

Massenspektrometrie in reaktiven Plasmen

Fortgeschrittenen-Praktikum

Versuch Nr. 405

Ruhr-Universität Bochum

**A. Consoli, J. Benedikt
A. von Keudell**

Arbeitsgruppe Reaktive Plasmen

26. Oktober 2005

Kurzbeschreibung

Reaktive Plasmen sind ein wichtiges Werkzeug für viele moderne Anwendungen etwa aus der Automobil- oder Halbleiterindustrie. Plasma erzeugte Beschichtungen verleihen Werkstücken neuartige Eigenschaften wie besondere Härte oder verhindern die Permeation von Gasen oder Flüssigkeiten durch Kunststoffe. Plasma-Ätzen macht es möglich Nanometer große Strukturen in Silizium zu ätzen.

Zentrale Fragestellung bei der Untersuchung von reaktiven Plasmen ist die Suche nach den dominanten Spezies, die zu einer Beschichtung oder zum Ätzen führen. In einem Plasma wird ein Ausgangsgas dissoziiert und ionisiert und die entstehenden Teilchen treten mit der Oberfläche in Wechselwirkung. Dabei können eine Vielzahl von Spezies gleichzeitig zu der Materialsynthese oder zur Erosion beitragen. Die Isolation einzelner Mechanismen vor dem Hintergrund einer sehr komplexen Plasmachemie ist allerdings nicht ohne weiteres möglich.

Die Massenspektrometrie ist hierbei eine sehr geeignete Diagnostik, da sie sensitiv für eine Vielzahl von unterschiedlichen Spezies ist. Dies soll in dem vorliegenden Praktikumsversuch thematisiert werden.

Als Beispiel wird eine induktive Methanentladung gewählt. Nach dem Erlernen des Umgangs mit dem Massenspektrometer und der Analyse der Signale von einigen neutralen Quellgasen, soll die Zusammensetzung eines Plasmas in Abhängigkeit von den Prozessparametern untersucht werden. Hierbei soll zusätzlich die sogenannte Schwellenspektroskopie durchgeführt werden, bei der selektiv Radikale in einem Plasma nachgewiesen werden können.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Grundlagen	7
2.1	Niedertemperatur-Niederdruck-Plasmen	7
2.1.1	Die kapazitive rf-Entladung	8
2.1.2	Die induktive rf-Entladung	8
2.2	Massenspektrometrie	10
2.2.1	Die differentielle Pumpstufe	11
2.2.2	Der Ionisator	12
2.2.3	Massenfilter	14
2.2.4	Ionen-Nachweis	18
2.2.5	Ionisations-Schwellen-Massenspektrometrie	20
3	Versuchsaufbau	22
3.1	ICP-Aufbau	22
4	Aufgaben	23

Kapitel 1

Einleitung

Reaktive Plasmen sind ein wesentlicher Bestandteil der Plasmatechnik. In einem Niedertemperaturplasma wird ein Quellgas dissoziiert und ionisiert und die Reaktionsprodukte schlagen sich auf den umgebenden Oberflächen nieder. Damit lassen sich dünne Schichten mit einstellbaren Eigenschaften wie Stöchiometrie, Brechungsindex, Härte etc. herstellen. So entstehen aus dem Quellgas Silan durch Plasmaprozesse amorphe Siliziumschichten und aus dem Quellgas Methan amorphe Kohlenstoffschichten.

Der wesentliche Vorteil des Einsatzes von Plasmaverfahren zur Materialsynthese ist die Tatsache, daß die Dissoziation des Quellgases schon in der Gasphase stattfindet und die zu beschichtende Oberfläche eines Werkstückes selber bei Raumtemperatur bleibt. Damit ist es möglich sogar Kunststoffe effektiv zu beschichten. Dies ist im Unterschied zur klassischen chemischen Synthese bei der die zu beschichtende Oberfläche in der Regel heiß sein muß, um über die thermische Anregung stabile Moleküle auf der Oberfläche zu dissoziieren.

Die Chemie reaktiver Plasmen ist allerdings sehr komplex, da eine Vielzahl von Reaktionen auftreten können und das System sich in der Regel nicht im Gleichgewicht befindet. Aus dem Quellgas werden eine Vielzahl unterschiedlicher Reaktivteilchen wie Radikale und Ionen gebildet, die alle zur Schichtbildung beitragen können. Die Identifizierung der wichtigsten Reaktivteilchen ist Gegenstand dieses Praktikumsversuchs und soll am Beispiel der Kohlenwasserstoffschichten illustriert werden.

Kohlenwasserstoffschichten sind eine der wichtigsten Vertreter plasma erzeugter dünner Filme. Legt man bei deren Herstellung eine zusätzliche negative Vorspannung an das Substrat an, so werden die positiven Ionen im Plasma zum Substrat hin beschleunigt. Durch dieses sogenannte Ionenbombardement werden sehr dichte Schichten gebildet. Diese zeichnen sich durch ihre außerordentliche Härte aus, was dem Material die Bezeichnung **Diamant-artiger**

Kohlenstoff verliehen hat. Deponiert man diese Filme ohne zusätzliches Ionenbombardement so erhält man **polymer-artige** Filme.

Amorphe Kohlenstoffschichten finden gerade wegen ihrer Härte ein weites Anwendungsfeld. Ein prominentes Beispiel ist die Beschichtung von Bohrwerkzeugen, wie sie in Abb. 1.1 gezeigt ist. Durch diese Hartstoffbeschichtung läßt sich die Standzeit von Bohrern um den Faktor 10 erhöhen. Der Einsatz von Kohlenstoffschichten als Hartstoff ist auf Systeme beschränkt, die keine Carbide bilden. So ist es mit einem Kohlenstoff beschichteten Bohrer nicht möglich Stahl zu bohren, da sich dort FeC bildet, was zu einer Zerstörung der Beschichtung führt.

