. Gemäß der Abbildung 7.3 treten die Phosphorionen bei einer Energie von $50\ \text{keV}$ maximal $200\ \text{nm}$ in den Kristall ein und können somit nur in dieser Tiefe Kristalldefekte hervorrufen.

Da die durchgeführten Temperaturschritte nach der Implantation und die damit verbundene Diffusion keine derart verarmten Gebiete in dem genutzten Grundsubstrat erzeugen können, muss die Ursache einen definitiv anderen Ursprung haben. Bei Betrachtung der in *Clarysse et al.* [177] vorgestellten Beispielanwendungen für SIMS und SRP erinnert die abrupte Änderung der Leitfähigkeit und damit der Ladungsträgerdichte im Bereich zwischen $0,5\ \mu\text{m}$ und $1,0\ \mu\text{m}$ an einen p-n-Übergang. Deshalb wurde die SIMS-Analyse im Randbereich der Probe gemäß Abbildung 7.6 (a) durchgeführt. Die gemessene Kennlinie ist in Abbildung 7.6 (b) gezeigt. Ersichtlich ist eine unerwartet hohe und bis in eine Tiefe von $2\ \mu\text{m}$ reichende Bor-Konzentration. Zudem überragt der Bor-Anteil zwischen $0,8\ \mu\text{m}$ und $1,5\ \mu\text{m}$ den Phosphor-Gehalt im Bulk-Material. Die vorliegende Kontaktkette beinhaltet damit einen n-p-n-Übergang, der das aufgezeigte sperrende Verhalten analog zur Abbildung 7.4 (a) für den Versuch A erklärt. Unabhängig von der Polarität der angelegten Spannung dominiert der jeweils sperrende p-n-Übergang das Kennlinienverhalten. Erst ab Überschreitung der Sperrspannung öffnet der Kontakt und ein relevanter Stromfluss stellt sich ein.

7.2.4 Herleitung einer möglichen Ursachenkette für die Bor-Kontamination

Da Bor mittels SIMS eindeutig im n-Silizium des Kontaktgebiets nachgewiesen und damit als Ursache der Kontaktprobleme identifiziert wurde, stellt sich zwangsläufig die Frage nach einer möglichen Bor-Quelle in der Prozessbearbeitung. Das betreffende Grundmaterial wird vom Hersteller als n-leitend mit einer definierten Leitfähigkeit im Bereich zwischen $0,1\ \Omega\ \text{cm}$ und $1,0\ \Omega\ \text{cm}$ spezifiziert. Demnach darf Bor nicht in einer derart erheblichen Menge von bis zu $2 \cdot 10^{17}\ \text{1/cm}^3$ und einer Tiefe von $2\ \mu\text{m}$ an der Grenzfläche von n-Silizium zum vergrabenen Oxid (BOX) vorliegen. Nachfolgend soll eine mögliche Erklärung für die Verunreinigung mit Bor dargestellt werden. Mit dem Wissensstand der vorliegenden Arbeit erscheint dieses Szenario als sehr wahrscheinlich.

Die vorausgehenden SIMS-Analysen zeigen das Vorhandensein von Bor an der relevanten Grenzfläche zwischen dem n-Silizium und BOX auf. Darüber wurde das Bor-Profil

an einer nichtkontaktierten Referenzmessstelle aufgenommen, die nicht durch eigene Prozessschritte beeinflusst wurde. Der Abstand zu den geöffneten Kontaktfenstern in dem vorgestellten Prozessablauf wurde mit mindestens 1 mm so groß gewählt, dass eine Diffusion von Bor und damit eine Beeinflussung der Messstelle ausgeschlossen werden kann. Auf dieser Grundlage kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass die Verunreinigung nicht auf eigene Prozessschritte zurückzuführen ist. Die Ursachen sind demnach bereits im Herstellungsprozess des Ausgangsmaterials zu suchen. Deshalb erfolgt eine Analyse des Herstellungsprozesses des BSOI-Ausgangswafermaterials mit dem Fokus auf einer möglichen Verschleppung von Bor und der daraus resultierenden Kontaktprobleme im Rahmen der vorliegenden Arbeit. Diese Analyse gliedert sich in die drei Phasen thermische Oxidation des p-Siliziumausgangssubstrats, den Waferbondprozess mit dem n-Siliziumwafer und die Auswirkungen auf die gezeigte Kontaktproblematik.

Phase 1 - Thermische Oxidation p-Wafersubstrat

Bei der Herstellung von BSOI-Wafern wird in einem ersten Schritt einer der beiden Wafer oxidiert. Dieses Oxid stellt analog zu Abbildung 5.5 nach dem Waferbonden mit dem anderen Wafer die vergrabene Oxidschicht (BOX) dar. Um eine hohe Reinheit und große Durchbruchfeldstärken zu erzielen, wird dieses Oxid thermisch erzeugt. Im vorhandenen Ausgangsmaterial wurde dafür das p-Silizium genutzt, was mit einem spezifischen elektrischen Widerstand im Bereich von 0,01 bis 0,025 Ω cm vorgegeben ist. Nach *Thurber et al.* [178, 179] entspricht das einer Bor-Konzentration von $2 \cdot 10^{18}$ bis $8 \cdot 10^{18}$ $1/\text{cm}^3$. Beim thermischen Oxidieren wächst die SiO_2 -Front in das Grundsubstrat hinein und es tritt eine Umverteilung der vorhandenen Fremdatome auf. Nach *Grove et al.* [175] wandern bei Bor die Akzeptoren vermehrt ins Oxid und es tritt eine Verarmung an der Siliziumgrenzschicht ein. Für Phosphor und Arsen tritt das entgegengesetzte Verhalten auf. Die in die Tiefe wachsende Oxidfront schiebt die Donatoren vor sich her und bildet eine Anreicherung. Die Abbildung 7.7 (a) zeigt die qualitative Dotantenverteilung nach einem thermischen Oxidationsschritt im Halbleiter sowie im Oxid.

Analytisch kann dieses Verhalten mit dem Segregationskoeffizienten m beschrieben werden, der an der Oxid-Silizium-Grenzfläche mit

$$m = \frac{\text{Fremdatomkonzentration im Silizium}}{\text{Fremdatomkonzentration im Oxid}} \quad (7.4)$$

definiert ist. *Grove et al.* [175] bestimmten für Bor einen Segregationskoeffizienten von 0,3 und für Phosphor und Arsen von 10.

In *Suzuki und Miyashita* [180] wurden an einem homogenen Grundsubstrat mit der Bordotierung $1,2 \cdot 10^{19}$ $1/\text{cm}^3$ thermische Oxidationen gefahren sowie die Konzentrationsprofile im Oxid und Silizium mittels SIMS aufgenommen. Ein beispielhaftes Ergebnis ist in Abbildung 7.7 (b) dargestellt. Es zeigt eindrucksvoll die reale Segregation von Bor an der Oxid-Silizium-Grenzfläche mit einem Segregationskoeffizienten m von 0,25. Darüber hinaus liegt die Borkonzentration innerhalb des Oxids in der Größenordnung der Grunddotierung des Bulkmaterials und nimmt zur offenen Oxidoberfläche zu. *Grove*

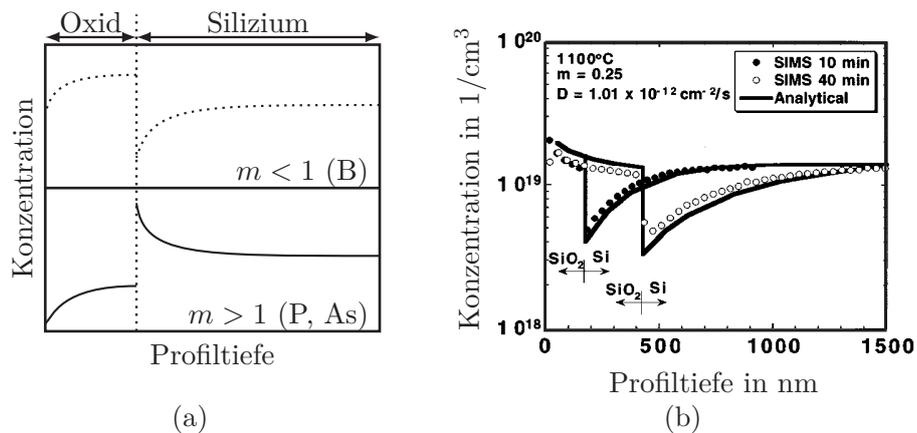


Abbildung 7.7: Umverteilung von Fremdatomen durch thermische Oxidation. Teilabbildung (a) stellt den qualitativen Verlauf der Segregation für zwei Elemente mit einem Segregationskoeffizienten $m < 1$ (B) und $m > 1$ (P, As) dar und ist gültig für Atome mit kleinen Diffusionskonstanten im Siliziumdioxid (in Anlehnung an *Grove et al.* [175] erstellt). Teilabbildung (b) zeigt einen mittels SIMS gemessenen Bor-Verlauf in der SiO_2 -Si-Grenzschicht nach feuchter Oxidation bei 1100 °C und wurde aus *Suzuki und Miyashita* [180] entnommen.

et al. [175] gehen in ihrer Veröffentlichung von einer Ausdiffusion an der freien Oberfläche und einer damit verbundenen Konzentrationsabnahme gemäß Abbildung 7.7 (a) aus.

Es ist davon auszugehen, dass bei der Oxidation der relevanten p-Siliziumwafer ähnlich hohe Temperaturen zum Einsatz kommen. Nur Temperaturen oberhalb von 1000 °C erlauben die geforderte Oxidstärke von $1\text{ }\mu\text{m}$ in sinnvollen Zeitspannen zu erreichen. Unterhalb sind die Oxidationsraten so gering, dass eine wirtschaftliche Erzeugung derart dicker Oxide nicht sinnvoll ist. Da die Grunddotierung des in der Arbeit eingesetzten p-Materials vergleichbar mit den Versuchen von *Suzuki und Miyashita* [180] ist, muss demnach von einem mit Bor verunreinigten Oxid in der Größenordnung von bis zu $1 \cdot 10^{19}\text{ 1/cm}^3$ ausgegangen werden.

Phase 2 - Waferbonden von n- und p-Wafersubstraten

Nach der thermischen Oxidation werden der hochdotierte p-Wafer und der n-Wafer mittels Waferbonden über das thermische Oxid verbunden. Im Allgemeinen erfolgt dies mittels eines Direktbondverfahrens, bei dem beide Wafer in direkten Kontakt gebracht werden und für mehrere Stunden Temperaturen oberhalb 1000 °C ausgesetzt sind. Dieses Verfahren erzeugt zwischen dem Silizium des n-Wafers sowie dem thermischen Siliziumdioxid des p-Wafers reproduzierbare und sehr feste Bondverbindungen.

Im für diese Arbeit relevanten Fall des BSOI-Ausgangswafermaterials ist das thermische Oxid allerdings mit Bor kontaminiert, sodass dieses als Bor-Quelle dienen kann. Durch den Temperaturschritt ist von einer verhältnismäßig großen Diffusionsrate von Bor im Silizium und im Siliziumdioxid auszugehen. In der Literatur wurde die Diffusionsrate von Bor in Siliziumdioxid von *Shimakura et al.* [181] bei 1100 °C zu $1,94 \cdot 10^{-16}\text{ cm}^2/\text{s}$

und von *Shacham-Diamand und Oldham* [182] bei 1150 °C zu $1,4 \cdot 10^{-16}\text{ cm}^2/\text{s}$ bestimmt. Auf dieser Grundlage wurde ein eindimensionales FEM-Modell erstellt, das eine erste Abschätzung des erhaltenen Konzentrationsprofils erlaubt. Dieses Modell basiert auf den Grundlagen zur Diffusion gemäß der FICKSchen Gesetze, die in Abschnitt 2.3 bereits im Zusammenhang mit den Grundlagen der Ionenbewegung eingeführt wurden. Als Ausgangskonzentration wurde im Oxid ein Borgehalt von $1 \cdot 10^{19}\text{ 1/cm}^3$ und im Silizium gemäß des SIMS-Profiles $3 \cdot 10^{14}\text{ 1/cm}^3$ als Randbedingung gewählt. Dieses einfache Modell geht von einem konstanten Diffusionskoeffizienten aus. Für detaillierte Simulationen müssten weitere Effekte hinzugezogen werden. Als Ausblick sei auf die Veröffentlichungen zum Einfluss von Formiergasen in *Wong und Lai* [183] und der absoluten Konzentration in *Matsumoto et al.* [184] verwiesen.

Das simulierte Konzentrationsprofil ist in Abbildung 7.8 dargestellt. Es zeigt die Diffusion von Bor in das n -Silizium bei einer Temperatur von 1100 °C . Am Silizium-Oxid-Interface stellt sich ein Sprung der Konzentration ein, der sich durch die deutlich geringere Bor-Diffusion im Oxid ergibt. Bezüglich der Simulation stellt das kontaminierte Oxid eine unerschöpfliche Quelle dar. Daher nimmt die Tiefe des eindiffundierten Bor-Profiles mit der Zeit zu und die Borkonzentration in der Grenzfläche bleibt konstant.

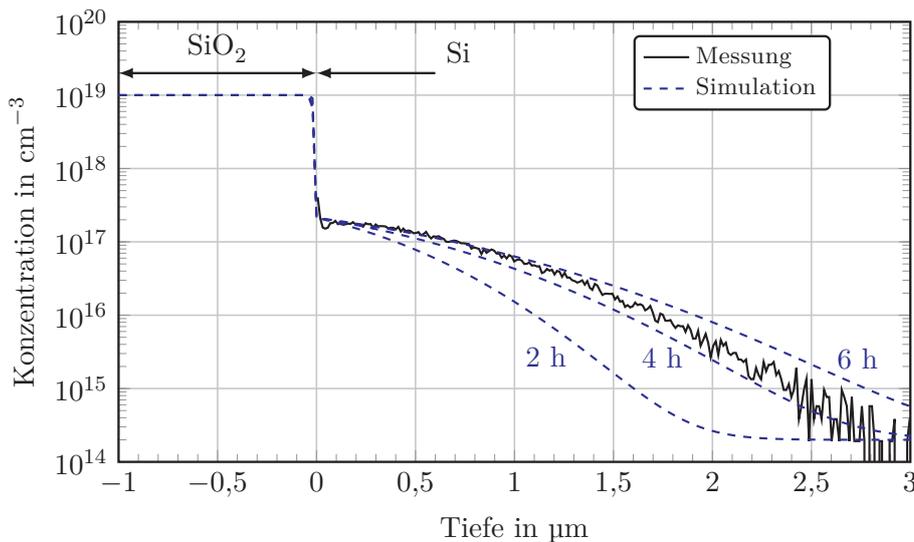


Abbildung 7.8: Simulation des sich durch Temperung ergebenden Diffusionsprofils bei 1100 °C mit einer initialen Bor-Konzentration im Oxid von $1 \cdot 10^{19}\text{ 1/cm}^3$. Die Simulation wurde mit dem Diffusionskoeffizienten von Bor in Oxid $D_{\text{SiO}_2} = 1,0 \cdot 10^{-16}\text{ cm}^2/\text{s}$ und Bor in Silizium $D_{\text{Si}} = 2,1 \cdot 10^{-13}\text{ cm}^2/\text{s}$ nach *Christensen* [185] durchgeführt.

Beim Vergleich des simulierten und gemessenen Bor-Gehalts zeigt die Simulation in der Zeitspanne zwischen 4 und 6 Stunden eine gute Übereinstimmung. Sowohl die absolute Konzentration als auch die Tiefe des Profils werden erreicht. Diese Größenordnung der angegebenen Zeit ist gemessen an typischen Prozesslängen für das Waferbonden als durchaus realistisch einzustufen. Diese Simulation stützt damit die These, dass das Bor-

haltige Oxid im Waferbondprozess an der Oberfläche ein p-leitendes Silizium geschaffen hat.

Auf Grundlage der vorliegenden Ergebnisse der ersten und zweiten Phase erscheinen die beschriebenen Effekte während der Herstellung der BSOI-Wafer als Ursache für das experimentell nachgewiesene Bor an der Grenzfläche zwischen dem n-Silizium und der vergrabenen Oxidschicht als sehr wahrscheinlich. Während der thermischen Oxidation in der ersten Phase erfolgt durch Segregation eine Verunreinigung des Oxids. Diese Verunreinigung diffundiert während des Waferbondens in der zweiten Phase in das n-Silizium und führt damit zu einem p-n-Übergang in dieser Grenzschicht. Damit zeigt das verwendete Ausgangsmaterial an der relevanten Grenzschicht ein Verhalten, das zu Beginn der Arbeit und während der durchgeführten Technologieversuche nicht zu erwarten und vorauszusehen war.

Phase 3 - Behebung der Kontaktprobleme mittels Temperschritten

Die in dieser Arbeit vorgestellten Prozessschritte zur Herstellung der elektrischen Kontakte über die Kontaktgruben konnten damit nur die im Herstellungsprozess des BSOI-Ausgangsmaterials verursachten Fehldotierungen im Kontaktgebiet versuchen zu reparieren. Das erklärt, dass alle in dieser Arbeit durchgeführten Änderungen in der technologischen Prozessführung, z. B. Variation der Metallisierung oder des Streuoxids, zu keiner Verbesserung des Kontaktverhaltens führen konnten. Weshalb die sehr lange Temperung nach der Implantation das gewünschte Kontaktverhalten hervorrief, soll basierend auf der vorgestellten Ursachenkette erläutert werden.

Ein Schritt zur Behebung der Kontaktprobleme und damit zur Reduktion des Bor-Einflusses in der relevanten Grenzfläche stellt die Abtrennung des kontaminierten Oxids vom n-Silizium dar. Bei der Herstellung der Kontaktgruben nach Abbildung 5.12 entspricht das der lokalen Öffnung des Kontaktfensters in die vergrabene Oxidschicht. Dadurch wird die Bor-Quelle entfernt, sodass für alle nachfolgenden Diffusionsprozesse von einer erschöpflichen Diffusionsquelle ausgegangen werden kann.

Bei der Phosphor-Implantation entsteht der typische Implantationsverlauf nach Abbildung 7.3. Dadurch wandelt sich das Kontaktverhalten und durch den n-p-n-Übergang entsteht unabhängig von der Polarität der angelegten Spannung ein sperrender Kontakt.

Auf dieser Grundlage basieren die durchgeführten Temperaturschritte. Diese müssen die durch Diffusion hervorgerufene Bewegung ausnutzen, sodass der n-p-n-Übergang entfällt und die Phosphorionen überall im Halbleiter die elektrische Leitung durch Elektronen dominieren.

Bei Betrachtung des mit SIMS bestimmten Tiefenprofils von Bor und Phosphor nach Abbildung 7.6 zeigt sich, dass die Änderung der Konzentration bzw. der Konzentrationsgradient von Phosphor deutlich größer ist als der von Bor. Da die Diffusionsfaktoren für beide Materialien in Silizium nach *Christensen* [185] in der gleichen Größenordnung liegen, sollte das Phosphor deutlich schneller in die Tiefe wandern und damit zu einer Abflachung des Profils führen. Ein genügend langer Temperaturschritt oberhalb von 800 °C sollte demnach das angestrebte lineare Kontaktverhalten einstellen. Der nach Tabelle 7.2 in den Vorversuchen gewählte Ausheilschritt von 30 Minuten bei 960 °C, der

die durch Implantation hervorgerufenen Kristallschädigungen ausheilt, ist somit für das vorliegende Kontaktsystem nicht ausreichend. Das Bor dominiert gemäß Abbildung 7.6 (b) in einer Tiefe von $0,8\ \mu\text{m}$ bis $1,5\ \mu\text{m}$ den Leitfähigkeitstyp und führt in Verbindung mit dem implantierten Phosphor zu einem sperrenden n-p-n-Kontaktverhalten.

Gemäß der Versuche nach Tabelle 7.3 wandelt sich der Kontakt erst bei einer deutlich längeren Temperaturbelastung und zeigt eine lineare Kennlinie. Beim Versuch F wurde dazu das Phosphor-Profil mit einer SIMS-Analyse gemessen und der an der Probe A bestimmte Bor-Verlauf vom Probenrand gegenübergestellt. Abbildung 7.9 zeigt die Ergebnisse. Es ist zu erkennen, dass das Phosphor wie erhofft in die Tiefe diffundiert und damit den gewünschten n^{++} -n-Silizium-Kontakt bildet. Bei diesem Übergang ergibt sich, wie in Unterabschnitt 5.3.4 bereits beschrieben, in Verbindung mit Aluminium als Metallisierung ein ohmsches Kontaktverhalten.

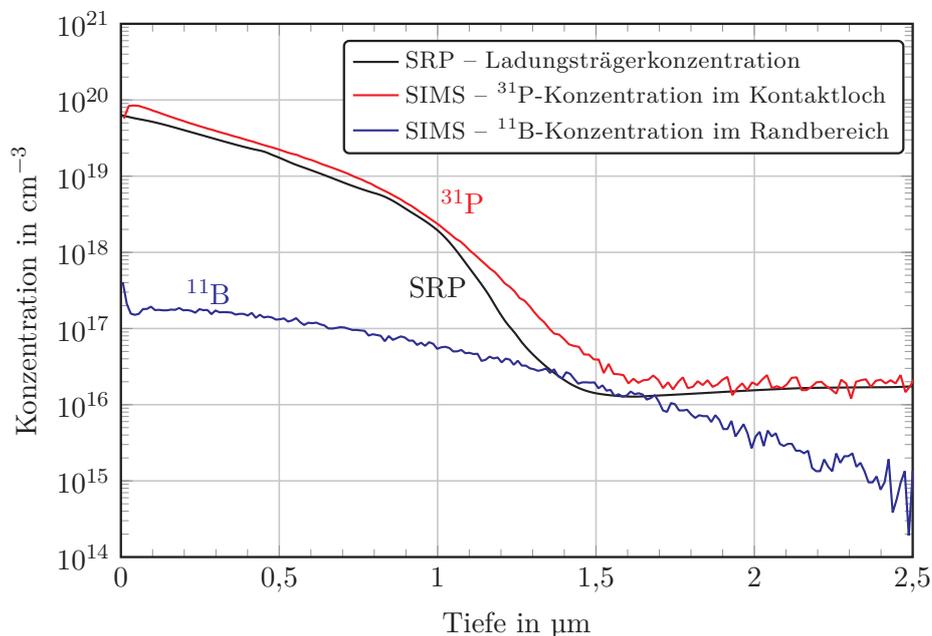


Abbildung 7.9: Aufnahme des Dotierungsprofils für Phosphor und des Leitfähigkeitsprofils an Proben vom Versuch F. Der Messung wurde das an den Proben aus Versuch A ermittelte Bor-Profil aus dem Probenrandbereich gegenübergestellt. Im betrachteten Bereich dominiert das Phosphor und es kann sich ein ohmscher Kontakt zwischen Metall und Silizium ausbilden.