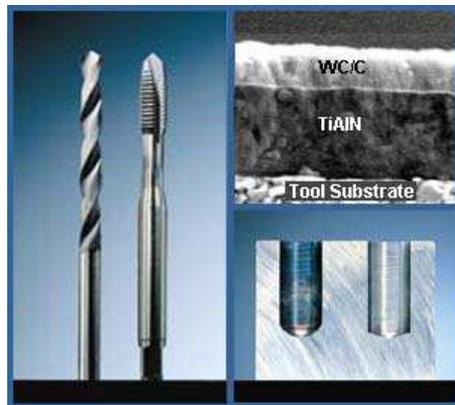


Abbildung 1.1: Kohlenstoff beschichtete Bohrer haben eine Größenordnung längere Standzeit.

Auch die neueste Rasierklingengeneration (Abb. 1.2) profitiert von der Kohlenstoffbeschichtung. Die Klingen sind schärfer und haben eine größere Lebensdauer.



Abbildung 1.2: Kohlenstoff beschichtete Rasierklingen sind schärfer und halten länger als nicht beschichtete Klingen.

Ein weiteres wichtiges Anwendungsfeld ist die Automobiltechnik. Die Ventilsitze und Ventilschäfte von Hochleistungsmotoren sind besonders starkem Verschleiß ausgesetzt. Durch eine entsprechende Beschichtung läßt sich dieser Verschleiß drastisch reduzieren, wie in Abb. 1.3 gezeigt.

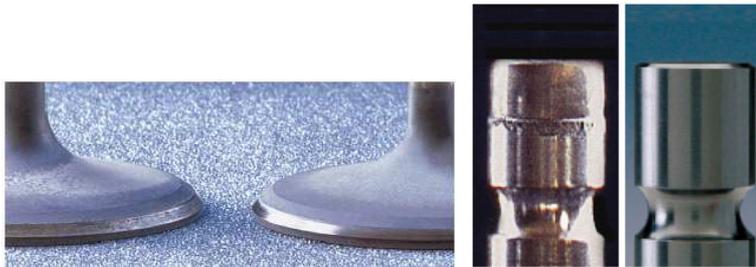


Abbildung 1.3: Kohlenstoffbeschichtung von Ventilsitzen und Ventilschäften.

Auch in der Medizintechnik spielt Verschleiß bei Implantaten eine große Rolle. Künstliche Hüftgelenke werden zum Teil mit Kohlenstoff beschichtet, um ihre Standzeit zu erhöhen. Diese Beschichtung hat den weiteren Vorteil, daß sie die metallischen Werkstoffe vom Körper isoliert und damit eine Abstoßungsreaktion unterdrücken können (Abb. 1.4).



Abbildung 1.4: Der Verschleiß von künstlichen Hüftgelenken wird durch eine Beschichtung reduziert.

Ein weiterer Massenmarkt ist die Vergütung von magnetischen Speichermedien. Damit ein Lesekopf in einer Computerfestplatte beim Landen auf der Platte nicht zu deren Zerstörung führt ist die Oberfläche vergütet. Hierbei ist eine besonders dünne geschlossene und glatte Schicht notwendig, da die "Flughöhe" von Leseköpfen in modernen Festplatten im Bereich von Nanometern liegt (Abb. 1.5).

Trotz dieser herausragenden Bedeutung von kohlenstoffbasierten Filmen für zahlreiche Anwendungen, steckt die Aufklärung der Reaktionsmechanismen in diesen Plasmen erst noch in den Anfängen. Aus diesem Grund erfolgt die Optimierung der Plasmaprozesse bislang auf sehr empirischer Weise. Für eine zielgerichtetere Optimierung zukünftiger Prozesse wäre es aber hilfreich genauer Information über Reaktivteilchen und Wachstumsmechanismen zu gewinnen. Ein geeignetes Hilfsmittel hierzu ist die Massenspektrometrie.



Abbildung 1.5: Festplatten.

Die Massenspektrometrie ermöglicht direkt den Nachweis von Neutral- oder Reaktiv-Teilchenflüssen auf Oberflächen. Im Unterschied zu anderen Nachweisverfahren wie der Laserspektroskopie ist sie nicht auf wenige Teilchenarten beschränkt, sondern erlaubt es Neutrale und Ionen in einem weiten Massenbereich zu erfassen. Dies ist insbesondere wichtig, da man nicht a priori den dominanten Reaktionspartner kennt.

Bei der Massenspektrometrie werden Atome und Moleküle ionisiert und nach ihrem Masse/Ladung-Verhältnis detektiert.

Kapitel 2

Grundlagen

Anmerkung: Die Grundlagen der Plasmaphysik in diesem Kapitel können ausführlicher in [1] (Kapitel 7+8) nachgelesen werden.

Die Grundlagen der Massenspektrometrie in diesem Kapitel können ausführlicher in [2] (Kapitel 3.2) nachgelesen werden.

2.1 Niedertemperatur-Niederdruck-Plasmen

Plasmen der Plasmatechnik können auf unterschiedliche Art und Weise erzeugt werden. Allen Methoden ist gemein, daß Elektronen in statischen oder oszillierenden elektrischen Feldern beschleunigt werden. Ist die Beschleunigung so stark, dass Elektronen-Stoß-induzierte Reaktionen in ausreichender Rate zur Ionisation des Neutralgases führen, kann ein Plasma zünden. Im Plasmazustand entsteht ein Gleichgewicht aus Ionisation und den Verlusten der Ladungsträger durch Diffusion und Rekombination.

Ein Plasma zeichnet sich dadurch aus, daß die Zahl der positiven und negativen Ladungsträger nahezu gleich ist. Es herrscht Quasineutralität. Nachdem Elektronen wegen ihrer höheren Beweglichkeit ($m_{el} = \frac{1}{1836}m_{ion}$) ein Plasma leichter verlassen können, baut sich am Rand des Plasmas eine Potentialdifferenz auf, um dem Verlust der Elektronen entgegen zu wirken. Dies bezeichnet man als Randschicht. Die elektrischen Felder sind in dieser Randschicht in der Regel groß, während sie im Plasmavolumen wegen der Quasineutralität klein sind. Damit ist ein Plasma immer elektrisch positiv im Vergleich zu den umgebenden Wänden.

In den Plasmen der Plasmatechnik, die bei niedrigem Druck erzeugt werden, werden oftmals nur die Elektronen durch die oszillierenden elektrischen Felder geheizt. Diese erreichen Temperaturen bis mehrere 10000 K. Die Ionen und die Neutralteilchen bleiben in der Regel kalt. Diese Plasmen werden als

Niedertemperatur- und Niederdruck-Plasmen bezeichnet.

Ein besonders wichtiger Entladungstyp sind Plasmen, die mit oszillierenden elektrischen Feldern erzeugt werden. Sogenannte **rf**-Entladungen (**r**adio **f**requency) oder Hochfrequenz-Entladungen. In der Plasmatechnik werden Frequenzen von typischerweise 13.56 MHz gewählt. Dieser Entladungstyp wird auch in diesem Versuch betrachtet. Ein Vorteil der Verwendung von Hochfrequenz ist die Möglichkeit Dielektrika als Elektroden benutzen zu können. Im Fall von Gleichstromentladung führt die Aufladung der Oberflächen dazu, dass innerhalb der Dielektrika große Feldstärken erreicht werden. Diese hohen Feldstärken führen zu Überschlägen innerhalb der Dielektrika und damit zu deren Zerstörung.

Man kann rf-Entladungen in zwei Kategorien einteilen: Kapazitive und induktive Entladungen. Der Typ wird durch die Art der Leistungseinkopplung in das Plasma bestimmt.

2.1.1 Die kapazitive rf-Entladung

Der einfachste Aufbau einer rf-Entladung ist ein Plattenkondensator in einem Vakuumgefäß an den ein rf-Generator angeschlossen ist. Diese Art der Plasmaerzeugung wird auch **C**apacitively **C**oupled **P**lasma genannt. Zwischen den Kondensatorplatten wird ein sich zeitlich veränderndes hochfrequentes elektrisches Feld erzeugt. Elektronen, leichter und beweglicher als Ionen, sind in der Lage dem Feld zu folgen und oszillieren. Schnelle Elektronen erzeugen durch Stoßionisation weitere Ionen und Elektronen und zünden somit das Plasma. In dieser Art von Entladung entsteht in der Randschicht des Plasmas eine große Potentialdifferenz in der die Ionen stark beschleunigt werden und mit hoher Energie auf das Substrat aufschlagen und es sogar zerstören können. Dieses Phänomen wird Ion Bombardment genannt. In diesen Plasmen hängt sowohl die Elektronendichte als auch die Randschichtspannung von der angelegten HF-Leistung ab. Man kann deshalb die Elektronendichte nicht beliebig erhöhen, da gleichzeitig auch das Ion Bombardment steigt.

2.1.2 Die induktive rf-Entladung

Bei induktiven Entladungen (**I**nductively **C**oupled **P**lasma) wird ohne Elektrode über eine Spule und einem Dielektrikum (Quartz-Fenster) ein elektrisches Feld im Plasma induziert. Das Plasma stellt dabei eine einzelne Sekundärwicklung eines Transformators dar. Für diese induktive Einkopplung gibt es zylindrische oder planare Konfigurationen. Die äußere Primärspule erzeugt ein veränderliches Magnetfeld, das in der „Sekundärspule“ Plasma ein

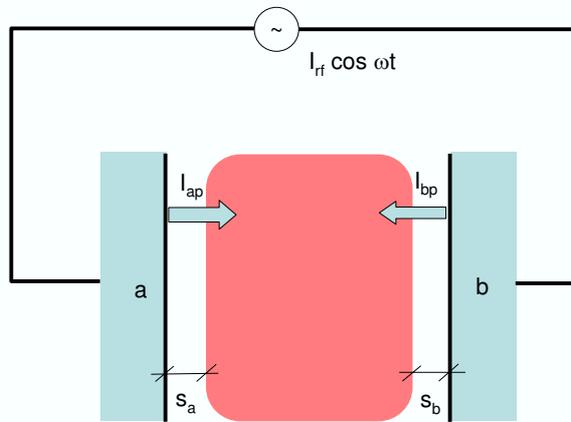


Abbildung 2.1: Kapazitive rf Entladung

elektrisches Feld induziert. Dies treibt den Strom im Plasma. Der Verschiebungsstrom fließt im induktiven Fall im wesentlichen parallel zum Dielektrikum, während er im kapazitiven Fall normal zum Dielektrikum verläuft (siehe Abb. 2.2).