Der vorgestellte Prozessablauf zur Korrektur des unerwünschten p-n-Übergangs an der zu kontaktierenden Silizium-Oxid-Grenzfläche über eine sehr lange Temperung zeigte in der theoretischen Herleitung und der SIMS-Analyse seine Eignung. Derzeit erscheint die Ausheilung nach der Phosphor-Implantation von 30 Minuten bei $960\ ^\circ\text{C}$ gefolgt von 2 Stunden bei $1000\ ^\circ\text{C}$ als sehr geeignet. Bei den Versuchen E und F muss das erzeugte Oxid vor dem Abscheiden der Metallisierung entfernt werden. Durch den isotropen Ätzangriff von SiO_2 ist mit Unterätzungen zu rechnen, bei denen während der Metallabscheidung

potentiell die Gefahr von Metallabbrüchen besteht und damit eine mögliche Schwachstelle im Prozessablauf geschaffen wird.

Eine aufgrund des hohen Aufwands bisher nicht untersuchte Fragestellung betrifft die Streuung des Bor-Gehalts zwischen unterschiedlichen Wafern. Die aufgestellte Ursachenkette der Kontaktproblematik wurde in einer Einzelwafermessung durchgeführt. Inwiefern der Bor-Gehalt zwischen unterschiedlichen Wafern schwankt und ob sich daraus Unterschiede zur Korrektur des Kontaktverhaltens ergeben, muss bei Bedarf in weiteren Analysen untersucht werden. Allerdings empfiehlt es sich ein Ausgangsmaterial zu nutzen, das diesen Effekt nicht aufweist.

7.2.5 Gegenprüfung der Ursachenkette und Schlussfolgerung

Um die hergeleitete Ursachenkette zu prüfen, wurde zusätzlich ein BSOI-Ausgangswafer hinsichtlich einer kontaminierten Siliziumschicht untersucht. Der Vergleichswafer besteht aus dem identischen Waferaufbau p-Silizium – 1 µm thermisches Oxid – n-Silizium und der gleichen Grunddotierungen wie in den vorhergehenden Betrachtungen. Allerdings unterscheidet sich dieser Kontrollwafer hinsichtlich der Herstellungsabfolge. Bei den in der Arbeit verwendeten Wafern wurde das p-Substrat thermisch oxidiert. Beim Kontrollwafer wurde jedoch das Oxid aus dem n-Ausgangsmaterial gebildet. Gemäß der hergeleiteten Ursachenkette kann daher kein Bor während der Oxidation ins Oxid eingebaut werden und in den folgenden Temperaturschritten z. B. beim Waferbonden in das n-Silizium diffundieren. Wenn die abgeleitete Hypothese korrekt ist, sollte beim Kontrollwafer kein Bor nachzuweisen sein.

Eine zusätzlich durchgeführte SIMS-Analyse am Vergleichssubstrat konnte im Rahmen der Nachweisgrenze kein Bor in der relevanten Grenzschicht nachweisen. Dieses Ergebnis stützt die aufgestellte Ursachenkette.

Vor diesem Hintergrund sollte zukünftig bei Verwendung von BSOI-Wafern deren Herstellungstechnologie in Hinblick auf Segregation bei der thermischen Oxidation und die daraus resultierende mögliche Verunreinigung beachtet werden. Es ist zu prüfen, ob die Kombination aus Dotierung der Ausgangswafer und Schrittfolge der BSOI-Wafer-Herstellung einen Einfluss auf die elektrisch zu kontaktierende Grenzfläche hat. Die Kombinationen von zwei Wafern mit gleichem Dotanten, z. B. mit zwei n-Substraten als Ausgangswafer, sollte bezüglich der beschriebenen Effekte unkritisch sein. Bei Verwendung von Mischsubstraten für BSOI-Wafer sollte das später im Prozess zu kontaktierende Substrat oxidiert werden.

7.3 Zusammenfassung Technologieablauf

Die Integration der in Kapitel 5 erstellten Teilkonzepte für die Umsetzung der Rückseitenkontaktierungen und der Ionenkanäle konnten erfolgreich zusammengeführt werden. Zudem wurden in einem ersten Gesamtdurchlauf erste Chipdemonstratoren hergestellt. Diesbezüglich konnten das Sputtern von AlSiCu als geeignete Metallisierung identifiziert und die Kontaktierung der Elektroden über Rückseitenkontakte, die Tiefenätzung der

Ionenkanäle mittels Trockenätzen und das Adhäsivwaferbonden mittels Bencocyclobuten (BCB) als geeignete Verfahren gemäß den Vorgaben nach Tabelle 7.1 bestätigt werden.

Die Ursache der aufgetretenen Probleme bei der Realisierung des Metall-Halbleiter-Kontakts zur elektrischen Kontaktierung der Elektroden über eine hochdotierte Zwischenschicht im Halbleiter konnte außerhalb der eigenen durchgeführten Prozessschritte identifiziert werden. Das empfohlene und einfach zu implementierende Konzept zur Kontaktierung der inneren Grenzflächen an BSOI-Wafern über Kontaktgruben nach Abbildung 5.12 zeigt damit seine prinzipielle Anwendbarkeit.

Der erstellte Gesamttechnologieablauf nach Abbildung 7.1 kann demnach unverändert angewendet werden. Dieser zeichnet sich durch eine verhältnismäßig einfach zu implementierende Prozessschrittfolge auf Waferenebene aus, die im CMOS-kompatiblen Reinraum des Fraunhofer-Instituts für Photonische Mikrosysteme mit dem Zugriff auf vorhandene Anlagen umgesetzt werden kann. Der durchgeführte Prozessablauf und damit die Herstellung erster Demonstratoren bestätigt diesen Aspekt. Die Abbildung 7.10 zeigt nach dem entwickelten Ablauf hergestellte und vereinzelt Demonstrator-Chips mit integriertem Ionenfilter und Detektor. Mit diesen erfolgte ein Funktionsnachweis der Teilkomponenten Ionenfilter und Detektor und damit eine Prüfung der ausgearbeiteten Konzepte unter Beachtung der Kontaktproblematik in Kapitel 8.

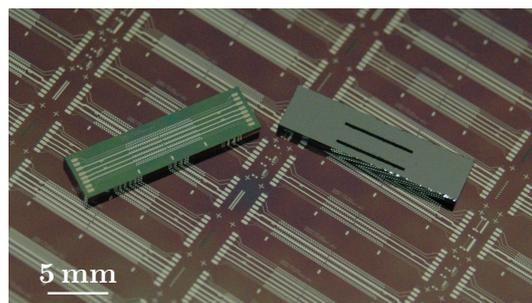


Abbildung 7.10: Nach dem entwickelten Technologieablauf hergestellte IMS-Chips mit integriertem Vorfilter, Ionenfilter und Detektor. Der linke Einzelchip zeigt die Kontaktseite mit der Metallisierung und der rechte Chip den Blick auf die Öffnungen im Deckelwafer für die Gaszufuhr.

Hinsichtlich der Verwendung von BSOI-Wafern als Ausgangsmaterial zeigte sich, dass zukünftig bei der Bestellung dieser Wafertypen die genaue Herstellungsabfolge betrachtet und vorgegeben werden muss. Durch Segregation entsteht ein mit Dotanten verunreinigtes thermisches Oxid. Im nachfolgenden Waferbondprozess diffundieren diese Stoffe in das zu verbindende andere Wafersubstrat. Dies kann, wie im Fall der vorliegenden Arbeit, bei einer ungünstigen Materialkombination und Herstellungsabfolge zu einem unerwünschten p-n-Übergang bei Kontaktierung der Siliziumschicht unterhalb der BOX-Kante führen. Der beobachtete Effekt und die daraus abgeleiteten Erkenntnisse waren zu Beginn der Arbeit und bei Auswahl des Grundmaterials nicht bekannt.

Die Auswirkungen der Segregation und dem dadurch verunreinigten Oxid von BSOI-Wafern wurden beispielsweise bei der Charakterisierung von Ausgangsmaterialien durch

Mendicino et al. [186] beobachtet. *Sievilä et al.* [187, 188] konnten dazu Einflüsse auf das mechanische Verhalten feststellen. Speziell für die Auswirkung auf die verdeckten Oxid-Siliziumgrenzflächen und deren elektrische Kontaktierung konnten in einer Recherche keine relevanten Veröffentlichungen gefunden werden. In *Karulkar et al.* [189] und *Rai-Choudhury et al.* [190] werden zum Beispiel BSOI-Wafer bestehend aus zwei p-Siliziumsubstraten Röntgenstrahlung ausgesetzt. Dadurch akkumulieren sich Ladungen an der vergrabenen Oxidschicht und es bildet sich eine Inversionsschicht. Das mit Spreading-Resistance-Profilung bestimmte Ladungsträgerprofil zeigte an der Oxidgrenze Gebiete mit n-leitendem Verhalten. Dieser Effekt ist allerdings von dem in der vorliegenden Arbeit beschriebenen vollkommen unabhängig und soll die Abgrenzung zur Literatur aufzeigen.

8 Charakterisierung der Teilkomponenten

In diesem Kapitel werden die nach dem erstellten Technologieablauf hergestellten Demonstratorchips in einer ersten Charakterisierung bewertet. Der Fokus liegt vor allem auf der Beschreibung des Versuchsaufbaus und Planung der Versuche. Aufgrund der vorausgehend erörterten Kontaktproblematik und der daraus resultierenden umfangreichen Analysen werden im Rahmen dieser Arbeit erste Messergebnisse der Teilkomponente Ionendetektor dargestellt und experimentell beobachtete Effekte beschreibend zusammengefasst.

Mit dem derzeitigen Erkenntnisstand wird darüber hinaus ein zweiter Herstellungsdurchlauf empfohlen, der mit korrigiertem Ausgangsmaterial die Kontaktprobleme der in dieser Arbeit realisierten Demonstrator-Chips nicht mehr aufweist. Die Anwendung des in der vorliegenden Arbeit erstellten Versuchablaufplans ermöglicht eine zuverlässige Bewertung des Potentials des gewählten Bauelement- und Technologiekonzepts, die keiner potentiellen Beeinflussung durch das sperrende Verhalten unterliegt. Der zweite Herstellungsdurchlauf und die Charakterisierung sind nicht mehr Gegenstand der vorliegenden Dissertation.

8.1 Konzeptionelle Vorarbeiten zum Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau integriert den hergestellten Einzelchip in den Probengasstrom und bindet ihn an die zugehörige Elektronik an. Die angestrebten Konzentrationen im ppm- und ppb-Bereich stellen große Anforderungen an die Materialauswahl sowie auch an die Testgaserzeugung. Nur im Zusammenspiel aller Komponenten können zuverlässige Testgase für den Funktionsnachweis des Ionendetektors und -filters erstellt und dem IMS-Chip zugeführt werden. Außerdem werden Möglichkeiten zur praktischen Realisierung von Signalverläufen für den Betrieb des Ionenfilters basierend auf der Differenzionenmobilitätsspektrometrie vorgestellt und Empfehlungen zur Messung des Ionenstroms am Detektor gegeben.

8.1.1 Methoden zur Testgaserzeugung

Ein wichtiger Aspekt beim Versuchsaufbau ist die Erzeugung von Testgasen zur Charakterisierung des Ionenmobilitätsspektrometers. In *Barratt* [191] und *Namieśnik* [192] werden verschiedenste Methoden umfangreich vorgestellt. Je nach Anwendungsgebiet existieren spezifische Vor- und Nachteile. Im Allgemeinen muss die gewählte Methodik eine zuverlässige und stabile Erzeugung des Probengases ermöglichen. Abhängig ist die Auswahl letztendlich vom Testgas und dem geforderten Trägergas, der Genauigkeit, dem Konzentrationsbereich sowie der benötigten Probenmenge. Diese Aspekte spiegeln sich schließlich im apparativen Aufwand wider. In *Richter* [193] werden bestehende Verfahren

verglichen und für die Erzeugung von leichtflüchtigen Gasgemischen weiterentwickelt. Diese Veröffentlichung zeigt die Relevanz dieser Thematik und letztendlich den Aufwand, der mit der Erzeugung zuverlässiger und stabiler Gasstandards verbunden ist.

Die nachfolgende Einteilung analog zu Abbildung 8.1 ist aus *Barratt* [191] entnommen und lässt sich in statische und dynamische Methoden klassifizieren. Die statischen Varianten stellen eine definierte Konzentration sicher. Zum Beispiel kann ein definiertes Volumen vorgegeben sein, aus dem sich das Probengas in begrenzten Mengen mit der spezifizierten Konzentration entnehmen lässt. Diese Art der Testgaserzeugung ist daher sehr einfach, erlaubt allerdings keine Änderung des Analytgehalts im Trägergas und ist im Allgemeinen bei kleinen Gasmenen empfehlenswert.

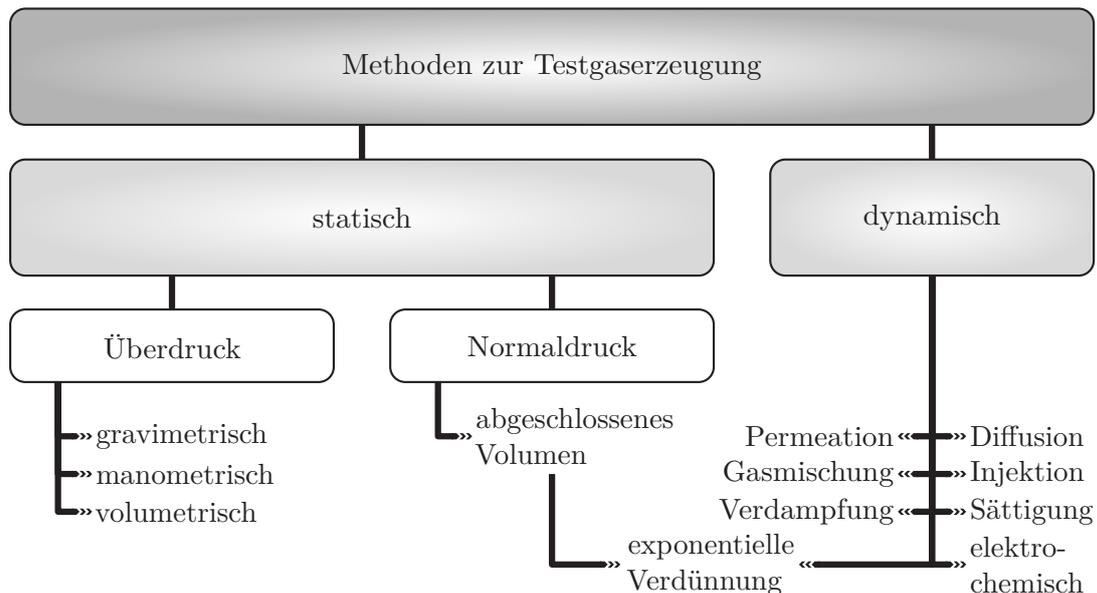


Abbildung 8.1: Überblick über gebräuchliche Methoden zur Erzeugung von Testgasen. (Abbildung in Anlehnung an *Barratt* [191] und *Richter* [193])

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sind vor allem dynamische Methoden relevant, da diese Änderungen der Konzentrationen zulassen und auch die Erzeugung größerer Gasmenen z. B. für Langzeitmessungen ermöglichen. Eine weit verbreitete Methodik ist das Mischen von zwei Gasströmungen. In ein Trägergas wird das zu analysierende Testgas hineingemengt. Das Mischungsverhältnis der Volumenströme ergibt letztendlich die Konzentration im Trägergas.

Für die Herstellung von niedrigkonzentrierten Referenzgasen zur Sensorkalibrierung ist nach *O'Keefe und Ortman* [194] und *Mitchell* [195] die Permeationsmethode sehr geeignet. Der Analyt befindet sich dazu in einem geschlossenen Röhrchen und permeiert mit einer definierten Rate durch die Seitenwände. Wenn ein Gasstrom um diese Permeationsröhrchen herumgeleitet wird, mischt sich der Analyt mit dem Trägergasstrom. Die Permeationsraten sind vergleichsweise gering und reichen bis in den einstelligen ng/min-Bereich, sodass sehr kleine Konzentrationen in der Größenordnung von ppb bis

ppm zuverlässig in das umströmende Gas hineingemengt werden können. Wegen der Temperaturabhängigkeit der Permeationsrate müssen sich die gefüllten Röhren in einer temperierten Umgebung befinden.

Diese Permeationsröhren sind kommerziell erhältlich und für definierte Temperaturen zertifiziert. Derartige Röhren, z. B. aus PFE, können auch manuell im Labor befüllt und die Permeationsrate mittels Wägung bestimmt werden. Durch Änderung der Flussrate oder Temperatur kann die Konzentration gezielt beeinflusst werden. Im Allgemeinen nimmt die Permeationsrate bei einer Temperaturänderung von +1 Kelvin um 10 % zu. Für die Kalibrierung der Sensoren ist sicherzustellen, dass die Röhren homogen durchwärmt sind. Dies stellt eine konstante und reproduzierbare Permeationsrate sicher. Der Aufbau eines solchen Gaserzeugungssystems ist schematisch in Abbildung 8.2 (a) dargestellt und als Fertigsystem kommerziell erhältlich. Mit dem Gasfluss Q , der Permeationsrate P , dem molaren Volumen m_M und relativen molaren Volumen m_r bestimmt sich die Analytkonzentration im Trägergas zu

$$c = P \frac{m_M}{Q m_r}. \quad (8.1)$$

Ein weiterer Vorteil dieser Methodik ist die freie Wahl des Trägergases. Mit dem gleichen Permeationsröhren können Gasstandards in normaler Luft bzw. in inerten Medien wie Stickstoff für die Sensorkalibrierung erzeugt werden. Weiterführende Angaben mit dem Fokus auf Abhängigkeiten, Membranmaterialien und Anwendung sind z. B. in *Mitchell* [195] zusammengefasst.

Bei der exponentiellen Verdünnung wird ein Gefäß des Volumens V mit einem Gas definierter Konzentration c_0 gefüllt. Nach diesem Schritt wird ein konstanter Trägergasstrom Q durch dieses Gefäß geleitet. Am Ausgang nimmt die Analytkonzentration $c(t)$ in Abhängigkeit der Zeit t exponentiell nach der Gleichung

$$c(t) = c_0 e^{-\frac{Q}{V} t} \quad (8.2)$$

ab. Dieses Verfahren eignet sich vor allem um die Detektionsgrenzen und die Sensitivität von Detektoren zu bewerten und wird in *Lovelock* [9] vorgestellt. Die Anordnung des verwendete Aufbaus stellt Abbildung 8.2 (b) beispielhaft dar. Für eine gleichmäßige Durchmischung ist z. B. der Einsatz eines Magnetrührers zu empfehlen. Nach *Barratt* [191] beeinflussen allerdings Adsorptionseffekte hin zu sehr kleinen Konzentrationen das Ergebnis. Zur Befüllung mit der Ausgangskonzentration c_0 eignet sich beispielsweise die bereits beschriebene Methodik der Probengaserzeugung mit Hilfe von Permeationsröhren.

8.1.2 Integration des IMS-Chips in die Gasversorgung

Nach der Erzeugung des Testgases mit Hilfe der vorgestellten Methoden gelangt dieses zur Ionisationsquelle und anschließend in den IMS-Chip, in dem die Filterung und Detektion erfolgt. Dafür bedarf es einer Kanalanordnung, die den Weg des Analytgases vorgibt. Bei der Umsetzung eines solchen Systems zum Nachweis geringer Konzentrationen im

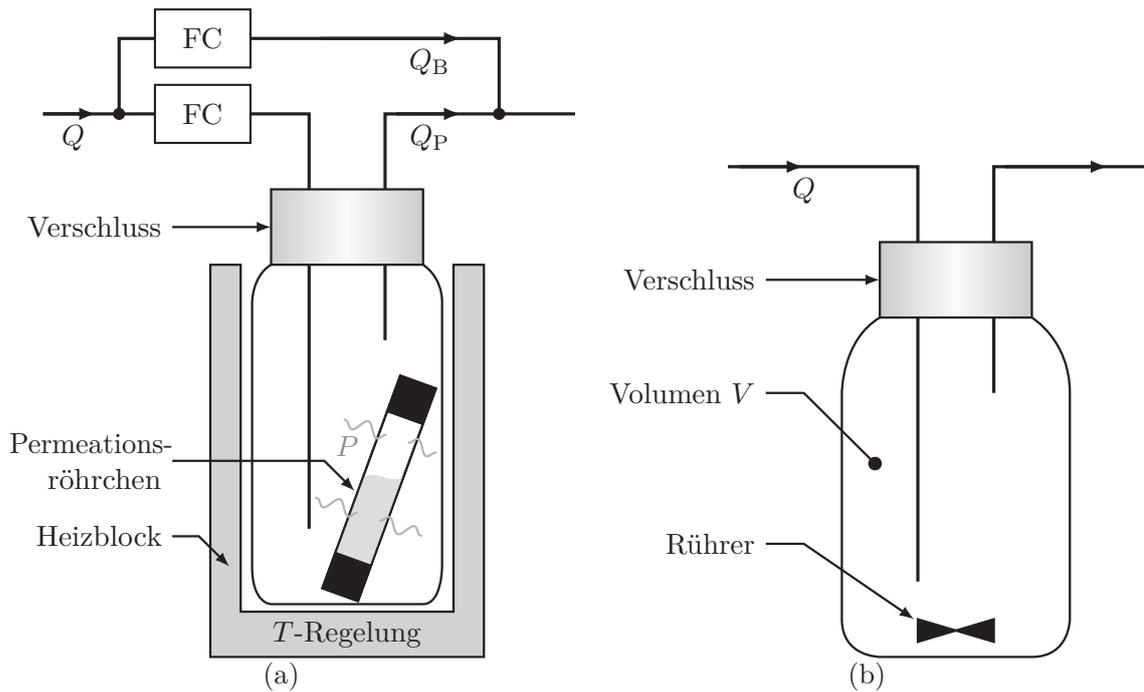


Abbildung 8.2: Schematische Darstellung der Probengaserzeugung für Testgasherstellung basierend auf (a) Permeation unter Verwendung von Permeationsröhrchen in einer temperierten Umgebung und (b) exponentieller Verdünnung aus einem vorgegebenen Volumen heraus. FC bezeichnet den Massendurchflussregler, P die Permeationsrate des Permeationsröhrchens, Q den Gesamtvolumenstrom, Q_P den Volumenstrom über dem Permeationsröhrchen und Q_B den vorbeigeführten Volumenstrom. (Teilabbildung (a) in Anlehnung an *McKinley* [196] und (b) an *O’Keeffe und Ortman* [194])

ppb- bis ppm-Bereich ist die Wahl der mit dem Analyt in Kontakt stehenden Materialien von großer Bedeutung. Um einen unverfälschten Analytgehalt während des Durchgangs von der Gaserzeugung bis zur Detektion zu gewährleisten, müssen chemische Reaktionen sowie Adsorptionseffekte ausgeschlossen sein. Die Tabelle 8.1 gibt einen Überblick über Analytgruppen sowie dafür geeignete Materialien. Vor allem Fluor-Kunststoffe wie Polytetrafluorethylen (PTFE) oder Perfluoralkoxy-Polymere (PFA) zeigen die beste Stabilität gegenüber relevanten Gasen. Derartige Materialien sind bei der konstruktiven Umsetzung vorwiegend einzusetzen.