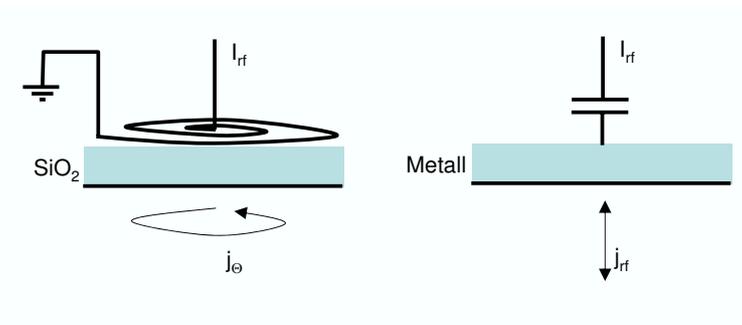


Abbildung 2.2: Unterschied zwischen einer induktiven und einer kapazitiven Kopplung

Die absorbierte Leistung im Plasma hängt von der Effizienz des Transformators ab und dem Volumen in dem der Plasmastrom fließt. ICPs koppeln die Energie effizienter als CCPs in das Plasma ein. Dadurch lassen sich auch dichtere Plasmen mit ICPs erzeugen. Hinzu kommt noch, dass die Randschichtspannung in diesen Plasmen geringer ist. Deshalb ist es möglich die Elektronen- und Ionenenergie separat durch HF-Leistung und zusätzlich an-

gelegter Vorspannung am Substrat (Biasspannung) einzustellen.

E-Mode, H-Mode, E-H-Hysterese

Neben dem induziertem E-Feld der „Sekundärwicklung“ Plasma, sehen die Ladungsträger auch das elektrische Feld der leitfähigen Spule direkt. In diesem Feld werden sie ähnlich geheizt wie in einem CCP. Dies wird sichtbar bei geringen HF-Leistungen, bei denen die Effizienz des Transformators noch gering ist. Ein im Vergleich zur induktiven Entladung schwach leuchtendes Plasma entsteht. Die elektrischen Felder die durch den Spannungsabfall in der Spule hervorgerufen werden, sind hierfür verantwortlich. Es liegt also eine kapazitive Entladung vor und man spricht vom E-Mode. Erhöht man die HF-Leistung auf einen bestimmten Wert, wird das Plasma sprunghaft heller und dichter. Die Entladung ist jetzt größtenteils induktiv und man nennt dies H-Mode. Eine weitere Erhöhung der Leistung, erhöht zwar die Plasmadichte und damit auch die Helligkeit, aber es gibt keinen abrupten Sprung mehr. Verringert man die HF-Leistung wieder, erwartet man einen Übergang vom H-Mode in den E-Mode bei der selben Leistung wie beim E-H-Übergang. Jedoch wechselt die Entladung bei einer kleineren HF-Leistung in den E-Mode zurück (abrupte Abnahme der sichtbaren Emission). Dieser Vorgang wird als E-H-Hysterese bezeichnet und ist Gegenstand aktueller Forschungen. Anzumerken ist noch, dass bei einer induktiven Entladung E- und H-Mode gleichzeitig existieren.

2.2 Massenspektrometrie

Der Nachweis von Teilchen mit einem Massenspektrometer basiert auf der Kontrolle einer Teilchentrajektorie eines Ions in einem bekannten System aus elektrischen und magnetischen Feldern. Für den Nachweis von Neutralteilchen müssen diese zunächst ionisiert werden. Weiterhin darf es in einem Massenspektrometer nicht zu Stößen mit dem Neutralgas kommen. Letzteres erfordert in der Regel einen Druck besser als 10^{-5} mbar. Nachdem Plasmen in der Regel bei höheren Drücken betrieben werden, benötigt man ein getrenntes Vakuumsystem für das Plasma und das Massenspektrometer.

Nach der Ionisation eines Neutralteilchens muß das entstehende Ion nach seiner Masse gefiltert werden. Ein kompaktes Massenfilter ist ein Quadrupol, der auf oszillierenden elektrischen Feldern basiert.

Die wesentlichen Komponenten eines typischen Massenspektrometers, wie es in der Plasmatechnik zum Einsatz kommt sind: eine differentielle Druckstufe, ein Ionisator, ein Quadrupol und ein Detektor, wie in Abb. 2.3 und 2.4 illu-

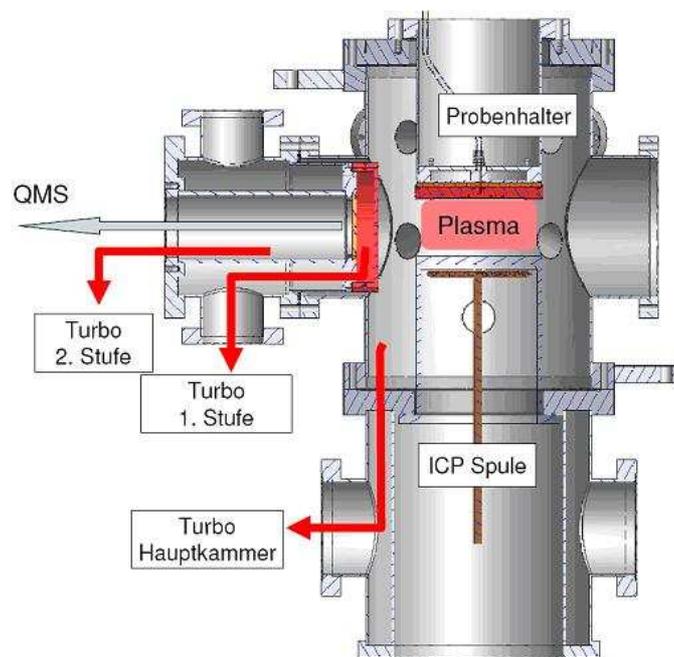


Abbildung 2.3: Typischer Aufbau eines Quadrupols in einer differentiellen Pumpstufe in einem ICP (Versuchsaufbau)

striert. Die Funktionsweise der einzelnen Komponenten werden im folgenden beschrieben.