Die Materialauswahl ist bei den zu verwendenden Dichtungen, z. B. zwischen den aneinandergrenzenden Elementen und Materialien, ebenfalls zu beachten. Diese entkoppeln den internen Gasfluss von der Außenwelt und verhindern ungewollte Diffusionen und damit Konzentrationsänderungen des zu analysierenden Gases. Die dafür standardmäßig verwendeten Elastomere als O-Ringe bieten allerdings nur eine ungenügende Beständigkeit v. a. gegenüber Lösungsmitteln. Abhilfe schaffen speziell ummantelte Elastomere oder der Einsatz von expandiertem PTFE als Dichtmaterial.

Tabelle 8.1: Vergleich der Beständigkeiten von Fluorkunststoffen gegenüber verschiedenen relevanten Stoffgruppen. Die zugrunde liegenden Daten und Bewertung von 0 - nicht beständig bis 9 - beständig sind aus *Woishnis und Ebnesajjad* [197] entnommen und beziehen sich auf Temperaturen bis 100 °C.

Stoffgruppe	Beständigkeit Fluorkunststoffe			
	PTFE	FEP	PFA	PEEK
Säuren				
anorganisch	9	9	9	k. A.
organisch	9	9	9	k. A.
Alkohole	9	9	9	9
Amine	9	5–9	5–9	k. A.
Lösungsmittel				
aliphatisch	8	8	8	k. A.
aromatisch	9	8	8	9
organisch	k. A.	9	9	9

Ein wichtiger Aspekt ist auch die gasdichte Integration des hergestellten und vereinzelt IMS-Chips. Durch die verhältnismäßig kleinen Abmessungen im Quadratmillimeterbereich sind die Flächen relativ gering. Darüber hinaus können diese Bauelemente auch nicht mit Druck belastet werden, um beispielsweise eine ausreichende Flächenpressung für Dichtmaterialien zu erzeugen. Die Verwendung von Klebern in Kombination mit einem optisch transparenten Trägermaterial erscheint dafür eine geeignete Vorgehensweise zu sein. Analog zu Abbildung 8.3 (a) kann die Klebung bezüglich Homogenität optisch bewertet und damit eine durchgängige Klebedichtung sichergestellt werden. Als Träger kommen Floatgläser zum Einsatz, die mittels Laser- und Sandstrahlen bearbeitet werden können.

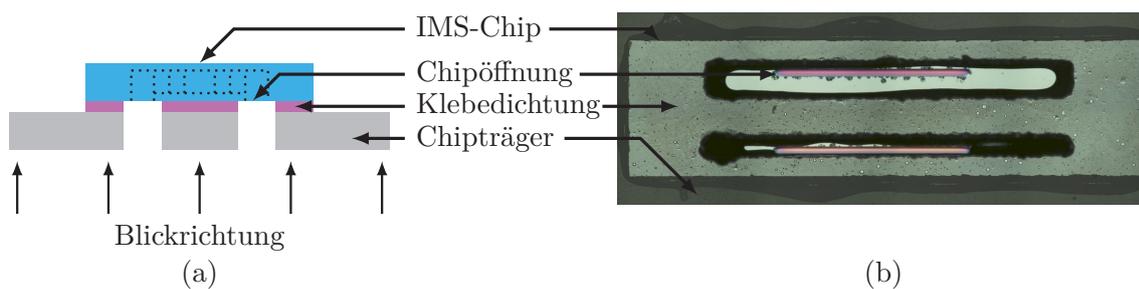


Abbildung 8.3: Bewertung der Klebedichtung mit einem optisch transparenten Chipträger. (a) Versuchsanordnung mit Blick durch den Chipträger auf den Chip, Teilabbildung (b) zeigt das Ergebnis eines Klebeversuchs mit einer homogenen und geschlossenen Klebeverbindung außerhalb der Chipöffnungen.

Klebstoffe sind allgemein in einer sehr großen Bandbreite verfügbar und unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung, Verarbeitung, dem mechanischen Verhalten sowie ihrer Aushärtung. Vor allem die Stabilität gegenüber dem angestrebten Lösungsmittel Aceton als Testgas engt die Auswahl an geeigneten Klebstoffen ein. In Vorversuchen zeigte ein 2-Komponenten-Epoxidharz-Kleber auf Amin-Basis eine Beständigkeit gegenüber dem angestrebten Analyt Aceton. Dazu wurde der aufgeklebte Chip für 24 Stunden in reines Aceton gelegt und die Klebefuge optisch bewertet. Der Testchip war nach dieser Zeit mit dem angestrebten Kleber noch fest mit dem Trägerglas verbunden und zeigte eine geschlossene Klebefuge. Bei diesem verwendeten 2-Komponenten-Epoxidharz-Kleber kann zudem durch Anpassen des Mischungsverhältnisses aus Binder und Härter die Viskosität sowie die Chemikalienbeständigkeit in gewissen Grenzen eingestellt werden. Bei Vergleichsversuchen mit Silikonklebstoffen löste sich der Chip bereits nach wenigen Stunden im Acetonbad.

Die Abbildung 8.3 (b) zeigt die Ergebnisse von Klebungen bei dem der Chip und dessen Gasöffnungen durch das Trägersubstrat hindurch aufgenommen wurde. Das Ergebnis bestätigt die Anwendbarkeit dieser Methodik. Das bisher durchgeführte Vorgehen mittels manuellem Klebstoffauftrag ist zukünftig mittels Dispenser ausbaubar.

8.1.3 Elektronikanbindung

Neben der Integration des realisierten IMS-Chips in die Gasversorgung ist die Erzeugung des Signals für den Betrieb des Ionenfilters durch eine Elektronik umzusetzen. In den durchgeführten Simulationen aus Kapitel 6 haben die drei Anregungssignale gemäß Tabelle 3.2 praktische Bedeutung. Vor allem bisinusoidale- und clipped-Sinusverläufe können nach *Krylov et al.* [114, 115] mit resonanten Ansätzen umgesetzt werden. Bezüglich des Spannungs- bzw. Strombedarfs gespiegelt an den notwendigen Spannungsamplituden von 150 V und Frequenzen von bis zu 16 MHz sind diese besonders vorteilhaft.

Krylov et al. [114, 115] beschreiben dafür zwei Grundschaltungen, die in Abbildung 8.4 dargestellt sind. Zur Erzeugung von bisinusoidalen Verläufen, bei denen zwei Sinussignale überlagert werden, eignen sich doppeltresonante Ansätze. Der Filter entspricht dabei einer Kapazität, die mit einer zusätzlichen Induktivität den Resonanzkreis bildet. Anspruchsvoll ist die Wahl der Induktivität, da mit dieser die Resonanzfrequenz des Systems eingestellt wird. Abbildung 6.1 zeigt die Ableitung des elektrischen Ersatzschaltbilds aus dem geometrischen Aufbau des IMS-Chips. Aufgrund dieser Anordnung ist die Ableitung der resultierenden Kapazität sehr aufwändig und mit großen Unsicherheiten behaftet. Das wirkt sich auf die Wahl der Induktivität aus, sodass ein Betrieb der Schaltung in Resonanz mit entsprechendem Aufwand verbunden ist. Außerhalb der Resonanz nimmt die Spannung über der Filterkapazität entsprechend schnell ab.

Der sogenannte flyback-Converter gemäß Abbildung 8.4 (b) ist bezüglich der Wahl der Induktivität deutlich unanfälliger und die Schaltung erzeugt clipped sinusoidale Verläufe gemäß Tabelle 3.2. Die Funktionsweise ist z. B. in *Krylov et al.* [115] beschrieben und entspricht dem Grundverhalten eines normalen L-C-Schwingkreises. Bei geschlossenem Schalter fließt ein Strom durch die Spule und Energie wird gespeichert. Sobald der Schalter öffnet, erfolgt der Stromfluss durch die Kapazität. Damit entsteht ein großer

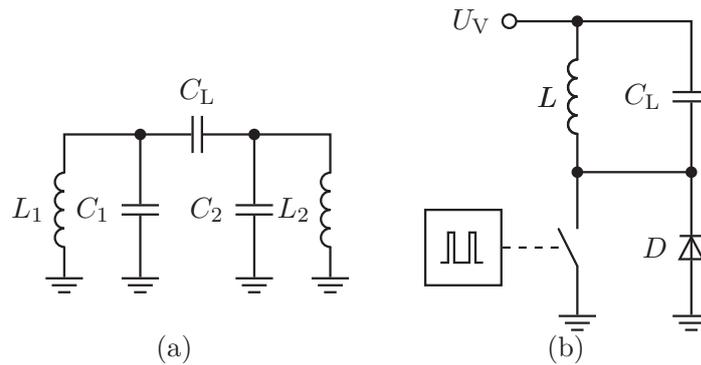


Abbildung 8.4: Möglichkeiten zur Generierung von Signalen zur Betreibung eines Ionenfilters basierend auf der Differenzionenmobilitätsspektrometrie. (a) doppelt resonanter Schwingkreis und (b) flyback-Converter mit C_L der zu treibenden Kapazität des Ionenfilters. (Abbildung nach *Krylov et al.* [114, 115])

Spannungsabfall über der Induktivität und Kapazität. Allerdings wird durch die integrierte Diode nur eine Halbwelle des sinusförmigen Verlaufs zugelassen. Sobald die Diode öffnet, fließt die Energie aus dem Schwingkreis zur Spannungsquelle zurück und die über der Kapazität abfallende Spannung bleibt konstant. Die Dauer t_{sin} dieser Halbwelle entspricht der halben Periodendauer der Eigenfrequenz des L-C-Schwingkreises mit

$$t_{\text{sin}} = \pi \sqrt{L C_L}. \quad (8.3)$$

Die Spannungsamplitude \hat{U}_L über der Kapazität C_L ergibt sich nach *Krylov* [114] zu

$$\hat{U}_L = \frac{U_V t_{\text{an}}}{\sqrt{L C_L}}. \quad (8.4)$$

In dieser Gleichung ist t_{an} die Zeitspanne des Schalters im geschlossenen Zustand.

Für die Messung des Ionenstroms empfiehlt sich die Verwendung kommerziell erhältlicher Geräte. Transimpedanzverstärker, die das Strom- in ein Spannungssignal mit entsprechend großen Transimpedanzen wandeln, oder Elektrometer für die Strommessung im Pico- bis Femtoampere-Bereich eignen sich für die Messung des Detektorstroms. Diese Gerätetypen verfügen zudem häufig über eine integrierte Spannungsquelle mit der die Detektorspannung an die Elektroden angelegt und gleichzeitig der Detektorstrom gemessen werden kann. Alternativ können Ladungsverstärker eingesetzt werden, die die zu- bzw. abgeführte Ladung messen. Sinnvoll erscheinen ebenfalls Geräte mit integrierten Filterschaltungen, die eine einfache und flexible Signalkonditionierung ermöglichen.

8.2 Versuchsaufbau und Versuchsplanung

Basierend auf den konzeptionellen Überlegungen zum Charakterisierungsmessplatz von Ionenfilter und Detektor eines potentiellen Differenzionenmobilitätsspektrometers wird

der konkret umgesetzte Aufbau vorgestellt. In einem zweiten Teil wird eine Vorgehensweise abgeleitet, mit der die in den Chip integrierten Einzelkomponenten charakterisiert werden können.

8.2.1 Beschreibung Versuchsaufbau

Der im Rahmen dieser Arbeit realisierte Versuchsaufbau ist schematisch in Abbildung 8.5 dargestellt und besteht aus den Komponenten Gaszufuhr, Chipintegration und Elektronik.

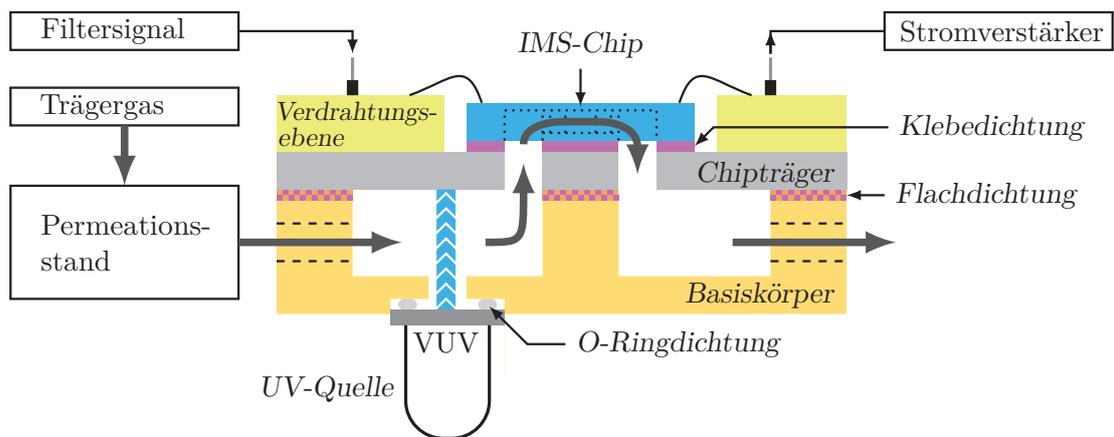


Abbildung 8.5: Versuchsaufbau zur Integration des entwickelten IMS-Chips mit integriertem Ionenfilter und Detektor in die Gaszufuhr und Elektronik.

Die Integration des einzelnen Demonstrator-Chips basiert auf dem Konzept, dass der Chip mit integriertem Ionenfilter und Detektor fest mit einem Trägersubstrat verbunden ist. Mit diesem ist ebenfalls eine Verdrahtungsebene in Form einer Leiterplatte gemäß Abbildung 8.6 verknüpft, die per Drahtbonden die elektrischen Kontakte zum IMS-Chip realisiert. Diese drei Komponenten bilden durch eine Fixierung mittels eines geeigneten Klebstoffes eine feste Einheit. Diese Versuchseinheit kann ausgetauscht werden, um z. B. ohne großen Aufwand verschiedene Chipvarianten oder speziell präparierte Dummy-Chips zu wechseln. Zu dem restlichen Grundkörper und der Elektronik zur Ansteuerung des Ionenfilters und Messung des Detektorstroms sind diese flexibel verknüpft.

In Tabelle 8.2 sind die verwendeten Materialien und Geräte zusammengefasst. Sie stellt in Kombination mit der Versuchsanordnung nach Abbildung 8.5 die erste Version des Versuchsaufbaus dar. Basierend auf diesem Aufbau können die Messungen zur Charakterisierung der in den IMS-Chip integrierten Teilkomponenten durchgeführt und bei Bedarf Optimierungen abgeleitet werden.

8.2.2 Planung der Versuche für Bewertung Ionendetektor

Für den Funktionsnachweis der in den Chip integrierten Komponenten liegt zu Beginn der Fokus auf der Charakterisierung des Ionenfilters. Erst wenn der durch den IMS-Chip

Tabelle 8.2: Überblick über genutzte Materialien, Geräte und Gase im Versuchsaufbau für die Charakterisierung des integrierten Ionenfilters und Detektors. (a) Elektronikkomponenten, (b) Materialien für die konstruktive Umsetzung und (c) Gaserzeugung

(a)	
Elektronik	Beschreibung
Stromverstärker	SR 570
Filtersignal	Keithley 6517B (Elektrometer/high resistance meter) Eigenentwicklung, basierend auf der Schaltung nach Abbildung 8.4 (b)
Ionenquelle	UV Gasentladungslampe, Krypton, Heraeus PKS106 (10,0 eV und 10,6 eV) mit Vorschaltgerät C200

(b)	
Material	Beschreibung
Gaszuleitungen	Rohre und Rohrverbinder aus FEP/PFA/PTFE
Grundkörper	PTFE
Flachdichtung	PTFE
Chipträger	Floatglas
Klebedichtung	UHU Plus Endfest 300
O-Ringdichtung	PTFE
Verdrahtungsebene	FR4

(c)	
Gaserzeugung	Beschreibung
Trägergas	Stickstoff (N ₂), Reinheit $\geq 99,9999\%$
Gaserzeugung	Permeationsstand, Kin-Tek 491M
Permeationsröhrchen	Aceton, Permeationsrate 248 ng/min bei 50 °C

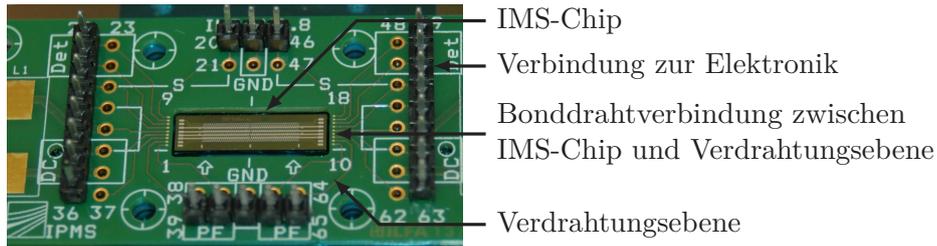


Abbildung 8.6: Verbindung von Verdrahtungsebene und Demonstrator-Chip (IMS-Chip)

geleitete ionisierte Gasstrom und das damit verbundene Detektorsignal verstanden ist, kann die Teilkomponente Ionenfilter in Betrieb genommen werden. Aus dieser Überlegung leitet sich auch die nachfolgende Vorgehensweise ab. Darüber hinaus beschränkt sich die Charakterisierung auf die Verwendung des inerten Trägergases Stickstoff. Reale und in ihrer Zusammensetzung wechselnde Gasgemische, wie sie in der Applikation vorkommen, müssen separat analysiert und deren Einfluss auf die Teilkomponenten untersucht werden. Es ist davon auszugehen, dass eine auf die Anwendung ausgelegte Gasaufbereitung z. B. durch einen Membraneinlass notwendig ist. Eine allgemeine Vorgehensweise, losgelöst von einer definierten Applikation, erscheint daher nicht sinnvoll.

Testfeld 1 - Grundverhalten der Detektoranordnung

Innerhalb dieses ersten Testfelds soll der Einfluss des inerten Trägergases als Grundsignal ohne den Einfluss der Ionenquelle untersucht werden. Das gemessene Stromsignal wird vor allem durch die begrenzten Widerstände der verwendeten isolierenden Materialien dominiert und ist demnach auch von der an den Detektor angelegten Spannung U_{Det} abhängig. In diesem Zusammenhang sind vor allem das Siliziumdioxid als vergrabenes Oxid zwischen den Elektrodenstrukturen innerhalb des hergestellten IMS-Chips sowie Zuleitungen auf den verwendeten Leiterplattenmaterialien für die Elektronik zu beachten. Nicht nur die Volumenwiderstände sondern auch Oberflächenströme, verursacht durch z. B. Verunreinigungen oder sich anlagernde Feuchtigkeit, beeinflussen die Messergebnisse in diesem Testfeld. Aus dieser Überlegung geht auch hervor, dass derartige Effekte von umgebenden Randbedingungen wie Temperatur oder Feuchte abhängig sind. Weitere Quellen, die das gemessene Stromsignal beeinflussen, sind natürlich vorkommende Ladungsträger wie Ionen im Trägergas.

In Anbetracht der zu erwartenden Ströme im Femto- bis Picoampere-Bereich müssen auch Einflüsse der Schirmung aller elektrischen involvierten Komponenten sowie Drift der genutzten Geräte zur Erzeugung der Versorgungsspannung und Messung des Detektorsignals einbezogen werden. Mit Hilfe einer noch zu definierenden Signalaufbereitung wie vorgeschaltete Tiefpassfilter oder die zeitliche Mittelung von Messwerten, wird eine stabile Messwertaufnahme ermöglicht.

Wenn die im Versuchsaufbau verwendeten Materialien zu einer Adsorption der im Trägergas befindlichen Bestandteile neigen, ist auch mit einer zeitlich nicht vorhersehbaren

Drift des Stromsignals zu rechnen. Entsprechende Effekte sollen aufgezeigt und, wenn möglich, zugeordnet werden.

Als Ergebnis dieser Versuche soll eine Vorstellung entwickelt werden, in welcher Größenordnung der Strom in Abhängigkeit der Detektorspannung liegt und inwiefern relevante Umgebungsbedingungen fixiert werden können. Diese Daten ermöglichen eine Reproduzierbarkeit in der Strommessung und eine Aussage über einen korrekt eingestellten Versuchsaufbau.

Testfeld 2 - Aufnahme Hintergrundsignal

Durch Zuschalten der Ionenquelle, die im Versuchsaufbau durch eine VUV-Gasentladungslampe umgesetzt wurde, werden alle bei der emittierten Wellenlänge ionisierbaren Bestandteile ionisiert. Dadurch wird aus dem im ersten Testfeld erläuterten Grundsignal das eigentliche Hintergrundsignal. Prinzipiell gelten dabei die analogen Betrachtungen. Allerdings kommt in diesem Testfeld die genaue Zusammensetzung des Trägergases zum Tragen. Bei hochreinen und inerten Trägergasen ist erwartungsgemäß der Unterschied zwischen dem Grund- und Hintergrundsignal sehr gering. Bei Zufuhr von undefinierter Umgebungsluft sind jedoch sehr viele Bestandteile wie Kohlenwasserstoffe und Wasser vorhanden, die Einfluss auf den Ionisationsprozess nehmen und eine deutliche Änderung im Detektorsignal sowie ein größeres Hintergrundsignal hervorrufen.

Bei Bedarf kann der Einfluss einer Trägergaskonditionierung untersucht werden. Eine entsprechende Gaswaschung und -aufbereitung, z. B. durch Mol- oder Aktivkohlefilter oder Membraneinlässe, kann unerwünschte Komponenten im Trägergas ausblenden oder zumindest auf definierte Konzentrationen einstellen.

Ein weiterer Einfluss, der speziell bei Verwendung hochenergetischer Strahlung zur Ionisation untersucht werden muss, ist die Wirkung dieser Strahlung auf die im Versuchsaufbau verwendeten Materialien. Wenn sich große Änderungen im gemessenen Signal zeigen, können derartige Beeinflussungen durch optische Abschirmungen unterdrückt werden. Im Zusammenhang mit der Ionenquelle wirkt sich auch deren Zeitverhalten auf die Stabilität des Hintergrundsignals aus. Es ist beispielsweise bekannt, dass sich Gase an der Oberfläche des im VUV-Bereich transparenten Fensters der Gasentladungslampe anlagern und damit die austretende UV-Strahlung reduzieren. Durch geeignete und regelmäßig stattfindende Reinigungen können solche Einflüsse minimiert werden.