2.2.1 Die differentielle Pumpstufe

Der Druck in einem Massenspektrometer sollte so klein wie möglich sein um Beiträge zum Hintergrund durch Dissoziation an den heissen Filamenten im Ionisator zu reduzieren. Weiterhin muß die freie Weglänge der Teilchen größer als die Dimension des Spektrometers sein. Schließlich arbeitet der Detektor, ein Secondary Electron Multiplier (s. Kap. 2.2.4), nur bei Drücken unterhalb 10^{-6} mbar. Dies macht eine Vakuum-Trennung zwischen Plasma und Massenspektrometer notwendig. Durch die Extraktionsöffnung werden die Teilchen aus dem Plasma in das Massenspektrometer geführt. Mann möchte eigentlich eine große Öffnung verwenden, damit eine hohe Intensität erreicht wird. Dies würde aber das Vakuum deutlich verschlechtern. Um trotzdem eine größere Extraktionsöffnung verwenden zu können, installiert man wei-

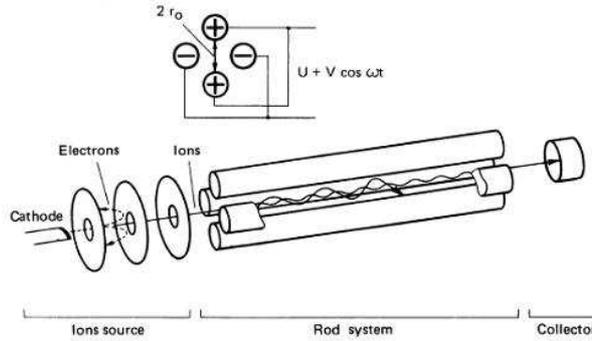


Abbildung 2.4: Schema der einzelnen Komponenten eines MS

tere (differentielle) Pumpstufen¹ zwischen Massenspektrometer und Plasma und setzt das Massenspektrometer in die zweite oder dritte Stufe. Mehr Stufen aber reduzieren das Signal wieder, da der Abstand zwischen Plasma und Ionisator groß wird. Es gilt also ein Optimum aus Öffnungsradien und Anzahl der Pumpstufen und Abstand des Massenspektrometers zum Plasma zu finden, um das MS-Signal möglichst groß zu machen.

2.2.2 Der Ionisator

Für den Nachweis werden gesammelte Neutralteilchen zunächst in einem Ionisator ionisiert. Hierbei gibt es mehrere Bauformen. Ein idealer Ionisator führt zu einer Elektronenstoß-Ionisation der einfallenden Neutralen bei einer festgelegten Energie. Als Elektronen-Emitter kommt ein heisses Filament zum Einsatz, das gegenüber einem Ionisationsvolumen auf negatives Potential gelegt wird, um die Elektronen zu beschleunigen (siehe Abb. 2.5). In diesem Versuch wird ein sogenannter Crossbeam-Ionizer verwendet, bei dem die Elektronen senkrecht zum Neutralteilchenstrahl emittiert werden. Die Anzahl erzeugter Ionen n_{ions} pro Sekunde hängt von der Neutralteilchendichte n_{neut} , dem Emissionsstrom I_e (aus dem Filament emittierter Elektronenstrom) und dem Elektronen-abhängigen Ionisationswirkungsquerschnitt $\sigma_{ion}(E_{el})$ ab.

$$\text{MS-Signal} \sim \frac{dn_{ions}}{dt} \sim n_{neut} \cdot I_e \cdot \sigma_{ion}(E_{el}) \quad (2.1)$$

Der Ionisations-Wirkungsquerschnitt $\sigma(E_{el})$ ist für einige Gase in Abb. 2.6 dargestellt. Er ist Null für Energien unterhalb einer gewissen Schwelle (Io-

¹Auch diese Pumpstufen haben Extraktionsöffnungen. Alle Öffnungen müssen so angeordnet sein, dass sie auf einer Geraden liegen, die in Richtung Ionisator zeigt. Dies ermöglicht es dem Teilchenstrahl ungehindert ins MS zu gelangen.

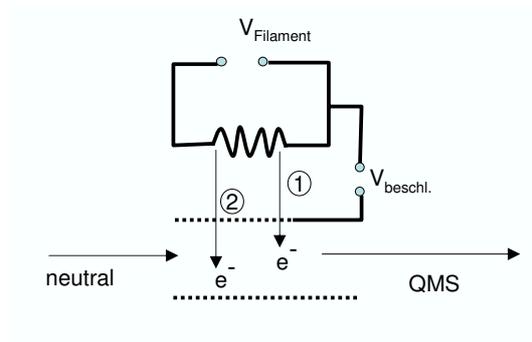


Abbildung 2.5: Schema einer Crossbeam-Quelle

nisationspotential), die, abhängig von der Spezies, bei etwa 8 eV bis 25 eV liegt. Der Querschnitt steigt dann bis auf ein Maximum, dass etwa bei 70 eV (Standardwert) liegt und fällt für hohe Energien wieder ab. Arbeitet man mit Elektronenenergien nahe am Ionisationspotential, kann man reaktive Radikarteilchen detektieren (siehe Schwellwert-Spektroskopie).

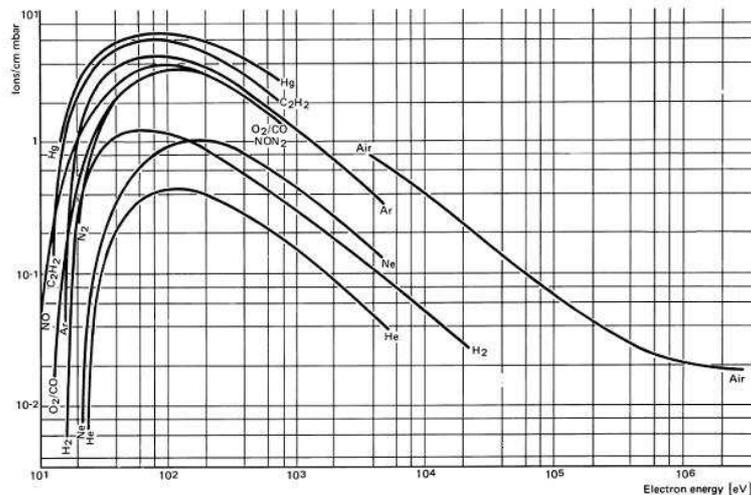
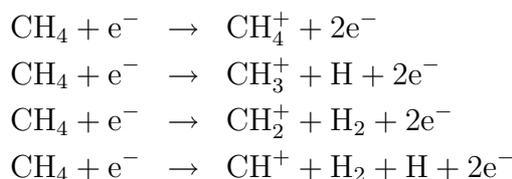


Abbildung 2.6: Ionisations-Wirkungsquerschnitt verschiedener Spezies

Durch Verwendung von Elektronenenergien größer als 20 eV kommt es aber zur Fragmentierung der Moleküle. Dadurch bekommt man im Massenspektrum auch Peaks bei den Massen der Bruchstück-Ionen.

Fragmentierung, Mehrfachionisierung, Isotope

Die Elektronen-Energie in einem Ionisator ist in der Regel 70 eV . Bei dieser Energie durchlaufen die Ionisations-Wirkungsquerschnitte für die meisten Verbindungen ihr Maximum (s.o.). Sie ist aber größer als die Bindungsenergie der Moleküle. D.h. es wird im Ionisator nicht nur das primäre Mutter-Ion durch Stoßionisation gebildet, sondern abhängig von der Elektronenenergie, eine ganze Reihe von Bruchstück-Ionen (Dissoziation) mit unterschiedlicher Häufigkeit ein sog. Fragmentierungsmuster (Cracking Pattern) entsteht. Diese Fragmentierungsmuster überlappen sich im Massenspektrum. Um aus diesen Daten wieder die Dichten der ursprünglichen Neutralteilchen zu extrahieren, müssen die Spektren wieder in die Einzelbeiträge zerlegt werden. Dies sei am Beispiel eines Methanmoleküls illustriert. Durch Ionisation und Dissoziation im Ionisator entstehen folgende Ionen:



Dazu kommen noch andere Effekte, die im Massenspektrum weitere Peaks erzeugen. Jedes Atom hat Isotope. Da sie sich in ihrer Atommasse unterscheiden werden sie auch bei unterschiedlichen Masse/Ladungs-Verhältnissen registriert. So erzeugt z.B ein Ar-Atom bei einer Elektronenenergie von 70 eV ein Signal bei $M/Z=20,36,38$ und 40. Die Peaks bei 36, 38 und 40 repräsentieren die unterschiedlichen Argon-Isotope Ar^{36+} , Ar^{38+} und Ar^{40+} . Der Peak an der Stelle 20 wird durch Mehrfachionisation des Ar-Atoms hervorgerufen (Ar^{40++}). Hier ergibt sich gerade ein Masse/Ladungsverhältnis von $40/2=20$. Mehrfach ionisiertes Ar^{36} und Ar^{38} wird in der Regel wegen zu kleiner Intensitäten nicht registriert.

Jede Spezies hat ein charakteristisches Fragmentierungsmuster, das mit einem gegebenen Aufbau gemessen werden kann. Es ist aber nötig, das MS mit einem Satz bekannter Spezies mit bekannter Dichte zu kalibrieren. Dadurch kann man erst akurate Daten einer unbekanntem Gasmischung erhalten.

2.2.3 Massenfiter

Der Massenfiter eines Quadrupol-Massenspektrometers besteht aus einem Stabsystem aus 4 zylindrischen, parallelen Stäben², wobei die ge-

²Die absolute Oberflächengenauigkeit der Stäbe ist fertigungs-technisch festgelegt (typisch μm). Der absolute Durchmesser der Stäbe (mehrere mm) bestimmt damit, bis zu

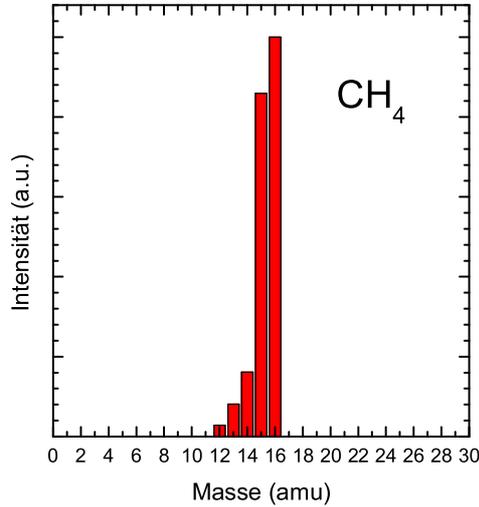


Abbildung 2.7: Fragmentierung eines Methanmoleküls im Ionisator des Massenspektrometers.

genüberliegenden Stäbe gleich beschaltet sind, wie in Abb. 2.8 gezeigt ist. Das axiale Quadrupolfeld hat die Form:

$$\Phi(x, z) = \frac{\Phi_0}{2r_0^2} (x^2 - z^2) \quad (2.2)$$

An dieses Stabsystem wird ein elektrisches Wechselfeld Φ_0 angelegt, das durch einen Gleichspannungsanteil U und einen Wechselspannungsanteil V charakterisiert ist.

$$\Phi_0 = U + V \cos \omega t \quad (2.3)$$

Die Bewegungsgleichungen eines geladenen Teilchens der Ladung q und Masse m , das sich durch diesen Filter in axialer Richtung bewegt, ist gegeben als:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{q}{mr_0^2} (U + V \cos \omega t)x = 0 \quad (2.4)$$

welcher Genauigkeit das elektrischen Feld auf der Achse realisiert werden kann.