Testfeld 3 - Aufnahme Analytsignal

Im dritten Testfeld wird dem Trägergas das eigentlich nachzuweisende Analytgas hinzugegeben. Idealerweise sollte sich das Analytsignal deutlich vom Hintergrundsignal des Trägergases unterscheiden. Das Ergebnis dieses Testfelds stellt letztendlich das eigentliche Detektorsignal dar. Dieses muss in Hinblick auf die vorausgegangenen Messungen reproduzierbar und eindeutig auswertbar sein.

Grundlegende Fragestellungen betreffen die Stabilität des gemessenen Signals. Diesbezüglich ist zu klären, inwiefern sich Änderungen in der Analytkonzentration auf das Detektorsignal auswirken und ob die absolut gemessenen Werte in Relation zur Konzentra-

tion gestellt werden können. Vorstellbar ist auch, dass zur Bewertung des Ausgangssignals der Abstand zum Hintergrundsignal, bei Betrachtung möglicher Drifterscheinungen, die geeignete Variante ist.

Auf dieser Wissensbasis können die ersten unabhängigen Bewertungskriterien gemäß Abschnitt 2.6 angewendet werden. Dazu ist das Detektorsignal in Abhängigkeit der Konzentration des Analyts aufzunehmen. Aus diesem Verlauf lassen sich die obere und untere Detektionsgrenze und die Linearität der Kennlinienform bestimmen. Die sich daraus ergebende Sensitivität kann als Vergleich zu bestehenden Lösungen genutzt werden. Je größer diese ist, desto genauer können kleinste Konzentrationsänderungen erfasst werden.

Speziell für den in der vorliegenden Arbeit integrierten Ionendetektor kann der Einfluss der verschiedenen Designvarianten gemäß Tabelle 6.1 durch unterschiedliche Filterquerschnitte oder veränderte Filterlängen aufgenommen werden. Letzter Punkt ist vor allem von der Fragestellung nach Ionenverlusten bei Durchquerung der Kanalstrukturen geleitet.

Testfeld 4 - Übersprechen Filtersignal

In einem letzten Testfeld ist der Einfluss des hochfrequenten Signals am Ionenfilter auf den Detektorstrom zu prüfen. Durch die kapazitive Kopplung zwischen den betreffenden Elektrodenstrukturen ist mit einem Übersprechen des Filtersignals auf das Detektorsignal zu rechnen. Da das verwendete Signal für den Betrieb der Filterelektroden von über 10 MHz sehr hochfrequent ist und bei der Erfassung des Detektorsignals von einer Mittelung in der Größenordnung von einigen zehn bis hundert Millisekunden auszugehen ist, sollte damit das kapazitive Übersprechen keine Relevanz haben. Alternativ kann ein Tiefpass mit einer genügend kleinen Grenzfrequenz diese hochfrequenten Anteile und darüber hinaus das Übersprechen der Netzfrequenz der genutzten elektrischen Geräte filtern.

8.2.3 Planung der Versuche für Bewertung Ionenfilter

Die hergeleiteten Testfelder für die Charakterisierung des Ionendetektors bilden gleichzeitig auch die Grundlage für die Inbetriebnahme des Ionenfilters. Erst nachdem das Verhalten des Detektors bekannt und das Signal zuverlässig ausgewertet und den Analytmolekülen zugeordnet werden kann, ist die Inbetriebnahme und Charakterisierung des Ionenfilters sinnvoll.

Als Vorgehensweise ist für die Ansteuerung des Detektors in Kombination mit der Analytkonzentration ein stabiler Arbeitspunkt aus Detektorspannung und Signalaufbereitung einzustellen. Nach Anlegen des Filtersignals kann in Abhängigkeit der veränderlichen Größe das Detektorsignal erfasst werden. Gemäß des Filterkonzepts ist das eine dem Filtersignal überlagerte Gleichspannung. Mit dem damit erhaltenen Spektrum kann gemäß Abbildung 2.8 die Halbwertsbreite des gemessenen Peaks und daraus die Selektivität für den Filter bestimmt werden. Anhand von Veröffentlichungen zu vergleichbaren Filterprinzipien kann mit diesem Parameter eine Einordnung der Effektivität des realisierten Ionenfilters erfolgen.

Diesbezüglich ist ebenfalls die erhaltene Peakamplitude im Verhältnis zu den Ergebnissen des Ionendetektors ohne den Betrieb der Filterelektroden zu bewerten. Mögliche Ionenverluste bei Durchlaufen des Ionenfilters reduzieren den messbaren Ionenstrom und beeinflussen damit die Sensitivität des Gesamtsystems.

Die mit den Messungen bestimmten Kriterien Selektivität des Ionenfilters sowie die Sensitivität des Ionendetektors im kombinierten Betrieb mit dem Filter erlauben den anschließenden Vergleich mit Systemen bestehend aus Ionenfilter und Detektor basierend auf der Differenzionenmobilitätsspektrometrie. Dazu können beispielsweise *Miller et al.* [107], *Tang et al.* [67], *Wilks et al.* [108] oder *Suresh et al.* [129] hinzugezogen werden.

8.3 Versuche und Bewertung Ionendetektor

Für die Charakterisierung der Teilkomponente Ionenfilter wird die in Unterabschnitt 8.2.2 erarbeitete Vorgehensweise angewendet. Nach den Messungen erfolgt eine Auswertung über den erreichten Stand sowie die offenen Fragestellungen. Hierfür werden Ansätze und Empfehlungen für das weitere Vorgehen abgeleitet.

8.3.1 Versuchsdurchführung

Zur initialen Erfassung des Ionenstroms wurden die Parameter der zur Verfügung stehenden Geräte zur Strommessung eingestellt. Bei Nutzung des Keithley Elektrometers 6517B kann die Integrationszeit über den integrierten Analog-Digital-Wandler vorgegeben werden. Innerhalb dieser erfolgt eine zeitliche Mittelung des Stromsignals. Mit Werten ab 20 ms können Rauschen und Einflüsse aus der Umgebung, wie das Übersprechen der Netzfrequenz, aus dem gemessenen Signal ausgeblendet werden.

Der Transimpedanzverstärker SR570 dient für die Messungen als Vergleichsmessgerät. Bei diesem Gerät kann das Eingangssignal mit jeweils einem Tiefpass- oder Hochpassfilter aufbereitet werden. Die Wahl der Grenzfrequenz des Tiefpasses von 50 Hz bis in den einstelligen Hz-Bereich filtert Störanteile effektiv heraus. Mit diesen Einstellungen wurde im Rahmen der durchgeführten Versuche alle 2 bis 3 Sekunden ein Messwert aufgenommen.

Die Versuche aus dem ersten Testfeld zeigten sehr große Schwankungen des Grundsignals bei konstanter Detektorspannung und Trägergasströmung. Nach paralleler Messung der Temperatur und Luftfeuchte außerhalb des Chips zeigte sich zwischen der Änderung des Detektorsignals und der Feuchte eine direkte Abhängigkeit. Die Verläufe sind in Abbildung 8.7 dargestellt. Als Ursache konnte eindeutig das als Substratmaterial genutzte FR4 der Verdrahtungsebene identifiziert werden. Auf diesem verlaufen die Zuleitungen zwischen der Strommessung und den Drahtbondverbindungen zum Chip. FR4 ändert in Gegenwart von Feuchtigkeit seine elektrischen Eigenschaften. Zur Abhilfe wurde das umliegende Gehäuse mit Stickstoff geflutet. Die Verdrahtungsebene ist damit einer konstanten und sehr trockenen Umgebung ausgesetzt. Durch diese Maßnahme stellte sich die erwünschte Wirkung ein. Für zukünftige Aufbauten wird allerdings ein anderes Leiterplattenmaterial empfohlen. Keramiken oder PTFE sind mögliche Substrate, die für die Messung von sehr kleinen Strömen deutlich besser geeignet sind.

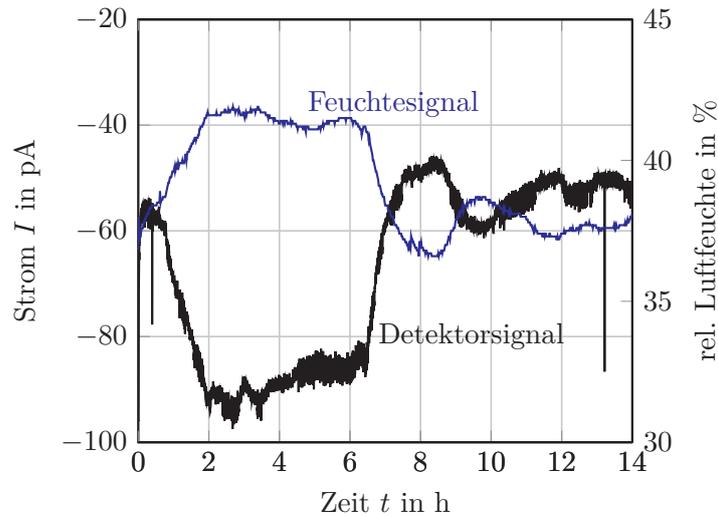


Abbildung 8.7: Gemessenes Stromsignal und in der Chipumgebung gemessene Luftfeuchtigkeit zeigen eine direkte Abhängigkeit. Als Ursache konnte das verwendete Grundmaterial FR4 der Verdrahtungsebene identifiziert werden.

Den Übergang vom ersten bis zum dritten Testfeld zeigt beispielhaft Abbildung 8.8. Es sind eindeutig die Unterschiede zwischen den einzelnen Testbedingungen zu erkennen. Vor allem die Zumengung des Analytgases zeigt einen eindeutigen Ausschlag des Messsignals. Dieses Ergebnis verdeutlicht damit die prinzipielle Funktion des integrierten Ionendetektors aus Siliziumelektroden. Bei Zumengung des Analytgases in der Konzentration (520 . . . 750) ppb ändert sich das Detektorsignal um 150 pA, was bezogen auf das Hintergrundsignal eine Änderung um das 7,5-fache beträgt.

Auffällig sind allerdings die sehr großen Zeitkonstanten des Systems beim Umschalten der Messbedingungen. So stellt sich bei Einschalten der UV-Quelle erst nach einer Stunde ein stabiler Zustand ein. Bei Zumengung des Analytgases in den Trägergasstrom beträgt diese Zeitgröße mehrere Stunden. Für den angestrebten Betrieb des Ionendetektors ergibt sich die zentrale Fragestellung, durch welche Maßnahmen dieses Verhalten deutlich verbessert werden kann.

Um die Ursache des langsamen Driftverhaltens einzugrenzen, lässt sich mit dem Aufbau des Detektors eine Messkette nach Abbildung 8.9 ableiten. Ziel ist es, den am Ionendetektor generierten Strom I_{Ion} bei der angelegten Detektorspannung U_{Det} zu messen. Allerdings bilden die Zuleitungen vom Messgerät Z_{Zul} , die Leiterbahnen auf dem Substrat der Verdrahtungsebene Z_{VE} sowie der Chip Z_{Chip} parasitäre Impedanzen. Es ist zu erwarten, dass sich diese Impedanzen vor allem aus den Isolationswiderständen sowie der sich ergebenden kapazitiven Anordnung zwischen den Zuleitungen zusammensetzen. Insbesondere stellt die innerhalb des Chips realisierte Elektrodenstruktur nach außen eine Kapazität C_{El} und einen Widerstand R_{El} dar. Jede einzelne der erwähnten Komponenten trägt dabei zum real gemessenen Detektorstrom I_{Det} bei.

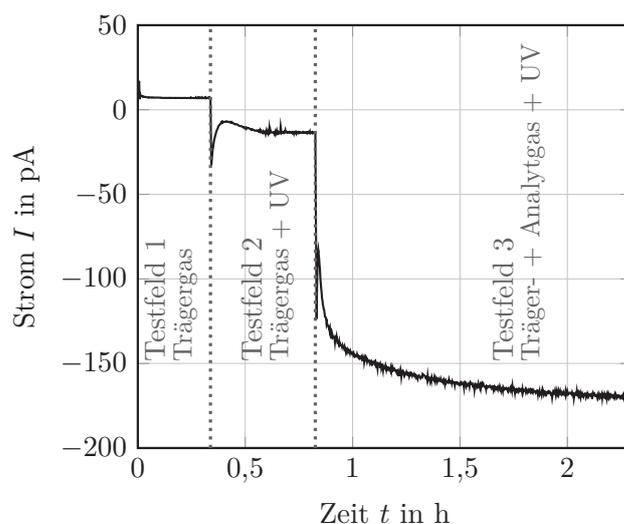


Abbildung 8.8: Zeitlicher Verlauf des gemessenen Detektorstroms für verschiedene Testfelder. Die Testfelder entsprechen der empfohlenen Vorgehensweise nach Unterabschnitt 8.2.2. Randbedingungen: Detektorspannung $U_{\text{Det}} = 5 \text{ V}$, N_2 -Trägergasstrom: 250 ml/min, Analytkonzentration (520 ... 750) ppb Aceton in Stickstoff.

In weiteren Versuchen wurde die Größe der Einzelanteile bewertet. Es zeigte sich, dass der IMS-Chip das Gesamtverhalten dominiert. Das verwendete Material der Verdrahtungsebene zeigt bei Änderung der elektrischen Randbedingungen ebenfalls Drifteffekte. Diese sind bezogen auf die Zeitkonstanten deutlich kürzer und sind im Vergleich zur absolut verursachten Stromänderung um eine Größenordnung geringer. Gegenversuche, bei denen die Verdrahtungsebene elektrisch überbrückt wurde, bestätigen diese Beobachtung.

8.3.2 Auswertung Ionendetektor

Die Messungen zur Charakterisierung der Teilkomponente Ionendetektor zeigen die prinzipielle Funktionsweise der umgesetzten Lösung. Bei Einleitung des Analytgas in den Trägergasstrom gemäß Abbildung 8.8 ist eindeutig ein Ausschlag festzustellen. Diese Änderung wird allerdings von einer sehr langsamen Drift überlagert, die auftritt sobald eine Randbedingung des Systems geändert wird. Dieser Effekt ist besonders ausgeprägt sobald der Analyt hinzugemengt wird und dauert mehrere Stunden an. Weitere Effekte mit scheinbar kürzeren Reaktionszeiten treten bei Änderung der angelegten Detektorspannung und Zuschaltung der UV-Lampe ein und sind im gemessenen Stromsignal sichtbar. Der Hintergrundstrom aus den Messungen des ersten Testfelds liegt bei der angelegten Spannung von 5 V in der Größenordnung von 10 pA bis 20 pA und liegt bei 0 V deutlich unterhalb von 1 pA. Dies ist vergleichbar mit den Ergebnissen zum vorgestellten Ionendetektor aus *Tang et al.* [66]. Die Hintergrundströme erreichten Werte unterhalb von 0,5 pA ohne angelegter Detektorspannung. Allerdings sind in dieser Veröffentlichung keine Informationen zur Signalaufbereitung angegeben, sodass eine direkte Vergleichbarkeit

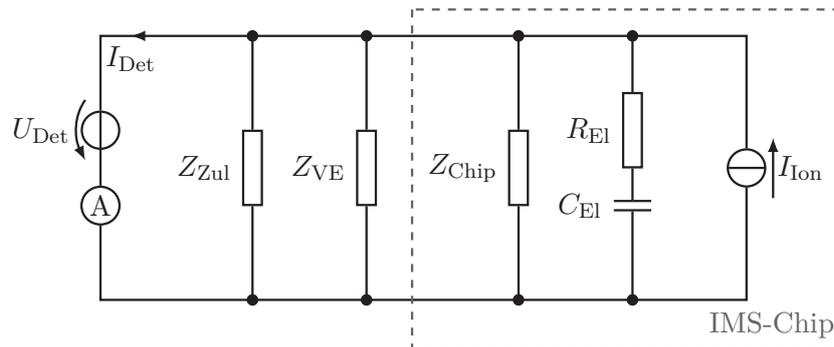


Abbildung 8.9: Messkette des Versuchsaufbaus für die Messung des Stroms am integrierten Ionendetektor. Dabei bezeichnet U_{Det} die von außen angelegte Detektorspannung, I_{Det} den real gemessenen Strom und den am Detektor eigentlich zu messenden Ionenstrom I_{Ion} . Als parasitäre Komponenten, die Einfluss auf den gemessenen Strom I_{Det} nehmen, sind die Impedanzen der Zuleitungen Z_{Zul} , der Leiterbahnen auf dem Substrat der Verdrahtungsebene Z_{VE} sowie vom Chip Z_{Chip} relevant. Die Elemente R_{El} und C_{El} bilden eine vereinfachte äquivalente Ersatzschaltung der integrierten Anordnung der Detektorelektroden.

nicht möglich ist. In *Suresh et al.* [129] wird am Detektor eines Differenzionenmobilitätsspektrometers mit Metallelektroden bei der Acetonkonzentration von 1 ppm eine Änderung des Stroms von 100 pA gemessen. Im Vergleich zu diesen Veröffentlichungen sind die ersten Ergebnisse des in dieser Arbeit realisierten Ionendetektors zufriedenstellend. Es wird daher erwartet, dass der Detektor prinzipiell in Verbindung mit dem Ionenfilter genutzt werden kann.

Dadurch, dass die Drift in der Größenordnung des absolut gemessenen Signals liegt sowie stabile Messwerte erst nach mehreren Stunden erreicht werden, kann eine endgültige Bewertung des realisierten Detektors sowie die Inbetriebnahme und Charakterisierung des Ionenfilters nicht vorgenommen werden. Stattdessen wurde der Fokus auf die Herleitung möglicher Szenarien für die Aufdeckung möglicher Ursachen für die beobachtete Drift des Detektorsignals gelegt.

Zur Annäherung an die Ursache des beobachteten Fehlerbildes muss eine Unterscheidung in systematische Effekte, die dem Messprinzip der Erzeugung und Detektion von Ionen unter atmosphärischen Drücken mittels Photoionisation zugrunde liegen, und den durch den eigenen Versuchsaufbau und den realisierten IMS-Chips anteiligen Verhalten getroffen werden.

Betrachtung möglicher systematischer Drifteffekte

Die in Photoionisationsdetektoren (PID) genutzten Schritte zur Ionisation mittels VUV-Strahlung und die anschließende Detektion der generierten Ionen sind, bis auf den Ionenfilter, vergleichbar für das realisierte Bauelementkonzept. Derartige Systeme können daher als Bezug für das systematische Verhalten des zu charakterisierenden Ionendetektors genutzt werden.

Als Ergebnis einer Literaturrecherche kommen mehrere Aspekte in Betracht, die zu einer Drift des Detektorsignals führen können. Derartige Untersuchungen sind beispielsweise sehr umfangreich in *Liess* [198] sowie *Liess und Leonhardt* [69] beschrieben. Auf Basis dieser beiden Quellen setzt sich der gemessene Strom aus dem eigentlichen Ionenstrom sowie parasitären Anteilen zusammen, die prinzipbedingt eine Drift des Ausgangssignals zur Folge haben. Als eine Hauptfehlerquelle wird die Wechselwirkung der UV-Gasentladungslampe mit den umgebenden Komponenten angeführt. Emittierte Photonen vom UV- bis sichtbaren Wellenbereich können zur Herauslösung von Elektronen führen, was durch den photoelektrischen Effekt begründet ist. Letztendlich hängt dieser Prozess und damit der sich ergebende parasitäre Strom ebenfalls von Oberflächenverunreinigungen der verwendeten Materialien ab. Da Änderungen des Oberflächenzustands nicht vorhersagbar sind, ist damit auch eine nicht beeinflussbare Drift verbunden. Hin zu größeren Zeitskalen sollte deshalb der Einfluss dieses Effekts an Bedeutung zunehmen.

Eine weitere Quelle für systematische Drifteffekte stellt nach *Liess* [198] auch die exakte Reichweite und die genaue Abstrahlcharakteristik der eingesetzten Gasentladungslampe dar. Im Allgemeinen sind relevante Wellenlängen im VUV-Bereich für die Ionisation in Luft nach 3 mm bereits auf $1/e$ abgeschwächt. Bei gesättigter feuchter Luft ergeben sich bei Normalbedingungen vergleichbare Reichweiten von nur maximal 1 mm.

Darüber hinaus lagern sich Verunreinigungen an das UV-Fenster der Photoionisationslampe an und reduzieren die Anzahl der emittierten Photonen. Eine regelmäßige Reinigung dieses UV-Fensters ist darum für den zuverlässigen und reproduzierbaren Betrieb derartiger Systeme unerlässlich. Derartige Untersuchungen zum Einfluss der Reinigung gemessen am generierten Ionenstrom finden sich in *Ahmadi et al.* [199] und können Änderungen bis zu 50 % des Ausgangssignals verursachen. Eindrucksvoll ist dieser Effekt in Abbildung 8.10 dargestellt.

In den Anwendungsdatenblättern der im Versuchsaufbau genutzten PID-Lampe von *Heraeus Noblelight* [47–50] ist ebenfalls eine reduzierte Lampenleistung durch Anlagerung von Molekülen an das VUV-Fenster sowie durch Alterung der Lampe erwähnt.

Zusammenfassend lässt sich in Übereinstimmung mit *Liess* [198] festhalten, dass die Methodik der Ionenerzeugung und Detektion in Luft unter atmosphärischen Drücken sehr empfindlich auf Änderungen bis in den unteren ppb-Bereich reagiert. Durch die genannten Fehlerströme und die daraus folgenden Messunsicherheiten resultiert nur ein zuverlässiges Auflösungsvermögen im ppm-Bereich.

Suresh et al. [129] charakterisieren ebenfalls die Teilkomponente Ionendetektor eines Differenzionenmobilitätsspektrometers und erhalten, im Gegensatz zu den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit, mit dem Analytgas Aceton in der Konzentration von einigen 100 ppm eine sofortige Reaktion des Detektorsignals im Sekundenbereich.