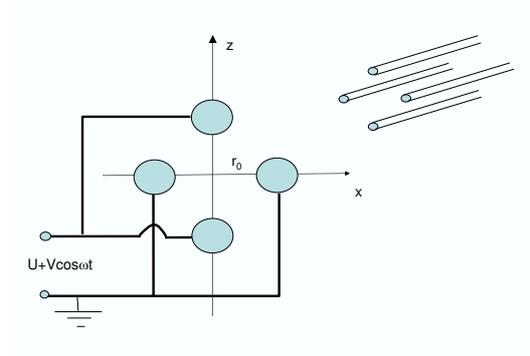


Abbildung 2.8: Quadrupol-Massenspektrometer

$$\frac{d^2 z}{dt^2} - \frac{q}{mr_0^2}(U + V \cos \omega t)x = 0 \quad (2.5)$$

Diese Bewegungsgleichung läßt sich kompakter formulieren, nachdem man folgende neue Größen eingeführt hat:

$$a = \frac{4qU}{mr_0^2\omega^2} \quad (2.6)$$

$$b = \frac{2qV}{mr_0^2\omega^2} \quad (2.7)$$

$$\tau = \frac{1}{2}\omega t \quad (2.8)$$

Damit erhält man die sog. **Mathieu'sche Differentialgleichungen**:

$$\frac{d^2 x}{d\tau^2} + (a + 2b \cos 2\tau)x = 0 \quad (2.9)$$

$$\frac{d^2 z}{d\tau^2} - (a + 2b \cos 2\tau)z = 0 \quad (2.10)$$

Diese Gleichungen haben stabile Lösungen für die Trajektorie eines Teilchens im Stabsystem in Abhängigkeit von der Wahl der Parameter a und b . Dies ist in Abb. 2.9 verdeutlicht.

Wird das Verhältnis aus Gleich- und Wechselspannungsanteil konstant gehalten, bekommt man eine Gerade in dem Stabilitätsdiagramm. Die absolute Wahl, z. B. der Gleichspannung bei konstantem Verhältnis $\frac{a}{b}$ bestimmt die Masse des Ions, das den Filter passieren kann:

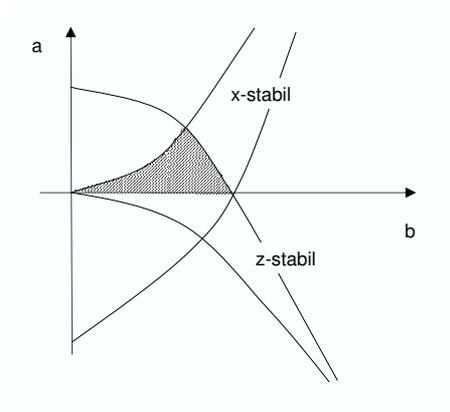


Abbildung 2.9: Stabilitätsdiagramm für die Trajektorie in einem Quadrupol-Massenspektrometer.

$$\frac{a}{b} = \frac{2U}{V} = \text{const.} \quad (2.11)$$

$$m = 4q \frac{U}{ar_0^2 \omega^2} \quad (2.12)$$

D. h. auf dieser Geraden liegen die Arbeitspunkte für bestimmte Massen. Liegt einer dieser Punkte in dem Stabilitätsbereich (Abb. 2.10) kann die dazu gehörende Masse den Filter passieren, alle anderen Massen haben instabile Bahnen und werden separiert.

Will man die Massenaufösung erhöhen, kann man das Verhältnis aus Gleich- und Wechselspannungsanteil verändern und schränkt somit die Zahl der zulässigen Trajektorien ein, wie es in Abb. 2.10 gezeigt ist.

Ein Massenscan wird realisiert, in dem man bei konstantem Verhältnis von U und V die Amplituden beginnend von kleinen Werten von U und V erhöht. Damit wandern die Arbeitspunkte (entspricht den Massen) sukzessiv durch den Stabilitätsbereich.

Die Geschwindigkeit mit der Ionen durch diesen Quadrupolfilter einer Länge L laufen, bestimmt die Massentrennung, die man erreichen kann. Die instabilen Bahnen zeichnen sich dadurch aus, dass die Amplituden der Oszillationsbewegung in dem Quadrupolfeld exponentiell ansteigen. Bei kleiner Abweichung der Masse von der Sollmasse für die die Transmissionsbedingung erfüllt ist, erfolgt der exponentielle Anstieg der Amplitude nur langsam. D.h. die Massenaufösung wird besser wenn das Stabsystem länger gemacht wird. Falls die Geschwindigkeit der Ionen groß ist, hat die Trajektorie bei gegebener

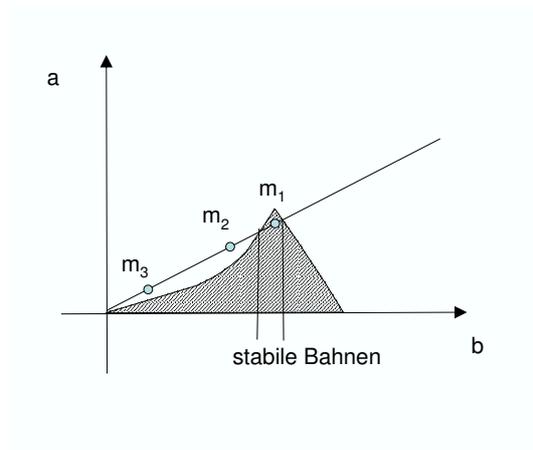


Abbildung 2.10: Gebiet der zulässigen Trajektorien bei gegebenem Verhältnis zwischen Gleich- und Wechsellspannungsamplitude, $m_3 > m_2 > m_1$.