Betrachtung möglicher Drifteffekte von Versuchsaufbau und IMS-Chip

Bei der Untersuchung des hergestellten IMS-Chips mit integriertem Ionenfilter und Detektor auf potentielle Quellen für Drifteffekte ist vor allem die bereits erwähnte Kontaktproblematik in Betracht zu ziehen. Aufgrund der Verfügbarkeit von BSOI-Wafern wurden diese zur Umsetzung des Bauelement- und Technologiekonzepts und Herstellung

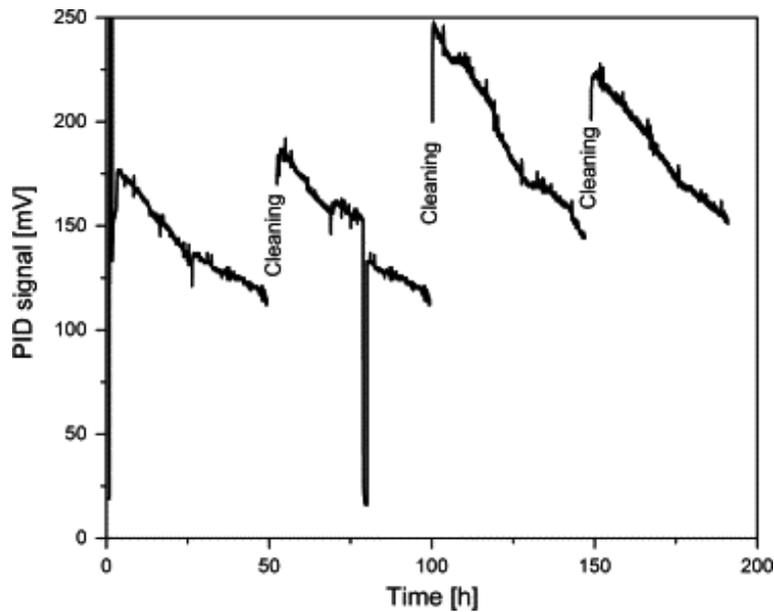


Abbildung 8.10: Einfluss der Reinigung des UV-Fensters von Gasentladungslampen auf das Ausgangssignal bei Photoionisationsdetektoren (PID). (entnommen aus *Ahmadi et al.* [199])

der ersten Generation der vorliegenden IMS-Chips genutzt. Durch das vorliegende sperrende, stark nichtlineare und extrem hochohmige Kontaktverhalten vor allem bei sehr kleinen Strömen ist mit einer Beeinflussung des gemessenen Detektorsignals zu rechnen. Die genauen Auswirkungen dieses Verhaltens sind nicht bekannt.

Eine weitere potentielle Fehlerquelle, die das Driftverhalten hervorrufen kann, stellt das als Detektor verwendete Halbleitermaterial Silizium dar. In vergleichbaren Realisierungen finden hauptsächlich inerte Metalle als Elektrodenmaterial Verwendung. Die Oberfläche von Silizium neigt in Luft sofort zur Bildung einer natürlichen Oxidschicht, die elektrisch isolierend wirkt. Zudem stehen bei Silizium erst mit einer entsprechend großen Grunddotierung freie Ladungsträger für den Stromfluss zur Verfügung. Das erstellte Konzept zur Detektion von Ionen mit Silizium stützt sich auf die Veröffentlichungen von *Tang et al.* [66–68], die damit ein Differenzionenmobilitätsspektrometer mit Mikrotechnologien realisiert haben. Allerdings finden sich in diesen Veröffentlichungen keine Angaben zu Drifteffekten. Im Vergleich zur Umsetzung der vorliegenden Arbeit wird ein deutlich höher dotiertes n-Silizium als Grundsubstrat mit einem spezifischen Widerstand im Bereich von $0,01$ bis $0,09 \Omega \text{ cm}$ verwendet. Die damit verbundenen Auswirkungen sollten in einem Parallelversuch analysiert werden. Alternativ sollten auch Möglichkeiten zur Metallisierung der Siliziumelektrodenstrukturen und deren Integration in das Technologiekonzept evaluiert werden. Prozesse wie Atomic-Layer-Deposition (ALD) können prinzipiell sehr viele Materialien wie Metalle sehr konform auf vorhandene Oberflächen abscheiden.

Eine weitere mögliche Schwachstelle im Technologieablauf stellt der Tiefenätzprozess dar. Die REM-Aufnahmen zur Bewertung der erreichten Kanaltiefe in Unterabschnitt 5.2.3

und daraus abgeleitet in Abbildung 8.11 zeigen Einschüsse in den Seitenwänden der Elektroden. Die dadurch verursachte poröse Oberfläche kann zur Adsorption von Molekülen neigen, sodass Ionenanlagerungen und Speichereffekte bei Umschalten der Gaszufuhr als weitere Ursachen der beobachteten Drifteffekte in Frage kommen. In diesem Zusammenhang ist ebenfalls zu prüfen, inwiefern die für den Tiefenätzprozess benötigten CF-Schichten zur Abdeckung der Seitenwände vollständig entfernt wurden. Reste von diesen Schichten würden auf dem Elektrodenmaterial dielektrische Schichten bilden. Einen Einfluss auf die Übertragung der Ladungen von den Ionen auf die Elektroden ist nicht auszuschließen.

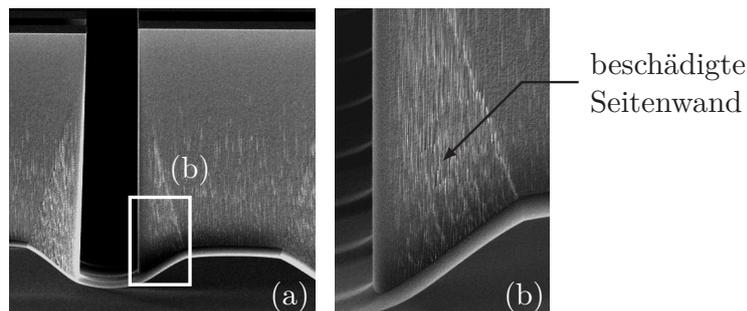


Abbildung 8.11: Seiteneinschüsse verursacht durch den Trockenätzprozess DRIE bei Herstellung der Ionenkanäle. (a) Darstellung der geätzten Kanäle, (b) Detaildarstellung der Seitenwände mit dem Fokus auf Einschüsse an den Flanken.

Im Weiteren ist noch die Rückwirkung des verwendeten Bencocyclobutens (BCB) beim Waferbonden zu bewerten. Das darin enthaltene Lösungsmittel Mesitylen kann prinzipiell auch nach dem Bondprozess in geringen Mengen ausgasen und die Messungen beeinflussen.

Zusammenfassung und Ausblick Ionendetektor

Basierend auf dem vorliegenden Erkenntnisstand kann keine eindeutige Aussage über konkrete Ursachen der beobachteten Drifteffekte gegeben werden. Systematische Effekte vor allem in Verbindung mit der genutzten Photoionisationslampe sowie spezifische Schwachstellen der realisierten IMS-Chips können durchaus das gemessene Detektorsignal beeinflussen und eine Erklärung dafür geben. Welcher der vorgestellten Effekte das Gesamtverhalten dominiert ist derzeit unbekannt.

Mit dem gegenwärtigen Stand erscheint weder eine Bewertung des Ionendetektors bezüglich erreichbarer oberer und unterer Detektionsgrenzen sowie der Sensitivität, noch die Inbetriebnahme der Teilkomponente Ionenfilter als zielführend. Da die überlagerte Drift in der Größenordnung des gemessenen Signals liegt, ist derzeit keine Zuordnung zum absolut vorliegenden Ionenstrom möglich. Allerdings erweisen sich die ersten Messungen am Ionendetektor im Vergleich zu Ergebnissen aus parallelen Veröffentlichungen als sehr aussichtsreich für die weitere Charakterisierung.

Als Vorgehensweise für zukünftige Arbeiten wird die Herstellung einer zweiten Generation von IMS-Chips empfohlen, die mit den Erkenntnissen zur Wahl eines geeigneten BSOI-Ausgangsmaterials in Bezug auf die elektrisch zu kontaktierende Siliziumgrenzfläche lineare und niederohmige Metall-Halbleiter-Kontakte garantieren. Die Wiederholung der beschriebenen Testfelder mit der neuen Generation von Demonstrator-Chips wird die Auswirkung der Kontaktproblematik auf die Messung kleiner Ströme zeigen. In diesem Zusammenhang sollten auch deutlich größere Konzentration von über 100 ppm für die Charakterisierung verwendet werden. Der Einfluss von Driftquellen wird durch das größere Analytsignal deutlich reduziert.

Parallel sollte der Versuchsaufbau in Hinblick auf die systematischen Effekte bei Verwendung von Gasentladungslampen im VUV-Bereich und der eingesetzten Materialien analysiert und optimiert werden. Eventuell können Vorkehrungen oder Alternativmaterialien verwendet werden, bei denen die Auswirkung der VUV-Lampe geringer sind.

Speziell bei den eingesetzten Fluorkunststoffen sind z. B. in *Wählin* [200] oder *McCarty und Whitesides* [201] Aufladungseffekte beschrieben. In diesen Materialien lassen sich demnach feste Ladungsträger sehr leicht generieren. Es ist vorstellbar, dass die Ionen durch diese Aufladungen in ihrer Bewegung beeinflusst werden und sich eine Auswirkung auf den gemessenen Ionenstrom einstellt.

Im Weiteren sollte der Weg des eingeleiteten Träger- und Analytgases bezüglich eines möglichst schnellen Gasaustauschs beim Umschalten der Gaszufuhr optimiert werden. Eventuell auftretende Speichereffekte durch tote Räume beim Gasfluss sind zu vermeiden.

8.4 Zusammenfassung und Ausblick der Charakterisierung

Im vorliegenden Kapitel wurde für die Charakterisierung der in dieser Arbeit entwickelten und hergestellten Demonstrator-Chips ein Versuchsaufbau erarbeitet, umgesetzt und für die erste Charakterisierungen der Teilkomponenten angewendet.

Im Rahmen des Versuchsaufbaus zeigten Fluorkunststoffe günstige Eigenschaften bezüglich des direkten Kontakts zum Analyt mit Konzentrationen im ppm- bis ppb-Bereich. Nur derartig chemisch inerte Materialien wie PTFE stellen unverfälschte Analytkonzentrationen sicher. Zur Erzeugung von Testgasen erwies sich der Einsatz von Permeationsröhrchen als besonders geeignet. Mit diesen ist eine zuverlässige und variable Probengaserzeugung im angestrebten Konzentrationsbereich möglich.

Zur Erzeugung des elektrischen Signals für den Betrieb des Ionenfilters wurde eine in der Literatur beschriebene Schaltung umgesetzt, die die prinzipielle Funktion an realen Bauelementen zeigte. Für die Messung des Detektorstroms wurden kommerzielle Geräte wie ein Transimpedanzverstärker oder Elektrometer verwendet, da diese für die Messung kleiner Ströme optimiert sind und über eine bereits integrierte Spannungsquelle und Signalaufbereitung verfügen.

Neben den apparativen Umsetzungen wurde eine Vorgehensweise für die Inbetriebnahme und Charakterisierung der Teilkomponenten Detektor und Ionenfilter hergeleitet, mit der eine systematische Untersuchung dieser Komponenten möglich ist.

Erste Messungen nach dem vorgestellten Versuchsablauf wurden an der Teilkomponente Ionendetektor und den zur Verfügung stehenden Demonstrator-Chips durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen die prinzipielle Funktion dieser Komponente. Aceton mit Konzentrationen im ppb-Bereich kann mit dem realisierten Versuchsaufbau im Trägergas Stickstoff eindeutig nachgewiesen werden. Mit den durchgeführten Messungen wurden bereits Optimierungen für den Versuchsaufbau abgeleitet. So ist in zukünftigen Aufbauten für das Leiterplattenmaterial des Verdrahtungsträgers, der den Demonstrator-Chip mit den Zuleitungen des Messgeräts verbindet, auf FR4 zu verzichten. Alternative Materialien wie PTFE oder Keramiken lassen eine deutlich geringere Abhängigkeit vom Feuchtegehalt der umgebenden Luft erwarten.

Bei der Charakterisierung des Ionendetektors wurde eine Drift des Detektorsignals beobachtet. Vor allem nach einem Wechsel der elektrischen Parameter oder dem Zuschalten der UV-Gasentladungslampe zur Ionisation des Analyts, stellte sich erst nach mehreren Stunden ein stabiler Zustand ein. Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen konnte keine eindeutige Fehlerursache identifiziert werden. Diesbezüglich wurden sehr umfangreich mögliche systematische sowie spezifische Driftursachen resultierend aus dem Versuchsaufbau und den verwendeten Demonstrator-Chips zusammengestellt. Als besonders relevant stellte sich diesbezüglich die Kontaktproblematik bei den in dieser Arbeit realisierten IMS-Chips heraus. Diese zeigen ein sperrendes und hochohmiges Kontaktverhalten, dessen Auswirkungen auf die Messung von Strömen in pA-Bereich nicht bekannt sind.

Für zukünftige Arbeiten wird die Charakterisierung des Ionendetektors mit neu herzustellenden Demonstrator-Chips empfohlen, die mit korrigiertem BSOI-Ausgangswafermaterial nach den Erkenntnissen aus Unterabschnitt 7.2.1 eine korrekte elektrische Kontaktierung der Detektorelektroden erwarten lassen. Die erneute Bewertung des Ionendetektors gemäß des entwickelten Versuchsablaufs sollte dann mit hoher Wahrscheinlichkeit eine Charakterisierung ohne Störeinflüsse durch die Kontaktproblematik ermöglichen.

Die Teilkomponente Ionenfilter konnte aufgrund der beschriebenen Drifteffekte nicht in Betrieb genommen werden. Nach Behebung dieser Störeffekte kann in weiterführenden Arbeiten eine Charakterisierung dieser Komponente und damit eine Gesamtbewertung der umgesetzten Demonstrator-Chips erfolgen.

9 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit befasste sich mit der Entwicklung von miniaturisierten Teilkomponenten für die potentielle Verwendung in Ionenmobilitätsspektrometern. Diese Sensoren ermöglichen eine selektive Erfassung von niedrigkonzentrierten Gasen in Luft. Die zugrunde liegende Analysemethode erlaubt es, Analytstoffe im ppb- bis ppm-Bereich selektiv und zuverlässig bei Normaldruck zu detektieren.

Eine Recherche zum Stand der Technik zeigte auf, dass Filter für die Ionenmobilitätsspektrometrie nur ausreichend hohe Selektivitäten mit entsprechend großen Filteranordnungen erreichen. Vor allem in den etablierten Anwendungsszenarien im Militär- und Sicherheitsbereich, z. B. zur Detektion von chemischen Kampf- und Explosivstoffen, kommen diese Geräte bereits vielfältig zum Einsatz. Um aber zukünftige Anwendungen in der Gasanalytik ausbauen und neue Applikationsszenarien erschließen zu können, bedarf es miniaturisierter Sensorsysteme, die eine schnelle und portable Erfassung ermöglichen. Als besonders aussichtsreich werden als Ergebnis einer Recherche vor allem Anwendungen auf dem Gebiet der schnellen Vor-Ort-Analytik in der Umweltmesstechnik sowie im Medizinbereich angesehen.

In der vorliegenden Dissertation wurde parallel zur Recherche von potentiellen Filteransätzen ein Schema erarbeitet, mit dem eine Einteilung von Filtervarianten nach stoffspezifischer Größe, Filtercharakteristik und Einstellmöglichkeiten des Ionenfilters möglich ist. Der Vergleich der Ergebnisse zeigt, dass Filteransätze beruhend auf der Messung der Flugzeit eine weit verbreitete und eingesetzte Lösung sind, die auch in kommerziellen Geräten Anwendung finden. Diese Ionenfilter können aber aufgrund ihres Wirkprinzips nicht beliebig miniaturisiert werden. Eine zuverlässige Trennung eines Gasgemischs kann nur mit Driftstrecken erzielt werden, deren Länge sich in der Größenordnung im zweistelligen cm-Bereich bewegen.

Das Ergebnis der durchgeführten Literaturrecherche zeigte neben den Flugzeitansätzen eine Vielzahl weiterer möglicher Filterrealisierungen. Ein Variantenvergleich ergab, dass nur Lösungen basierend auf der Differenzionenmobilitätsspektrometrie für eine Umsetzung mit Hilfe von Mikrotechnologien in Frage kommen und sinnvoll skaliert werden können. Eine besonders effektive Filterumsetzung benötigt Feldstärken von mehr als 25 kV/cm. Nur entsprechend kleine Abstände der Filterelektroden erlauben derart hohe Feldstärken bei gleichzeitig moderaten Spannungen deutlich unterhalb von 1 kV. Die Modellbildung und Simulation des Filterverhaltens basierend auf der Ionenmobilität konnte den für diese Arbeit relevanten Parameterraum zwischen 25 kV/cm und 35 kV/cm identifizieren. Mit den daraus resultierenden Elektrodenabständen im Bereich von 30 μm bis 70 μm können diese Feldstärken bereits mit Spannungen von unter 200 V ermöglicht werden.

Zur praktischen Umsetzung dieses relevanten Parameterraums existieren in der Literatur zwei Bauelementkonzepte, die bisher zur Realisierung des angestrebten Filterprinzips

zur Anwendung kommen. Eine planare Lösung bestehend aus zwei parallelen Elektroden stellt eine sehr einfache Möglichkeit dar, die sich unter Sicherstellung eines benötigten Filterquerschnitts und den daraus resultierenden Elektrodenabständen von einigen 100 μm nicht weiter sinnvoll miniaturisieren lässt. Der zweite Ansatz besteht aus einer Tiefenstruktur, die Elektrodenabstände prinzipiell bis in den unteren μm -Bereich ermöglicht. Allerdings sind Anpassungen der geometrischen Filtereigenschaften sowie eine monolithische Integration weiterer technisch sinnvoller Elemente zur Ionendetektion und Gaskonditionierung, wie einem Vorfilter, stets mit großem Aufwand verbunden. Es wurde daher in der vorliegenden Arbeit ein neuartiges Bauelementkonzept in Form einer Sandwich-Struktur entwickelt, das die Erzeugung von Elektrodenabständen im zweistelligen μm -Bereich ermöglicht, die monolithische Integration von Detektorelektroden sicherstellt und zugleich sehr flexibel Anpassungen der geometrischen Abmessungen erlaubt. Darüber hinaus können sehr einfach zusätzliche Elemente wie ein Vorfilter zur Gaskonditionierung in das Bauelement integriert werden.

Ein weiterer wichtiger Schwerpunkt dieser Arbeit lag in der Überführung des neuartigen Bauelementkonzepts in ein Technologiekonzept. In diesem Zusammenhang sollte vor allem auf am Fraunhofer-Institut für Photonische Mikrosysteme vorhandene Technologien zurückgegriffen werden, sodass sich die technologischen Möglichkeiten aus den verfügbaren Anlagen und deren spezifischen Anforderungen ergeben haben. Zudem mussten alle Prozesse und Materialien CMOS-kompatibel sein.

Die Möglichkeiten für das Technologiekonzept wurden durch Voruntersuchungen unterlegt und detailliert ausgearbeitet. Die Verwendung von BSOI-Wafern stellte sich als besonders vorteilhaft für die Umsetzung des Bauelementkonzepts heraus. Dieses kommerziell verfügbare Material besteht aus einem Stapel zweier Siliziumschichten, zwischen denen sich eine Oxidschicht befindet. Dieses vergrabene Oxid wird im Prozess als Ätzstopp und für den elektrischen Betrieb des Bauelements als elektrische Isolation verwendet. Mit einem Trockenätzverfahren DRIE wurden Elektrodenstrukturen und Ionenkanäle in eine der Siliziumschichten geätzt. Mit dem eingestellten Tiefenätzprozess konnten zuverlässig und bis auf das vergrabene Oxid in einer Tiefe von 500 μm reichende Kanäle in verschiedenen Breiten von 35 μm bis 250 μm geätzt werden. Die Filter- und Detektorelektroden sind nach dem Ätzen damit gegeneinander elektrisch isoliert. Ein Deckelwafer, der mit einem Waferbondverfahren basierend auf BCB auf die Elektroden befestigt wurde, schließt die Ionenkanäle von der Umgebung ab.

Für die elektrische Kontaktierung der einzelnen realisierten Elektroden wurde ein im Rahmen dieser Arbeit neu entwickeltes Konzept verwendet. Dabei wird eine nasschemisch geätzte Grube bis auf die vergrabene Oxidschicht geätzt. Diese Isolationsschicht wird anschließend am Grubenboden lokal geöffnet und durch Abscheiden einer Metallisierung durch diese Öffnung das gegenüberliegende Siliziumsubstrat elektrisch kontaktiert. Das Konzept ermöglicht dadurch eine flexible Kontaktierung der sich unterhalb der vergrabenen Oxidschicht befindlichen Siliziumschicht. Gemäß dem Bauelementkonzept kann damit jede Elektrode einzeln elektrisch kontaktiert werden. Potentielle prozessspezifische Schwachstellen wie Metallabbrüche an den Grubenkanten oder die Unterätzung von Isolationsschichten und einer sich daraus ergebenden möglichen Schwächung des Isolationsverhaltens konnten im Vorfeld mit den realisierten äußeren quadratischen Grubenab-

messungen von 100 μm und Materialkombinationen aus gedampften oder gesputterten Aluminium sowie CVD-Oxiden ausgeräumt werden.

Für die Vorversuche und die Umsetzung erster Demonstrator-Chips mit integriertem Ionenfilter und Detektor wurde vorhandenes BSOI-Wafermaterial aufgrund der Verfügbarkeit am Institut genutzt. Dieses bestand aus einer 500 μm n-dotierten Siliziumschicht, einer 1 μm vergrabenen Oxidschicht und einer 30 μm p-dotierten Siliziumschicht. Mit diesem Ausgangsmaterial konnte mit dem Konzept zur elektrischen Kontaktierung der Elektrodenstrukturen über eine Grubenstruktur kein linearer und niederohmiger Metall-Halbleiter-Kontakt umgesetzt werden. Die Prozessierung dieser Kontakte orientierte sich an vergleichbaren Prozessen am Fraunhofer-Institut für Photonische Mikrosysteme und der Literatur. In diesem Ablauf wird eine hochdotierte Zwischenschicht mittels Implantation erzeugt, die dadurch verursachten Kristalldefekte mit einem Temperaturschritt ausgeheilt und die implantierten Dotanten elektrisch aktiviert. Trotzdem stellte sich ein diodenähnliches, sperrendes und sehr hochohmiges Verhalten ein. Mit weiteren Analysen konnte die Ursache im Ausgangsmaterial und damit außerhalb der eigenen Prozessschritte identifiziert werden. Es zeigte sich, dass sich in der zu kontaktierenden n-Siliziumschicht, aus der die Elektroden geätzt werden, an der relevanten Grenzfläche zum vergrabenen Oxid Bor befindet. Die sich dadurch im Siliziumsubstrat ergebende Konstellation aus Akzeptoren und Donatoren führt zu einem n-p-n-Übergang und erklärt das beobachtete diodenähnliche Kontaktverhalten und die damit verbundenen Probleme zur Erzeugung linearer Metall-Halbleiter-Kontakte.

Aufgrund dessen wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit zusätzlich ein Szenario entwickelt, das die beobachtete Bor-Kontamination erklärt. Demnach muss die Art der Herstellungsabfolge bei der Wahl des BSOI-Wafermaterials beachtet werden. Verschleppungen der Dotanten durch Segregation bei der thermischen Oxidation, sowie die Diffusion dieser Verunreinigungen aus dem Oxid in das zu verbindende Silizium während des Waferbondprozesses können zu einer oberflächigen Umdotierung des Halbleiters in der Grenzfläche zum vergrabenen Oxid führen. Weitere Analysen sowie Simulationen unterstützen diese These und erklären die beobachteten Kontaktprobleme. Diese Erkenntnis war zu Beginn der Arbeit nicht bekannt und deshalb auch nicht vorauszusehen.

Die neuen Erkenntnisse konnten nur mit Hilfe umfangreicher Analysen gewonnen werden. Parallel dazu wurden die bereits erfolgten technologischen Vorversuche für die Erzeugung der Ionenkanäle, der Kontaktgruben sowie der Waferbondprozesse in einen Gesamttechnologieablauf integriert. Mit den Ergebnissen einer Bauelementauslegung und den daraus abgeleiteten Designvarianten konnten in einem ersten Gesamtdurchlauf Demonstrator-Chips prozessiert werden, die sich für die Charakterisierung der integrierten Teilkomponenten eignen. Der erstellte Gesamtprozess bestätigte die Eignung der vorher untersuchten Teiltechnologiekonzepte und zeigte im Rahmen der Prozessierung an Einzelwafern seine Anwendbarkeit. Aufgrund des BSOI-Ausgangswafermaterials weisen die bisher hergestellten Demonstrator-Chips die beschriebene Kontaktproblematik auf.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit lag in der Entwicklung eines Versuchsaufbaus für den Funktionsnachweis und die Charakterisierung der umgesetzten Demonstrator-Chips. Mit dem Einsatz von Permeationsröhrchen zur Probengaserzeugung und Fluorkunststoffen als Materialien konnte ein Aufbau realisiert werden, der die Erzeugung des Probengases

Aceton im ppb- bis ppm-Bereich ermöglicht. Eine in der Literatur beschriebene Schaltung zur Ansteuerung des Ionenfilters wurde umgesetzt. Für die Auswertung des Detektorsignals kommen kommerzielle Strom- und Transimpedanzverstärker zum Einsatz, die eine sehr flexible Signalaufbereitung ermöglichen.

Neben dem Versuchsaufbau wurde eine Vorgehensweise zur Charakterisierung der Teilkomponenten Ionendetektor und Ionenfilter abgeleitet, die zur Erstcharakterisierung der hergestellten Demonstrator-Chips genutzt werden kann. Mit den durchgeführten Messungen konnte der Funktionsnachweis der Teilkomponente Ionendetektor erfolgen. Vergleichbare Ergebnisse aus parallelen Veröffentlichungen zeigen bezüglich des Hintergrundstroms sowie der Stromänderung bei Zufuhr des Analyts vergleichbare Ergebnisse. Drifteffekte über mehrere Stunden haben bisher eine weitere Charakterisierung sowie die Inbetriebnahme des Ionenfilters verhindert. Diesbezüglich wurden verschiedene systematische und aus dem Versuchsaufbau und den umgesetzten Demonstrator-Chips resultierende Fehlerursachen und mögliche spezifische Effekte zusammengestellt. Als besonders relevant erscheint in diesem Zusammenhang die Problematik der sperrenden und hochohmigen Metall-Halbleiter-Kontakte. Deren Auswirkungen auf das resultierende Detektorsignal sind derzeit unbekannt.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde zusammenfassend ein relevanter Beitrag zur Entwicklung eines Ionenfilters für die potentielle Anwendung in Ionenmobilitätsspektrometern geleistet. Das neu entwickelte Bauelementkonzept in Verbindung mit dem erstellten und umgesetzten Technologiekonzept ermöglicht eine sehr flexible Bauelementauslegung, um beispielsweise ein auf die Anwendung optimiertes Design aus integriertem Ionenfilter auf Basis der Differenzionenmobilitätsspektrometrie und Ionendetektor zu erstellen. Zudem können potentiell weitere Elemente für Vorfilter zur Vorselektion oder Gaskonditionierung ohne zusätzlichen technologischen Mehraufwand integriert werden. Vor dem Hintergrund der Erschließung neuer Anwendungsszenarien erachtete sich das neu entwickelte Konzept als sehr geeignet und grenzt sich damit von bestehenden Konzepten aus dem Stand der Technik ab. Basierend auf dem in dieser Arbeit erstellten analytischen Modell kann beispielsweise die Filter-, Detektor- und Bauelementauslegung erfolgen.

Die ersten Ergebnisse zur Charakterisierung der Teilkomponente Ionendetektor werden als sehr aussichtsreich eingestuft. Weitere Untersuchungen, vor allem der beobachteten Drifterscheinungen, müssen über den Rahmen dieser Arbeit hinaus für eine abschließende Bewertung erfolgen. Die derzeit vorherrschende Drift des Detektorsignals muss behoben werden. Entsprechende Ursachen wurden in der Arbeit gegenübergestellt. Als weiterer Schritt wird die Durchführung eines zweiten Gesamtdurchlaufs mit korrigiertem BSOI-Ausgangswafern empfohlen. Parallel dazu sollten die zusammengestellten systematischen und aus dem Versuchsaufbau resultierenden spezifischen Einflüsse bewertet werden. Daraus abzuleitende Optimierungen sollten in die Charakterisierung integriert werden.

Die Durchführung der Charakterisierung mit den Demonstrator-Chips aus dem zweiten Gesamtdurchlauf mit dem geforderten linearen Kontaktverhalten lassen eine von diesem Effekt unabhängige Bewertung der beobachteten Drift erwarten. Es wird davon ausgegangen, dass mit diesen überarbeiteten Chips der Detektor weiter bewertet, der Ionenfilter in

Betrieb genommen und damit der Funktionsnachweis des gesamten Bauelements erfolgen kann.

Speziell bei der Frage der systematischen Drifteffekte durch die verwendete VUV-Gasentladungslampe sollte die Durchführung mit Vergleichsversuchen, beispielsweise mit alternativen Ionenquellen, z. B. durch den Einsatz von ^{63}Ni zur chemischen Ionisation, geprüft werden. Dazu sollte auch die Eignung der Feldionisation hinsichtlich sinnvoller Geometrien, ihrer Integrierbarkeit in das entwickelte Bauelement- und Technologiekonzept und den zu erwartenden Standzeiten dieser Anordnungen geprüft werden. Eine derartige monolithische Integration in den Chip würde einen wesentlichen Schritt in Richtung Systemminiaturisierung bedeuten.

Ein weiterer und sehr grundlegender Beitrag dieser Arbeit lag in der Aufdeckung eines spezifischen Effekts bei der Realisierung von ohmschen Metall-Halbleiter-Kontakten unter Verwendung von BSOI-Wafern. Da dieser losgelöst von der eigentlichen Zielstellung der Arbeit mit der Entwicklung von Ionenfilter und Detektor für ein miniaturisiertes Ionenmobilitätsspektrometer und allgemeingültig für die Verwendung dieser Wafer ist, stellt dies einen eigenständigen Aspekt dieser Arbeit dar. Auf Grundlage dieser neuen Erkenntnisse muss für die zukünftige Auswahl von BSOI-Ausgangswafern der Herstellungsablauf dieser Wafer in Hinblick auf die elektrisch zu kontaktierende Grenzfläche ausgewählt und vorgegeben werden.

Literaturverzeichnis

- [1] PATEL, Himanshu K.: *The electronic nose – artificial olfaction technology*. New Delhi ; Heidelberg [u. a.]: Springer, 2014. ISBN: 978-81-322-1547-9
- [2] GÜNZLER, Helmut; WILLIAMS, Alex (Hrsg.): *Handbook of analytical techniques*. Weinheim [u. a.]: Wiley-VCH, 2001. ISBN: 3-527-30165-8
- [3] FAINBERG, Anthony: Explosives detection for aviation security. In: *Science* 1992, **255**(5051), S. 1531–1537. DOI: 10.1126/science.255.5051.1531
- [4] HAUSCHILD, Jan-Peter; WAPELHORST, Eric; MÜLLER, Jörg: Mass spectra measured by a fully integrated MEMS mass spectrometer. In: *Int. J. Mass Spectrom.* 2007, **264**(1), S. 56–60. DOI: 10.1016/j.ijms.2007.03.014
- [5] BCC RESEARCH: *MEMS: Biosensors and Nanosensors*, Marktstudie, 1. Feb. 2011
- [6] EICEMAN, G. A.; KARPAS, Z.; HILL, JR., H. H.: *Ion mobility spectrometry*. 3. Aufl. Boca Raton, FL: CRC Press, 2014. ISBN: 978-1-4398-5997-1
- [7] COHEN, M. J.; KARASEK, F. W.: Plasma chromatography — a new dimension for gas chromatography and mass spectrometry. In: *J. Chromatogr. Sci.* 1970, **8**, S. 330–337.
- [8] COTTINGHAM, Katie: Product Review: Ion mobility spectrometry rediscovered. In: *Anal. Chem.* 2003, **75**(19), 435 A–439 A. DOI: 10.1021/ac031304h
- [9] LOVELOCK, J. E.: Ionization Methods for the Analysis of Gases and Vapors. In: *Anal. Chem.* 1961, **33**(2), S. 162–178. DOI: 10.1021/ac60170a003
- [10] DRISCOLL, J. N.; CLARICI, J. B.: Ein neuer Photoionisationsdetektor für die Gas-Chromatographie. In: *Chromatographia* 1976, **9**(11), S. 567–570. DOI: 10.1007/BF02275964
- [11] MÁRQUEZ-SILLERO, Isabel; AGUILERA-HERRADOR, Eva; CÁRDENAS, Soledad; VALCÁRCEL, Miguel: Ion-mobility spectrometry for environmental analysis. In: *TrAC, Trends Anal. Chem.* 2011, **30**(5), S. 677–690. DOI: 10.1016/j.trac.2010.12.007
- [12] ARMENTA, Sergio; ALCALA, Manel; BLANCO, Marcelo: A review of recent, unconventional applications of ion mobility spectrometry (IMS). In: *Anal. Chim. Acta* 2011, **703**(2), S. 114–123. DOI: 10.1016/j.aca.2011.07.021
- [13] SUN, Yin; ONG, Kwok Y.: *Detection technologies for chemical warfare agents and toxic vapors*. Boca Raton, FL: CRC Press, 2005. ISBN: 1-56670-668-8

- [14] MÄKINEN, Marko A.; ANTTALAINEN, Osmo A.; SILLANPÄÄ, Mika E. T.: Ion Mobility Spectrometry and Its Applications in Detection of Chemical Warfare Agents. In: *Anal. Chem.* 2010, **82**(23), S. 9594–9600. DOI: 10.1021/ac100931n
- [15] EICEMAN, Gary A.; KARPAS, Zeev: *Ion mobility spectrometry*. 2. Aufl. Boca Raton, FL: CRC Press, 2005. ISBN: 978-0-8493-2247-1
- [16] STEINFELD, Jeffrey I.; WORMHOUDT, Jody: Explosives Detection: A Challenge for Physical Chemistry. In: *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1998, **49**(1), S. 203–232. DOI: 10.1146/annurev.physchem.49.1.203
- [17] MATZ, Laura M.; TORNATORE, Pete S.; HILL, Herbert H.: Evaluation of suspected interferents for TNT detection by ion mobility spectrometry. In: *Talanta* 2001, **54**(1), S. 171–179. DOI: 10.1016/S0039-9140(00)00663-9
- [18] KELLER, Thomas; SCHNEIDER, Andrea; TUTSCH-BAUER, Edith; JASPERS, Jürgen; ADERJAN, Rolf; SKOPP, Gisela: Ion Mobility Spectrometry for the Detection of Drugs in Cases of Forensic and Criminalistic Relevance. In: *Int. J. Ion Mobil. Spec.* 1999, **2**(1), S. 22–34.
- [19] SCHUMANN, Achim: *Untersuchungen zur Leistungsfähigkeit der Ionenmobilitätsspektrometrie als Detektionsverfahren für flüchtige Thermolyseprodukte bei der Entstehung von Bränden*. Diss. Duisburg: Gerhard-Mercator-Universität, Fachbereich 6 (Chemie-Geographie), 2001. – Verfügbar unter: <http://purl.oclc.org/NET/duett-10252001-120413>
- [20] KOCZULLA, A. R.; HATTESOHL, A.; BILLER, H.; HOFBAUER, J.; HOHLFELD, J.; OESER, C.; GESSNER, C.; VOGELMEIER, C.; BAUMBACH, J. I.; H. WIRTZ; JÖRRES, R. A.: Krankheiten erriechen? Eine kurze Übersicht über elektronische Nasen. In: *Pneumologie* 2011, **65**(7), S. 401–405. DOI: 10.1055/s-0030-1256252
- [21] KAŁUŻNA-CZAPLIŃSKA, Joanna; JÓŻWIK, Jagoda: Current applications of chromatographic methods for diagnosis and identification of potential biomarkers in cancer. In: *TrAC, Trends Anal. Chem.* 2014, **56**, S. 1–12. DOI: 10.1016/j.trac.2013.12.007
- [22] O'DONNELL, Ryan M.; SUN, Xiaobo; HARRINGTON, Peter de: Pharmaceutical applications of ion mobility spectrometry. In: *TrAC, Trends Anal. Chem.* 2008, **27**(1), S. 44–53. DOI: 10.1016/j.trac.2007.10.014
- [23] BOTA, Gheorghe M.; HARRINGTON, Peter B.: Direct detection of trimethylamine in meat food products using ion mobility spectrometry. In: *Talanta* 2006, **68**(3), S. 629–635. DOI: 10.1016/j.talanta.2005.05.001
- [24] SOPPART, Oliver: *Einsatz der Ionenbeweglichkeitsspektrometrie zur Qualitätsbewertung von SF₆ in gasisolierten Schaltanlagen*. Aachen: Shaker, 1998 (Berichte aus der Energietechnik). Zugl.: Dortmund, Universität, Diss., 1998. ISBN: 3-8265-4353-X
- [25] BORSDORF, Helko: *Methodische Untersuchungen zur Anwendung der Ionenmobilitätsspektrometrie als Verfahren der Vor-Ort-Analytik*, Kiel, Christian-Albrechts-Universität, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Habil-Schr. 2006

- [26] KOLAKOWSKI, Beata M.; MESTER, Zoltán: Review of applications of high-field asymmetric waveform ion mobility spectrometry (FAIMS) and differential mobility spectrometry (DMS). In: *Analyst* 2007, **132**, S. 842–864. DOI: 10.1039/b706039d
- [27] LI, F.; XIE, Z.; SCHMIDT, H.; SIELEMANN, S.; BAUMBACH, J.I.: Ion mobility spectrometer for online monitoring of trace compounds. In: *Spectrochim. Acta, Part B* 2002, **57**, S. 1563–1574. DOI: 10.1016/S0584-8547(02)00110-6
- [28] JOHNSON, Paul V.; BEEGLE, Luther W.; KIM, Hugh I.; EICEMAN, Gary A.; KANIK, Isik: Ion mobility spectrometry in space exploration. In: *Int. J. Mass Spectrom.* 2007, **262**, S. 1–15. DOI: 10.1016/j.ijms.2006.11.001
- [29] FICK, Adolf: Über Diffusion. In: *Ann. Phys.* 1855, **170**(1), S. 59–86. DOI: 10.1002/andp.18551700105
- [30] MCDANIEL, Earl W.; MASON, Edward A.: *The mobility and diffusion of ions in gases*. New York [u. a.]: Wiley, 1973. ISBN: 0-471-58387-1
- [31] MASON, Edward A.; MCDANIEL, Earl W.: *Transport properties of ions in gases*. New York [u. a.]: Wiley, 1988. ISBN: 0-471-88385-9
- [32] RUTHERFORD, E.: LIV. The velocity and rate of recombination of the ions of gases exposed to Röntgen radiation. In: *Philosophical Magazine Series 5* 1897, **44**(270), S. 422–444. DOI: 10.1080/14786449708621085
- [33] GRUPEN, Claus: *Introduction to radiation protection – Practical knowledge for handling radioactive sources*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2010. ISBN: 978-3-642-02585-3 – übersetzte und überarbeitet Version von: GRUPEN, Claus: *Grundkurs Strahlenschutz – Praxiswissen für den Umgang mit radioaktiven Stoffen*. 4. Aufl. Berlin, Heidelberg : Springer, 2008. ISBN: 978-3-540-75848-8
- [34] L'ANNUNZIATA, Michael F. (Hrsg.): *Handbook of Radioactivity Analysis*. 2. Aufl. Elsevier, 2003. ISBN: 978-0-12-436603-9
- [35] STRSCHV, Anlage III, Tabelle 1 (idF v. 20.07.2001).
- [36] COLLÉ, R.; ZIMMERMAN, B. E.: ⁶³Ni half-life: a new experimental determination and critical review. In: *Appl. Radiat. Isot.* 1996, **47**(7), S. 677–691. DOI: 10.1016/0969-8043(96)00021-8
- [37] LOUIS, Robert H. St.; HILL, Herbert H.; EICEMAN, Gary Alan: Ion Mobility Spectrometry in Analytical Chemistry. In: *Crit. Rev. Anal. Chem.* 1990, **21**(5), S. 321–355. DOI: 10.1080/10408349008050848
- [38] CARROLL, D. I.; DZIDIC, I.; HORNING, E. C.; STILLWELL, R. N.: Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometry. In: *Appl. Spectros. Rev.* 1981, **17**(3), S. 337–406. DOI: 10.1080/05704928108060409
- [39] KIM, S. H.; BETTY, K. R.; KARASEK, F. W.: Mobility behavior and composition of hydrated positive reactant ions in plasma chromatography with nitrogen carrier gas. In: *Anal. Chem.* 1978, **50**(14), S. 2006–2012. DOI: 10.1021/ac50036a018

- [40] EICEMAN, G.A; NAZAROV, E.G; STONE, J.A: Chemical standards in ion mobility spectrometry. In: *Anal. Chim. Acta* 2003, **493**(2), S. 185–194. DOI: 10.1016/S0003-2670(03)00762-1
- [41] WATTS, Peter: Use of ion mobility spectroscopy for the detection and analysis of vapours. In: *Anal. Proc.* 1991, **28**, S. 328–331. DOI: 10.1039/AP9912800325
- [42] STACH, Joachim: *Handgehaltene UV- und Beta-Ionenmobilitätsspektrometrie im Altlastbereich : Methodenentwicklung und Applikation : Abschlussbericht zu FuE Vorhaben*. Techn. Ber. Förderkennzeichen: 14509275, Laufzeit: 01.04.1996 – 31.03.1999. Bruker Saxonia Analytik GmbH, 1999
- [43] LAMBERTUS, Gordon R.; FIX, Cory S.; REIDY, Shaelah M.; MILLER, Raanan A.; WHEELER, David; NAZAROV, Erkinjon; SACKS, Richard: Silicon microfabricated column with microfabricated differential mobility spectrometer for GC analysis of volatile organic compounds. In: *Anal. Chem.* 2005, **77**(23), S. 7563–7571. DOI: 10.1021/ac051216s
- [44] BORSDORF, Helko; SCHELHORN, Hubert; FLACHOWSKY, Johannes; DÖRING, Hans-Rüdiger; STACH, Joachim: Corona discharge ion mobility spectrometry of aliphatic and aromatic hydrocarbons. In: *Anal. Chim. Acta* 2000, **403**(1-2), S. 235–242. ISSN: 0003-2670 DOI: 10.1016/S0003-2670(99)00567-X
- [45] ŠEVČIK, J.; KRÝSL, S.: A photoionization detector. In: *Chromatographia* 1973, **6**(8/9), S. 375–380. DOI: 10.1007/BF02270573
- [46] FREEDMAN, Anthony N.: The photoionization detector : Theory, performance and application as a low-level monitor of oil vapour. In: *J. Chromatogr. A* 1980, **190**(2), S. 263–273. DOI: 10.1016/S0021-9673(00)88229-1
- [47] HERAEUS NOBLELIGHT: *Flyer PID – Photoionisation detector lamps (PID)*, Application Notes, 2014 – Verfügbar unter: http://www.heraeus-noblelight.com/media/webmedia_local/media/pdf/oa/PID_lamps.pdf [08.11.2014]
- [48] HERAEUS NOBLELIGHT: *PID Application Note 1 – Why is a good PID lamp important?*, Application Notes, 2014 – Verfügbar unter: http://www.heraeus-noblelight.com/media/webmedia_local/media/pdf/oa/Heraeus_Application_Note_PID_1.pdf [08.11.2014]
- [49] HERAEUS NOBLELIGHT: *PID Application Note 2 – Why is a good PID lamp important?*, Application Notes, 2014 – Verfügbar unter: http://www.heraeus-noblelight.com/media/webmedia_local/media/pdf/oa/Heraeus_Application_Note_PID_2.pdf [08.11.2014]
- [50] HERAEUS NOBLELIGHT: *PID Application Note 3 – 10.0eV PID lamps for selective BTEX Determination*, Application Notes, 2014 – Verfügbar unter: http://www.heraeus-noblelight.com/media/webmedia_local/media/pdf/oa/Heraeus_Application_Note_PID_3.pdf [08.11.2014]

- [51] ZIMMER, Cordula Maria: *Nanostrukturierter Photoelektronenemitter auf LaB₆-Basis für atmosphärische Ionisations-Gassensorik*. Diss. Bochum: Universität, Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik, 2011. – URN: urn:nbn:de:hbz:294-31602
- [52] ZIMMER, Cordula M.; KIESCHNICK, Michael; KALLIS, Klaus T.; SCHUBERT, Jürgen; KUNZE, Ulrich; DOLL, Theodor: Nano photoelectron ioniser chip using LaB₆ for ambient pressure trace gas detection. In: *Microelectron. Eng.* 2012, **98**, S. 472–476. DOI: 10.1016/j.mee.2012.07.094
- [53] LEASURE, C. S.; FLEISCHER, M. E.; ANDERSON, G. K.; EICEMAN, G. A.: Photoionization in air with ion mobility spectrometry using a hydrogen discharge lamp. In: *Anal. Chem.* 1986, **58**(11), S. 2142–2147. DOI: 10.1021/ac00124a008
- [54] NAZAROV, Erkinjon G.; MILLER, Raanan A.; EICEMAN, Gary A.; STONE, John A.: Miniature differential mobility spectrometry using atmospheric pressure photoionization. In: *Anal. Chem.* 2006, **78**(13), S. 4553–4563. DOI: 10.1021/ac052213i
- [55] LUBMAN, David M.; KRONICK, Mel N.: Plasma chromatography with laser-produced ions. In: *Anal. Chem.* 1982, **54**(9), S. 1546–1551. DOI: 10.1021/ac00246a021
- [56] LUBMAN, David M.; KRONICK, Mel N.: Resonance-enhanced two-photon ionization spectroscopy in plasma chromatography. In: *Anal. Chem.* 1983, **55**(9), S. 1486–1492. DOI: 10.1021/ac00260a009
- [57] GORMALLY, John; PHILLIPS, Julie: The performance of an ion mobility spectrometer for use with laser ionization. In: *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 1991, **107**(3), S. 441–451. DOI: 10.1016/0168-1176(91)80040-T
- [58] GÖBEL, J.; KESSLER, M.; LANGMEIER, A.: A novel Laser Ion Mobility Spectrometer. In: *AIP Conf. Proc.* 2009, **1137**, S. 253–256. DOI: 10.1063/1.3156519
- [59] LANGMEIER, A.; OBERHÜTTINGER, C.; HEEP, W.; OBERPRILLER, H.; BEER, S.; KESSLER, M.; GÖBEL, J.; MÜLLER, G.: Detection and Classification of Explosive Compounds in Presence of Interferents Utilizing Laser Ion Mobility Spectrometry. In: *Proceedings SENSOR*. Bd. II. B6 – Optical Sensors. Nürnberg, 2009, S. 101–105. ISBN: 978-3-9810993-5-5. DOI: 10.5162/sensor09/v2/b6.3
- [60] BUDZIKIEWICZ, Herbert; SCHÄFER, Mathias: *Massenspektrometrie : Eine Einführung*. 6., vollst. überarb. und aktual. Aufl. Weinheim: Wiley, 2012. ISBN: 978-3-527-32911-3
- [61] TANG, Xiaoting; BRUCE, James E.; HILL, Herbert H. , Jr.: Characterizing Electrospray Ionization Using Atmospheric Pressure Ion Mobility Spectrometry. In: *Anal. Chem.* 2006, **75**(22), S. 7751–7760. DOI: 10.1021/ac0613380
- [62] KEARLE, Paul; TANG, Liang: From ions in solution to ions in the gas phase - the mechanism of electrospray mass spectrometry. In: *Anal. Chem.* 1993, **65**(22), 972A–986A. DOI: 10.1021/ac00070a715

- [63] HOFFMANN, Sven: *Massenspektroskopische Untersuchungen von luftgetragenen organischen Partikeln mittels LD-APCI-ITMS*. Diss. Dortmund: Universität, Fachbereich Chemie, 2005.
- [64] CARROLL, D. I.; DZIDIC, I.; STILLWELL, R. N.; HAEGELE, K. D.; HORNING, E. C.: Atmospheric pressure ionization mass spectrometry. Corona discharge ion source for use in a liquid chromatograph-mass spectrometer-computer analytical system. In: *Anal. Chem.* 1975, **47**(14), S. 2369–2373. DOI: 10.1021/ac60364a031
- [65] LIU, Kun; TANG, Fei; WANG, Xiao-hao; ZHANG, Liang; WEI, Xue-ye: Negative Corona Discharge Ion Source Under Ambient Conditions with Mini Line-cylinder Electrodes. In: *J. Chem. Phys.* 2009, **22**(1), S. 107–112. DOI: 10.1088/1674-0068/22/01/107-112
- [66] TANG, Fei; WANG, XiaoHao; ZHANG, Liang; YAN, ZiLin: Study on simulation and experiment of array micro Faraday cup ion detector for FAIMS. In: *Sci. China Tech. Sci.* 2010, **53**(12), S. 3225–3231. DOI: 10.1007/s11431-010-4119-9
- [67] TANG, Fei; LI, Hua; WANG, XiaoHao; YANG, Ji; ZHANG, Liang; FAN, Wang: Experimental and simulation research on the influence of voltage amplitude, frequency and carrier gas flow rate on the performance of FAIMS. In: *Sci. China Tech. Sci.* 2011, **54**(6), S. 1407–1414. DOI: 10.1007/s11431-010-4254-3
- [68] TANG, Fei; WANG, Xiaohao; XU, Chulong: FAIMS Biochemical Sensor Based on MEMS Technology. In: SERRA, Pier Andrea (Hrsg.): *New Perspectives in Biosensors Technology and Applications*. 2011. DOI: 10.5772/16814
- [69] LIESS, Martin; LEONHARDT, Mirko: New operation principle for ultra-stable photo-ionization detectors. In: *Meas. Sci. Technol.* 2003, **14**(4), S. 427–432. DOI: 10.1088/0957-0233/14/4/304
- [70] HERING, Ekbert; SCHÖNFELDER, Gert (Hrsg.): *Sensoren in Wissenschaft und Technik – Funktionsweise und Einsatzgebiete*. Wiesbaden: Vieweg+Teubner, 2012. ISBN: 978-3-8348-0169-2
- [71] AVS SUBCOMMITTEE: Procedure for Calibrating Gas Analyzers of the Mass Spectrometer Type. In: *J. Vac. Sci. Technol.* 1972, **9**(5), S. 1260–1274. DOI: 10.1116/1.1317025
- [72] BORSDORF, Helko; MAYER, Thomas; ZAREJOUSHEGHANI, Mashaalah; EICEMAN, Gary A.: Recent Developments in Ion Mobility Spectrometry. In: *Appl. Spectrosc. Rev.* 2011, **46**(6), S. 472–521. DOI: 10.1080/05704928.2011.582658
- [73] BORSDORF, Helko; EICEMAN, Gary A.: Ion mobility spectrometry: principles and applications. In: *Appl. Spectrosc. Rev.* 2006, **41**, S. 323–375. DOI: 10.1080/05704920600663469
- [74] VAN DE GRAAFF, R. J.: The mobility of ions in gases. In: *Nature* 1929, **124**(3114), S. 10–11. DOI: 10.1038/124010b0
- [75] BRADBURY, Norris E.; NIELSEN, Russell A.: Absolute values of the electron mobility in hydrogen. In: *Phys. Rev.* 1936, **49**(5), S. 388–393. DOI: 10.1103/PhysRev.49.388

- [76] BREIT, Ulrich: *Theoretische und experimentelle Untersuchungen der Miniaturisierung eines Ionenmobilitätsspektrometers*. Karlsruhe: Institut für Theoretische Elektrotechnik und Meßtechnik der Universität Karlsruhe, 1999 (Forschungsberichte aus dem Institut für Theoretische Elektrotechnik und Meßtechnik der Universität Karlsruhe; Band 10) – Zugl: Karlsruhe, Universität, Diss., 1999.
- [77] SIEMS, William F.; WU, Ching; TARVER, Edward E.; HERBERT H. HILL, Jr.; LARSEN, Paul R.; MCMINN, Dennis G.: Measuring the Resolving Power of Ion Mobility Spectrometers. In: *Anal. Chem.* 1994, **66**(23), S. 4195–4201. DOI: 10.1021/ac00095a014
- [78] XU, Jun; WHITTEN, William B.; RAMSEY, J. Michael: A miniature ion mobility spectrometer. In: *Int. J. Ion Mobil. Spec.* 2002, **5**(2), S. 207–214.
- [79] WU, Ching; SIEMS, William F.; ASBURY, G. Reid; HILL, Herbert H.: Electrospray Ionization High-Resolution Ion Mobility Spectrometry–Mass Spectrometry. In: *Anal. Chem.* 1998, **70**(23), S. 4929–4938. DOI: 10.1021/ac980414z
- [80] XU, Jun; WHITTEN, William B.; RAMSEY, J. Michael: Space charge effects on resolution in a miniature ion mobility spectrometer. In: *Anal. Chem.* 2000, **72**(23), S. 5787–5791. DOI: 10.1021/ac0005464
- [81] XU, Jun; WHITTEN, William B.; LEWIS, T. A.; RAMSEY, J. Michael: A miniature ion mobility spectrometer with a pulsed Corona-Discharge ion source. In: *Int. J. Ion Mobil. Spec.* 2001, **4**(1), S. 3–6.
- [82] KANU, Abu B.; GRIBB, Molly M.; HERBERT H. HILL, Jr.: Predicting Optimal Resolving Power for Ambient Pressure Ion Mobility Spectrometry. In: *Anal. Chem.* 2008, **80**(17), S. 6610–6619. DOI: 10.1021/ac8008143
- [83] Ion detecting apparatus and methods. Erfinder: BLANCHARD, William C. 17. Okt. 2006. US 7 122 793-B1
- [84] FERNÁNDEZ-MAESTRE, Roberto; WU, Ching; HILL JR., Herbert H.: Using a buffer gas modifier to change separation selectivity in ion mobility spectrometry. In: *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 2010, **298**(1–3), S. 2–9. DOI: 10.1016/j.ijms.2010.08.009
- [85] CRAMER, Berndt: *Numerische Simulation von Ionenmobilitätsspektrometern unter Berücksichtigung der Miniaturisierung*. Karlsruhe: Institut für Theoretische Elektrotechnik und Meßtechnik der Universität Karlsruhe, 2001 (Forschungsberichte aus dem Institut für Theoretische Elektrotechnik und Meßtechnik der Universität Karlsruhe; Band 16) – Zugl: Karlsruhe, Universität, Diss., 2001.
- [86] WATTS, P.; WILDERS, A.: On the resolution obtainable in practical ion mobility systems. In: *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 1992, **112**(2–3), S. 179–190. DOI: 10.1016/0168-1176(92)80003-J
- [87] BAUMBACH, J. I.; BERGER, D.; LEONHARDT, J. W.; KLOCKOW, D.: Ion Mobility Sensor In Environmental Analytical Chemistry–Concept And First Results. In: *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 1993, **52**(1–4), S. 189–193. DOI: 10.1080/03067319308042859

- [88] ZULETA, Ignacio A.; BARBULA, Griffin K.; ROBBINS, Matthew D.; YOON, Oh Kyu; ZARE, Richard N.: Micromachined Bradbury–Nielsen Gates. In: *Anal. Chem.* 2007, **79**(23), S. 9160–9165. DOI: 10.1021/ac071581e
- [89] DU, Yongzhai; WANG, Weiguo; LI, Haiyang: Bradbury–Nielsen–Gate–Grid Structure for Further Enhancing the Resolution of Ion Mobility Spectrometry. In: *Anal. Chem.* 2012, **84**(13), S. 5700–5707. DOI: 10.1021/ac300887g
- [90] DU, Yongzhai; WANG, Weiguo; LI, Haiyang: Resolution Enhancement of Ion Mobility Spectrometry by Improving the Three-Zone Properties of the Bradbury–Nielsen Gate. In: *Anal. Chem.* 2012, **84**(3), S. 1725–1731. DOI: 10.1021/ac203013u
- [91] SACRISTÁN, Emilio; SOLIS, Andro A.: A swept-field aspiration condenser as an ion-mobility spectrometer. In: *IEEE Trans. Instrum. Meas.* 1998, **47**(3), S. 769–775. DOI: 10.1109/19.744345
- [92] SOLIS, Andro A.; SACRISTÁN, Emilio: Designing the measurement cell of a swept-field differential aspiration condenser. In: *Rev. Mex. Fís.* 2006, **52**(4), S. 322–328.
- [93] ZIMMERMANN, Stefan; ABEL, Nora; BAETHER, Wolfgang; BARTH, Sebastian: An ion-focusing aspiration condenser as an ion mobility spectrometer. In: *Sens. Actuators, B* 2007, **125**(2), S. 428–434. DOI: 10.1016/j.snb.2007.02.038
- [94] ZIMMERMANN, Stefan; BARTH, Sebastian; BAETHER, Wolfgang K. M.; RINGER, Joachim: Miniaturized low-cost ion mobility spectrometer for fast detection of chemical warfare agents. In: *Anal. Chem.* 2008, **80**, S. 6671–6676. DOI: 10.1021/ac800559h
- [95] MITCHELL, J. H.; RIDLER, K. E. W.: The Speed of Positive Ions in Nitrogen. In: *Proc. R. Soc. Lond. A* 1934, **146**(859), S. 911–921. DOI: 10.1098/rspa.1934.0196
- [96] SHVARTSBERG, Alexandre A.: *Differential ion mobility spectrometry : Nonlinear ion transport and fundamentals of FAIMS*. Boca Raton, FL: CRC Press, 2009. ISBN: 978-1-4200-5106-3
- [97] The Method of Impurity Analysis in Gases. Erfinder: GORSHKOV, Mikhail. 15. Okt. 1982. SU 966583
- [98] Erfinder: BURYAKOV, Igor; KRYLOV, Evgenij; SOLDATOV, Vladimir. 15. Sep. 1989. SU 1337934
- [99] Erfinder: BURYAKOV, Igor; KRYLOV, Evgenij; SOLDATOV, Vladimir. 20. Juni 1989. SU 1412447
- [100] BURYAKOV, I.A.; KRYLOV, E. V.; MAKAS, A.L.; NAZAROV, E.G.; PERVUKHIN, V.V.; RASULEV, U. Kh.: Separation of ions according to mobility in a strong electric field. In: *Sov. Tech. Phys. Lett.* 1991, **17**(6), S. 446–447. – Original erschienen in: *Pis'ma Zh. Tekh. Fiz.* 17 (1991), S. 60–65.

- [101] BURYAKOV, I. A.; KRYLOV, E. V.; NAZAROV, E. G.; RASULEV, U. Kh.: A new method of separation of multi-atomic ions by mobility at atmospheric pressure using a high-frequency amplitude-asymmetric strong electric field. In: *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 1993, **128**(3), S. 143–148. DOI: 10.1016/0168-1176(93)87062-W
- [102] GUEVREMONT, Roger; PURVES, Randy W.; BARNETT, David A.; DING, Luyi: Ion trapping at atmospheric pressure (760 Torr) and room temperature with a high-field asymmetric waveform ion mobility spectrometer. In: *Int. J. Mass Spectrom.* 1999, **193**(21), S. 45–56. DOI: 10.1016/S1387-3806(99)00148-7
- [103] GUEVREMONT, Roger; PURVES, Randy W.: Atmospheric pressure ion focusing in a high-field asymmetric waveform ion mobility spectrometer. In: *Rev. Sci. Instrum.* 1999, **70**(2), S. 1370–1383. DOI: 10.1063/1.1149599
- [104] GUEVREMONT, Roger: High-field asymmetric waveform ion mobility spectrometry: A new tool for mass spectrometry. In: *J. Chromatogr.* 2004, **A 1058**, S. 3–19. DOI: 10.1016/j.chroma.2004.08.119
- [105] MILLER, R. A.; EICEMAN, G. A.; NAZAROV, E. G.; KING, A. T.: A novel micromachined high-field asymmetric waveform-ion mobility spectrometer. In: *Sens. Actuators, B* 2000, **67**(3), S. 300–306. DOI: 10.1016/S0925-4005(00)00535-9
- [106] MILLER, Raanan A.; EICEMAN, Gary A.; NAZAROV, Erkinjon G.; KING, Thomas A.: A MEMS radio-frequency ion mobility spectrometer for chemical agent detection. In: *Solid-State Sensor and Actuator Workshop*. Hilton Head Island, South Carolina, Juni 2000, S. 120–123
- [107] MILLER, Raanan A.; NAZAROV, Erkinjon G.; EICEMAN, Gary A.; KING, Thomas A.: A MEMS radio-frequency ion mobility spectrometer for chemical vapor detection. In: *Sens. Actuators, A* 2001, **91**, S. 301–312. DOI: 10.1016/S0924-4247(01)00600-8
- [108] WILKS, Ashley; HART, Matthew; KOEHL, Andrew; SOMERVILLE, John; BOYLE, Billy; RUIZ-ALONSO, David: Characterization of a miniature, ultra-high-field, ion mobility spectrometer. In: *Int. J. Ion Mobil. Spec.* 2012, **15**, S. 199–222. DOI: 10.1007/s12127-012-0109-x
- [109] SHVARTSBURG, Alexandre A.; SMITH, Richard D.; WILKS, Ashley; KOEHL, Andrew; RUIZ-ALONSO, David; BOYLE, Billy: Ultrafast Differential Ion Mobility Spectrometry at Extreme Electric Fields in Multichannel Microchips. In: *Anal. Chem.* 2009, **81**(15), S. 6489–6495. DOI: 10.1021/ac900892u
- [110] SHVARTSBURG, Alexandre A.; TANG, Keqi; SMITH, Richard D.; HOLDEN, Martin; RUSH, Martyn; THOMPSON, Andrew; TOUTOUNGI, Danielle: Ultrafast Differential Ion Mobility Spectrometry at Extreme Electric Fields Coupled to Mass Spectrometry. In: *Anal. Chem.* 2009, **81**(19), S. 8048–8053. DOI: 10.1021/ac901479e

- [111] SHVARTSBURG, Alexandre A.; PRIOR, David C.; TANG, Keqi; SMITH, Richard D.: High-Resolution Differential Ion Mobility Separations Using Planar Analyzers at Elevated Dispersion Fields. In: *Anal. Chem.* 2010, **82**(18), S. 7649–7655. DOI: 10.1021/ac101413k
- [112] BORSODORF, Helko; NAZAROV, Erkinjon G.; MILLER, Ranaan A.: Time-of-flight ion mobility spectrometry and differential mobility spectrometry: A comparative study of their efficiency in the analysis of halogenated compounds. In: *Talanta* 2007, **71**, S. 1804–1812. DOI: 10.1016/j.talanta.2006.08.017
- [113] SHVARTSBURG, Alexandre A.; SEIM, Tom A.; DANIELSON, William F.; NORHEIM, Randy; MOORE, Ronald J.; ANDERSON, Gordon A.; SMITH, Richard D.: High-Definition Differential Ion Mobility Spectrometry with Resolving Power up to 500. In: *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 2013, **24**(1), S. 109–114. DOI: 10.1007/s13361-012-0517-5
- [114] KRYLOV, Evgeny V.: Pulses of Special Shapes Formed on a Capacitive Load. In: *Instrum. Exp. Techniques* 1997, **40**(5), S. 628–631.
- [115] KRYLOV, Evgeny V.; COY, Stephen L.; VANDERMEY, John; SCHNEIDER, Bradley B.; COVEY, Thomas R.; NAZAROV, Erkinjon G.: Selection and generation of waveforms for differential mobility spectrometry. In: *Rev. Sci. Instrum.* 2010, **81**(2–024101), S. 1–11. DOI: 10.1063/1.3284507
- [116] RIDGEWAY JR., Mark E.: *Advances in High Field Asymmetric Ion Mobility Spectrometry (FAIMS) Analyzers and FAIMS-Mass Spectrometry Interfaces*. Diss. Chapel Hill: University of North Carolina, 2010. – Verfügbar unter: <https://cdr.lib.unc.edu/record/uuid:dcb64663-eff3-4dc9-bc5c-1a66fdbc5bb0> [17.04.2014]
- [117] MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY. Compact high performance chemical detector. Erfinder: COHN, Daniel R.; BROMBERG, Leslie. US 2008/0169417-A1 (17. Juli 2008) und WO 2008/036439 (27. März 2008)
- [118] INTRA, Panich; TIPPAYAWONG, Nakorn: An overview of differential mobility analyzers for size classification of nanometer-sized aerosol particles. In: *Songklanakarin J. Sci. Technol.* 2008, **30**(2), S. 243–256. – Verfügbar unter; <http://www.oalib.com/paper/2077346#.U0-zkaZCK3d> [17.04.2014]
- [119] AGBONKONKON, Nosa: *Counter-flow ion mobility analysis: design, instrumentation and characterization*. Diss. Provo: Brigham Young University, Department of Chemistry and Biochemistry, 2007. – Verfügbar unter: <http://hdl.lib.byu.edu/1877/etd2136> [18.08.2010]
- [120] TAMMET, Hannes: Size and mobility of nanometer particles, clusters and ions. In: *J. Aerosol Sci.* 1995, **26**(3), S. 459–475. DOI: 10.1016/0021-8502(94)00121-E
- [121] SANDIA CORPORATION. Ion mobility spectrometer using frequency-domain separation. Erfinder: MARTIN, Stephen J.; BUTLER, Michael A.; FRYE, Gregory C.; SCHUBERT, W. Kent. 4. Aug. 1998. US 5 789 745-A

- [122] SHVARTSBURG, Alexandre A.; SMITH, Richard D.: Fundamentals of Traveling Wave Ion Mobility Spectrometry. In: *Anal. Chem.* 2008, **80**(24), S. 9689–9699. DOI: 10.1021/ac8016295
- [123] GILES, Kevin; WILDGOOSE, Jason L.; LANGRIDGE, David J.; CAMPUZANO, Iain: A method for direct measurement of ion mobilities using a travelling wave ion guide. In: *Int. J. Mass Spectrom.* 2010, **298**(1–3), S. 10–16. DOI: 10.1016/j.ijms.2009.10.008
- [124] OWLSTONE NANOTECH: *FAIMS Whitepaper*, White Paper OWL-WP-1 v3.0 21-3-06, 2006
- [125] THE CHARLES STARK DRAPER LABORATORY. Micromachined field asymmetric ion mobility filter and detection system. Erfinder: MILLER, Raanan A.; NAZAROV, Erkinjon G. 8. Mai 2002. EP 1203397 B1 – Pr.: US 09/358,312 (21. Juli 1999)
- [126] THE CHARLES STARK DRAPER LABORATORY. Longitudinal field driven field asymmetric ion mobility filter and detection system. Erfinder: MILLER, Raanan A.; NAZAROV, Erkinjon G. 17. Mai 2002. WO 01/35441 A1 – Pr.: US 09/439,543 (12. Nov. 1999)
- [127] OWLSTONE LTD. Ion mobility spectrometer. Erfinder: BOYLE, Paul; KOEHL, Andrew; ALONSO, David Ruiz. 9. Feb. 2006. WO 2006/013396 A2 – Pr.: GB 041718 4.9 (02. Aug. 2004) und GB 0500812.3 (17. Jan. 2005)
- [128] MILLER, Raanan A.; EICEMAN, Gary A.; NAZAROV, Erkinjon G.: A micro-machined Field Asymmetric Ion Mobility Spectrometer (FA-IMS). In: *Int. J. Ion Mobil. Spec.* 2002, **5**(2), S. 118–134.
- [129] SURESH, M.; VASA, Nilesh J.; AGARWAL, Vivek; CHANDAPILLAI, Jacob: UV photo-ionization based asymmetric field differential ion mobility sensor for trace gas detection. In: *Sens. Actuators, B* 2014, **195**, S. 44–51. DOI: 10.1016/j.snb.2014.01.008
- [130] KRYLOV, E.; NAZAROV, E. G.; MILLER, R. A.; TADJIKOV, B.; EICEMAN, G. A.: Field Dependence of Mobilities for Gas-Phase-Protonated Monomers and Proton-Bound Dimers of Ketones by Planar Field Asymmetric Waveform Ion Mobility Spectrometer (PFAIMS). In: *J. Phys. Chem. A* 2002, **106**(22), S. 5437–5444. DOI: 10.1021/jp020009i
- [131] KRYLOVA, N.; KRYLOV, E.; EICEMAN, G. A.; STONE, J. A.: Effect of Moisture on the Field Dependence of Mobility for Gas-Phase Ions of Organophosphorus Compounds at Atmospheric Pressure with Field Asymmetric Ion Mobility Spectrometry. In: *J. Phys. Chem. A* 2003, **107**(19), S. 3648–3654. DOI: 10.1021/jp0221136
- [132] KÜCHLER, Andreas: *Hochspannungstechnik : Grundlagen – Technologie – Anwendungen*. 3., neu bearb. Aufl. Berlin [u.a.]: Springer, 2009. ISBN: 978–3-540-78413-5
- [133] GERLACH, Gerald; DÖTZEL, Wolfram: *Introduction to Microsystem Technology – A Guide for students*. Chichester: Wiley, 2008. ISBN: 978–0–470–05861–9

- [134] WENDT, Hartmut; KREYSA, Gerhard: *Electrochemical engineering – science and technology in chemical and other industries*. Berlin [u.a.]: Springer, 1999. ISBN: 978-3-540-64386-9
- [135] WIBEL, Wolf: *Untersuchungen zu laminarer, transitioneller und turbulenter Strömung in rechteckigen Mikrokanälen*. Diss. Dortmund: Universität, Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen, 2009. – URN: urn:nbn:de:0005-074623
- [136] KREMER, Gilberto Medeiros: *An introduction to the Boltzmann equation and transport processes in gases*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2010. ISBN: 978-3-642-11695-7
- [137] LUNZE, Klaus: *Theorie der Wechselstromschaltungen : Lehrbuch*. 8., durchges. Aufl. Berlin: Verl. Technik, 1991. ISBN: 3-341-00984-1
- [138] SCHWESINGER, Norbert; DEHNE, Carolin; ADLER, Frederic: *Lehrbuch Mikrosystemtechnik*. München: Oldenbourg, 2009. ISBN: 978-3-48-57929-1
- [139] FRANSILA, Sami: *Introduction to microfabrication*. 2. Aufl. Chichester: Wiley, 2010. ISBN: 978-0-470-74983-8
- [140] GERLACH, Gerald; DÖTZEL, Wolfram: *Einführung in die Mikrosystemtechnik - Ein Kursbuch für Studierende*. München [u.a.]: Fachbuchverl. Leipzig im Carl Hanser Verl., 2006. ISBN: 978-3-446-22558-9
- [141] GAD-EL-HAK, Mohamed (Hrsg.): *The MEMS Handbook. MEMS – Design and fabrication*. 2. Aufl. Boca Raton, FL: CRC Press, 2006. ISBN: 978-0-8493-9138-5
- [142] TABATA, Osamu; ASAH, Ryouji; FUNABASHI, Hirofumi; SHIMAOKA, Keiichi; SUGIYAMA, Susumu: Anisotropic etching of silicon in TMAH solutions. In: *Sens. Actuators, B* 1992, **34**(1), S. 51–57. DOI: 10.1016/0924-4247(92)80139-T
- [143] FISCHER, Wolf-Joachim (Hrsg.): *Mikrosystemtechnik*. Würzburg: Vogel, 2000. ISBN: 3-8023-1772-6
- [144] SANDNER, Thilo; GRASSHOFF, Thomas; GAUMONT, Eric; SCHENK, Harald; KENDA, Andreas: Translatory MOEMS actuator and system integration for miniaturized Fourier transform spectrometers. In: *J. Micro/Nanolith. MEMS MOEMS* 2014, **13**(1), S. 011115. DOI: 10.1117/1.jmm.13.1.011115
- [145] NEC SCHOTT: *SCHOTT HermeS[®]*, Datenblatt, 2009 – Verfügbar unter: <http://www.schott.com/epackaging/german/auto/others/hermes.html> [05.05.2014]
- [146] HILLER, Karla: *Technologieentwicklung für kapazitive Sensoren mit bewegten Komponenten*, Chemnitz, Technische Universität, Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik, Habil-Schr. 2004 – urn:nbn:de:swb:ch1-200401375
- [147] GROVENOR, Christopher R.: *Microelectronic materials*. Reprint. Bristol [u. a.]: IOP Publ., 1992. ISBN: 0-85274-270-3
- [148] SCHADE, Klaus; KÖHLER, Roland; THESS, Dietrich: *Fertigung integrierter Schaltungen*. Berlin: Verl. Technik, 1988. ISBN: 3-341-00509-9

- [149] SZE, Simon Min; NG, Kwok K.: *Physics of semiconductor devices*. 3. Aufl. New York, NY: Wiley, 2007. ISBN: 978-0-471-14323-9
- [150] BERGMANN, Ludwig; SCHEAFER, Clemens: *Lehrbuch der Experimentalphysik – 6 : Festkörper*. Berlin, New York: de Gruyter, 1992. ISBN: 3-11-012605-2
- [151] GOSSNER, Stefan: *Grundlagen der Elektronik : Halbleiter, Bauelemente und Schaltungen ; ein Lernbuch*. 7., erg. Aufl. Aachen: Shaker, 2008. ISBN: 978-3-8265-8825-9
- [152] POPOVIĆ, R. S.: Metal-N-type semiconductor ohmic contact with a shallow N⁺ surface layer. In: *Solid-State Electron*. 1978, **21**(9), S. 1133–1138. DOI: 10.1016/0038-1101(78)90349-0
- [153] BREZEANU, Gheorghe; CABUZ, Cleopatra; DASCALU, Dan; DAN, Petru Alexandru: A computer method for the characterization of surface-layer ohmic contacts. In: *Solid-State Electron*. 1987, **30**(5), S. 527–532. DOI: 10.1016/0038-1101(87)90208-5
- [154] PROCTOR, S.J.; LINHOLM, L.W.: A direct measurement of interfacial contact resistance. In: *IEEE Electron Device Lett*. 1982, **3**(10), S. 294–196. DOI: 10.1109/EDL.1982.25574
- [155] RAMM, Peter; LU, James Jian-Qiang; TAKLO, Maaïke M.V. (Hrsg.): *Handbook of wafer bonding*. Weinheim: Wiley-VCH, 2012. ISBN: 978-3-527-32646-4
- [156] NIKLAUS, F.; STEMME, G.; LU, J. -Q.; GUTMANN, R. J.: Adhesive wafer bonding. In: *J. Appl. Phys.* 2006, **99**(3), S. 031101. DOI: 10.1063/1.2168512
- [157] OBERHAMMER, J.; NIKLAUS, F.; STEMME, G.: Selective wafer-level adhesive bonding with benzocyclobutene for fabrication of cavities. In: *Sens. Actuators, A* 2003, **105**(3), S. 297–304. DOI: 10.1016/S0924-4247(03)00202-4
- [158] STRANDJORD, A.J.G.; ROGERS, W.B.; IDA, Y.; DEVEILLIS, R.R.; SHIAU, S.; MOYER, E.S.; SCHECK, D.M.; GARRON, P.E.: Photosensitive benzocyclobutene for stress-buffer and passivation applications (one mask manufacturing process). In: *Electronic Components and Technology Conference, 1997. Proceedings., 47th*. San Jose, CA , USA, 18.–21. Mai 1997, S. 1260–1268. DOI: 10.1109/ECTC.1997.606337
- [159] NIKLAUS, Frank: *Adhesive Wafer Bonding for Microelectronic and Microelectromechanical Systems*. Diss. Stockholm: Royal Institute of Technology, 2002. – URN: urn:nbn:se:kth:diva-3410
- [160] NIKLAUS, Frank; ENOKSSON, Peter; KÄLVESTEN, Edvard; STEMME, Göran: Low-temperature full wafer adhesive bonding. In: *J. Micromech. Microeng.* 2001, **11**(2), S. 100–107. DOI: 10.1088/0960-1317/11/2/303
- [161] CHOI, Yeon-Shik; PARK, Joon-Shik; PARK, Hyo-Derk; SONG, Young-Hwa; JUNG, Jin-Soo; KANG, Sung-Goon: Effects of temperatures on microstructures and bonding strengths of Si–Si bonding using bisbenzocyclobutene. In: *Sens. Actuators, A* 2003, **108**(1–3), S. 201–205. DOI: 10.1016/S0924-4247(03)00375-3

- [162] KUHLMANN, Hendrick C.: *Strömungsmechanik – eine kompakte Einführung für Physiker und Ingenieure*. 2., aktual. Aufl. Hallbergmoos: Pearson, 2014. ISBN: 978-3-86894-253-8
- [163] SIGLOCH, Herbert: *Technische Fluidmechanik*. 8., überprüfte und aktual. Aufl. Berlin [u. a.]: Springer, 2012. ISBN: 978-3-642-22844-5
- [164] BLACK, James R.: Electromigration—A brief survey and some recent results. In: *IEEE Trans. Electron Devices* 1969, **16**(4), S. 338–347. DOI: 10.1109/T-ED.1969.16754
- [165] BLACK, James R.: Electromigration failure modes in aluminum metallization for semiconductor devices. In: *Proc. IEEE* 1969, **57**(9), S. 1587–1594. DOI: 10.1109/PROC.1969.7340
- [166] TAO, Jiang; CHEUNG, Nathan W.; HU, Chenming: Metal electromigration damage healing under bidirectional current stress. In: *IEEE Electron Device Lett.* 1993, **14**(12), S. 554–556. DOI: 10.1109/55.260787
- [167] TAO, Jiang; CHEUNG, Nathan W.; HU, Chenming: Modeling electromigration lifetime under bidirectional current stress. In: *IEEE Electron Device Lett.* 1995, **16**(11), S. 476–478. DOI: 10.1109/55.468272
- [168] TAO, Jiang; CHEN, J.F.; CHEUNG, Nathan W.; HU, Chenming: Modeling and characterization of electromigration failures under bidirectional current stress. In: *IEEE Trans. Electron Devices* 1996, **43**(5), S. 800–808. DOI: 10.1109/16.491258
- [169] HU, Chenming; CHEUNG, Nathan W.; TAO, J.; LIEW, Boon-Khim: Modeling electromigration lifetime under pulsed and AC current stress. In: *SPIE Vol. 1805 Submicrometer Metallization: Challenges, Opportunities, and Limitations* Mai 1993. DOI: 10.1117/12.145472
- [170] MURR, Lawrence E.: *Electron and ion microscopy and microanalysis : principles and applications*. 2. ed., rev. and exp. New York [u. a.]: Dekker, 1991. ISBN: 978-0-8247-8556-7
- [171] JONES, K. S.: Ion implantation in semiconductors: Induced defects and their annealing behavior.. In: BLOOR, David; BROOK, Richard J.; FLEMINGS, Merton C.; MAHAJAN, Subhash (Hrsg.): *The encyclopedia of advanced materials*. Oxford [u. a.]: Elsevier, 1994, S. 1186–1195
- [172] PEARTON, S. J.: Ion implantation in semiconductors. In: BLOOR, David; BROOK, Richard J.; FLEMINGS, Merton C.; MAHAJAN, Subhash (Hrsg.): *The encyclopedia of advanced materials*. Oxford [u. a.]: Elsevier, 1994, S. 1180–1186
- [173] KEYS, Patrick Henry: *Phosphorus-defect interactions during thermal annealing of ion implanted silicon*. Diss. Florida: Universität, 2001.
- [174] ATALLA, M.M.; TANNENBAUM, E.: Impurity redistribution and junction formation in silicon by thermal oxidation. In: *Bell System Tech. J.* 1960, **39**(4), S. 933–946. DOI: 10.1002/j.1538-7305.1960.tb03947.x

- [175] GROVE, A. S.; LEISTIKO JR., O.; SAH, C. T.: Redistribution of Acceptor and Donor Impurities during Thermal Oxidation of Silicon.. In: *J. Appl. Phys.* 1964, **35**(9), S. 2695–2701. DOI: 10.1063/1.1713825
- [176] GRASSERBAUER, Manfred; DUDEK, Hans Joachim; EBEL, Maria F.: *Ange wandte Oberflächenanalyse mit SIMS AES und XPS*. Berlin: Akad.-Verl., 1986. ISBN: 3-05-500059-5
- [177] CLARYSSE, T.; VANHAEREN, D.; HOFLIJK, I.; VANDERVORST, W.: Characterization of electrically active dopant profiles with the spreading resistance probe. In: *Mater. Sci. Eng. R-Rep.* 2004, **47**(5-6), S. 123–206. DOI: 10.1016/j.mser.2004.12.002
- [178] THURBER, W. R.; MATTIS, R. L.; LIU, Y. M.; FILLIBEN, J. J.: Resistivity-Dopant Density Relationship for Boron-Doped Silicon. In: *J. Electrochem. Soc.* 1980, **127**(10), S. 2291–2294. DOI: 10.1149/1.2129394
- [179] THURBER, W. R.; MATTIS, R. L.; LIU, Y. M.; FILLIBEN, J. J.: *The relationship between resistivity and dopant density for Phosphorus- and Boron-doped silicon*. Washington, DC: U.S. Departement of Commerce/ National Bureau of Standards, 1981.
- [180] SUZUKI, Kunihiro; MIYASHITA, Toshihiko: Models of boron redistribution during thermal oxidation with general oxidation rate. In: *IEEE Trans. Electron Devices* 2000, **47**(3), S. 523–528. DOI: 10.1109/16.824721
- [181] SHIMAKURA, K.; SUZUKI, T.; YADOIWA, Y.: Boron and phosphorus diffusion through an SiO₂ layer from a doped polycrystalline Si source under various drive-in ambients. In: *Solid-State Electron.* 1975, **18**(11), S. 991–997. DOI: 10.1016/0038-1101(75)90117-3
- [182] SHACHAM-DIAMAND, Yosi; OLDHAM, William G.: The effect of hydrogen on boron diffusion in SiO₂. In: *J. Electron. Mater.* 1986, **15**(4), S. 229–233. DOI: 10.1007/bf02659636
- [183] WONG, C. Y.; LAI, F. S.: Ambient and dopant effects on boron diffusion in oxides. In: *Appl. Phys. Lett.* 1986, **48**(24), S. 1658–1660. DOI: 10.1063/1.96846
- [184] MATSUMOTO, Satoru; ISHIKAWA, Yutaka; NIIMI, Tatsuya: Oxidation enhanced and concentration dependent diffusions of dopants in silicon. In: *J. Appl. Phys.* 1983, **54**(9), S. 5049–5054. DOI: 10.1063/1.332776
- [185] CHRISTENSEN, Jens S.: *Dopant diffusion in Si and SiGe*. Diss. Stockholm: Royal Institute of Technology, 2004. – URN: urn:nbn:se:kth:diva-3712
- [186] MENDICINO, M. A.; VASUDEV, P. K.; MAILLOT, P.; GONDRAN, C.: A comparative evaluation of 200mm SOI wafers through state-of-the-art materials characterization. In: *Proceedings of the Seventh Intenational Symposium on Silicon-On-Insulator Technology and Devices*. Hrsg. von HEMMENT, P. L. M. Bd. 96-3. 1996, S. 148–156

- [187] SIEVILÄ, Päivi: *Microfabrication technologies for single-crystal silicon sensors*. Diss. Aalto University, 2013. – URN: urn:isbn:978-952-60-5451-3
- [188] SIEVILÄ, P.; MÄKINEN, J.; TILLI, M.; TITTONEN, I.: Dopant-induced stress in microfabricated silicon devices. In: *J. Appl. Phys.* 2013, **114**(4), S. 043512. DOI: 10.1063/1.4816568
- [189] KARULKAR, P.C.; HILLARD, R.J.; HEDDLESON, J.M.; RAI-CHOUDHURY, P.; ABE, T.: Effect of buried oxide charge on SOI spreading resistance profile. In: *IEEE International SOI Conference Proceedings*. Vail Valley, CO, 1991, S. 102–103. DOI: 10.1109/soi.1991.162877
- [190] RAI-CHOUDHURY, P.; HILLARD, R.J.; HEDDLESON, J.M.; WEINZIERL, S.R.; ABE, T.; PAWLIK, M.: SOI Material Properties Determined by Electrical Characterization. In: *Solid State Device Research Conference, ESSDERC '92. 22nd European*. Leuven: IEE, 1992, S. 827–830
- [191] BARRATT, R. S.: The preparation of standard gas mixtures. A review. In: *Analyst* 1981, **106**(1265), S. 817–849. DOI: 10.1039/AN9810600817
- [192] NAMIEŚNIK, Jacek: Generation of standard gaseous mixtures. In: *J. Chromatogr. A* 1984, **300**, S. 79–108. DOI: 10.1016/s0021-9673(01)87581-6
- [193] RICHTER, Matthias: *Entwicklung, Validierung und Anwendung eines Verfahrens zur Erzeugung langzeitstabiler VOC-Gasgemische*. Berlin: BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, 2010 (BAM-Dissertationsreihe, Band 66) – Zugl: Berlin, Technische Universität, Diss., 2010.
- [194] O'KEEFFE, A. E.; ORTMAN, G. C.: Primary Standards for Trace Gas Analysis.. In: *Anal. Chem.* 1966, **38**(6), S. 760–763. DOI: 10.1021/ac60238a022
- [195] MITCHELL, Gerald D.: A review of permeation tubes and permeators. In: *Sep. Purif. Methods* 2000, **29**(1), S. 119–128. DOI: 10.1081/SPM-100100005
- [196] MCKINLEY, Jim: Permeation tubes: A simple path to very complex gas mixtures. In: *Gases&Instrumentation* Jan. 2008, S. 22–25.
- [197] WOISHNIS, William; EBNESAJJAD, Sina: Chemical resistance - 3 : Chemical resistance of specialty thermoplastics. In: EBNESAJJAD, Sina (Hrsg.): *PDL Handbook Series*. Waltham, Mass. [u.a.]: William Andrew, 2012. ISBN: 978-1-4557-3110-7
- [198] LIESS, Martin: *Design neuer Sensoren unter Berücksichtigung von Strukturaspekten*. Habil-Schr. Chemnitz: Technische Universität, Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik, 2005. – URN: urn:nbn:de:swb:ch1-200500839
- [199] AHMADI, Mozghan; KNOEF, Harrie; VAN DE BELD, Bert; LILIEDAHL, Truls; ENGVALL, Klas: Development of a PID based on-line tar measurement method – Proof of concept. In: *Fuel* 2013, **113**, S. 113–121. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.05.075
- [200] WÄHLIN, Anders: *Static electrification of teflon by metals*. Diss. Umeå: Universitet, 1973. – URN: urn:nbn:se:umu:diva-70259

- [201] MCCARTY, Logan S.; WHITESIDES, George M.: Electrostatic Charging Due to Separation of Ions at Interfaces: Contact Electrification of Ionic Electrets. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, **47**(12), S. 2188–2207. DOI: 10.1002/anie.200701812
- [202] LINSTROM, P. J.; MALLARD, W. G. (Hrsg.): *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*. Gaithersburg MD: National Institute of Standards and Technology. – Verfügbar unter: <http://webbook.nist.gov> [25.10.2012]
- [203] HAYNES, William M. (Hrsg.): *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 93. Aufl. (Internet Version 2013). Boca Raton FL: CRC Press/Taylor und Francis, 2012. – Verfügbar unter: <http://www.hbcpnetbase.com> [25.10.2012]
- [204] BURYAKOV, I. A.: Determination of kinetic transport coefficients for ions in air as functions of electric field and temperature. In: *Tech. Phys.* 2004, **49**(8), S. 967–972. – Original erschienen in: *Zh. Tekh. Fiz.* 74 (2004), Nr. 8, S. 15–20. DOI: 10.1134/1.1787653

A Zusammenfassung von Eigenschaften relevanter Substanzen

Tabelle A.1: Ionisierungspotential und Elektronenaffinität von relevanten Substanzen. Die dargestellten Informationen wurden aus dem *NIST Chemistry WebBook* [202] sowie *Haynes* [203] zusammengestellt. IP – Ionisierungspotential, PA – Protonenaffinität

Summenformel	Trivialname	CAS-Nummer	IP	PA
			eV	kJ/mol
CH ₅ N	Methylamin	74-89-5	8,90	899,0
CO ₂	Kohlenstoffdioxid	124-38-9	13,77	540,5
C ₂ H ₆ O	Ethanol	64-17-5	10,48	776,4
C ₂ H ₇ N	Dimethylamin	124-40-3	8,24	929,5
C ₃ H ₆ O	Aceton	67-64-1	9,70	812,0
C ₃ H ₉ N	Trimethylamin	75-50-3	7,85	948,9
C ₃ H ₉ O ₃ P	DMMP	756-79-6	10,00	k. A.
C ₅ H ₅ N	Pyridin	110-86-1	9,26	930,0
C ₆ H ₆	Benzen	71-43-2	9,24	750,4
C ₆ H ₁₄	<i>n</i> -Hexan	110-54-3	10,13	k. A.
C ₆ H ₇ N	Anilin	62-53-3	7,72	882,5
C ₉ H ₁₂	Mesitylen	108-67-8	8,40	836,2
C ₇ H ₁₆	<i>n</i> -Heptan	142-82-5	9,93	k. A.
C ₁₀ H ₁₄ N ₂	Nicotin	54-11-5	k. A.	963,4
H ₂ O	Wasser	7732-18-5	12,62	691,0
H ₂ S	Schwefelwasserstoff	7783-06-4	10,46	705,0
N ₂	Stickstoff	7727-37-9	15,58	493,8
NH ₃	Ammoniak	7664-41-7	10,07	853,6
O ₂	Sauerstoff	7782-44-7	12,07	421,0
SF ₆	Schwefelhexafluorid	2551-62-4	15,32	575,3

Tabelle A.2: Eigenschaften ausgewählter Ionen zur Beschreibung der feldabhängigen Ionenmobilität $K(E)$. Für die Angabe der Parameter liegt die Einheit TOWNSEND Td zugrunde, wobei $1 \text{ Td} = 1 \cdot 10^{-17} \text{ V cm}^2$ entspricht.

Ion	Faktor α_1 $1 \cdot 10^{-5} \text{ Td}^{-2}$	Faktor α_2 $1 \cdot 10^{-9} \text{ Td}^{-4}$	Quelle
Anilin	1,080	-0,819	<i>Buryakov</i> [204]
Aceton Monomer	3,140	-0,954	<i>Krylov et al.</i> [130]
Aceton Dimer	1,340	-1,770	<i>Krylov et al.</i> [130]
Benzen	1,340	-1,240	<i>Buryakov</i> [204]
DMMP Monomer	0,509	-0,158	<i>Krylova et al.</i> [131]
DMMP Dimer	0,074	-0,793	<i>Krylova et al.</i> [131]
Pyridin	1,510	-1,110	<i>Buryakov</i> [204]