Länge nicht die Möglichkeit viele rf-Zyklen des Quadrupolfeldes zu durchlaufen und der exponentielle Anstieg der Amplitude kann nicht ausreichen, um das Ion dauerhaft abzulenken. Demnach ist für die Massenauflösung, die *Verweilzeit* des Ions im Quadrupolfilter ausschlaggebend. Wird demnach die Geschwindigkeit der Ionen zu klein, werden sie anfällig für Abweichungen von dem idealen Quadrupolfeld und verlieren den Einschluss, bzw. lassen sich durch die Optiken nicht mehr gut kontrollieren. Es muß deshalb ein Kompromiss gefunden werden zwischen stabilen Trajektorien und erreichbarer Massenauflösung. Die Größe des Stabsystems, bestimmt im wesentlichen die erreichbare Auflösung, da es bei größeren Stäben einfacher ist die erforderliche Oberflächenrauigkeit im Bereich μm zu realisieren, die notwendig ist um ein auf der Achse ideales Quadrupolfeld zu erzeugen.

2.2.4 Ionen-Nachweis

Der Nachweis der Ionen erfolgt über Sekundärelektronen-Erzeugung in einem Channeltron oder in einem Secondary Electron Multiplier (Abb. 2.11). Ihre Effizienz hängt von der Geschwindigkeit der Ionen ab, und demnach wird bei höheren Massen bei gleicher Energie, der Nachweis immer unempfindlicher. Dies muß erst durch Kalibrierung bestimmt werden. Verwendet man einen Faraday-Detektor (Abb. 2.12), so ist dieser gegenüber der Geschwindigkeit der Ionen unempfindlich. Allerdings ist die Sensitivität des Faraday-Detektors sehr viel geringer als die eines SEM. Zudem ist der Faraday-Detektor langsamer als ein SEM. Schließlich hängt es von der Bauform die-

ses Faraday-Cups ab, ob die ioneninduzierten Sekundärelektronen innerhalb dieses Faradaydetektors gefangen bleiben. Manchmal wird vom jeweiligen Hersteller nur ein einfaches Blech im Strahlengang als Faraday-Detektor bezeichnet, obwohl dort der Einfang der Sekundärelektronen *nicht* gewährleistet ist.

Die Performance eines SEM kann stark variieren mit der Belegung der jeweiligen Oberflächen, dass diese Belegung die Austrittsarbeit ändert und damit die Effizienz für die Produktion von Sekundärelektronen. Deshalb ist es notwendig das SEM Signal *täglich* mit dem Signal des Faraday-Detektors oder eines anderen Standards sehr häufig zu kalibrieren.

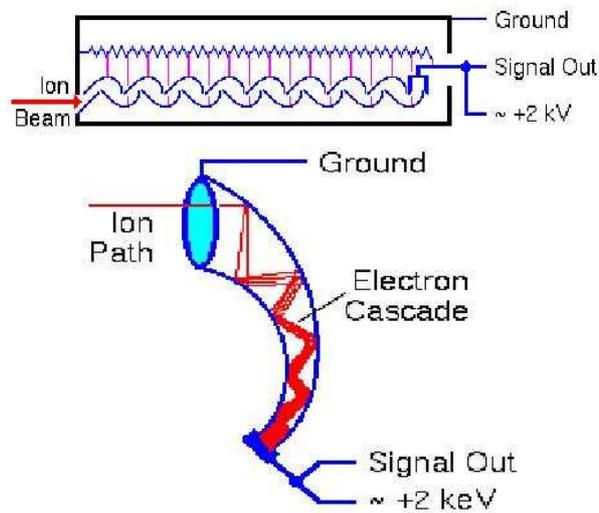


Abbildung 2.11: Schema eines SEM (oben) und Channeltron (unten)

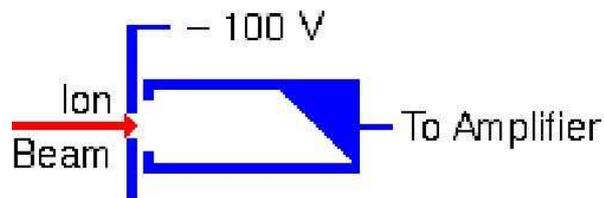
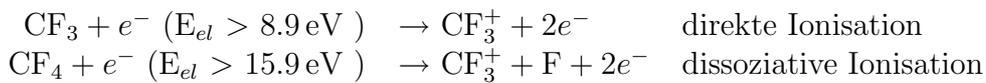


Abbildung 2.12: Schema eines Faradaydetektors.

2.2.5 Ionisations-Schwellen-Massenspektrometrie

Die Energie im Ionisator ist zumeist 70 eV. Um die Fragmentierung zu reduzieren wird bei der Ionisations-Schwellen-Massenspektrometrie (auch **T**reshold **I**onisation **M**ass **S**pectrometry genannt) die Energie der Elektronen im Ionisator reduziert. Der Nachteil ist allerdings, daß das Signal um Größenordnungen kleiner ist. Mit dieser Methode ist es möglich, den Beitrag von Radikalen in einem Teilchenstrom von dem der neutralen Muttermoleküle zu unterscheiden. Man nutzt den Umstand aus, daß z. B. folgende Reaktionen eine unterschiedliche Schwellenenergie haben:



Die Schwellenenergie der ersten Reaktion liegt bei 8.9 eV (reine Ionisation) während die der zweiten Reaktion bei 15.9 eV liegt, da zusätzlich zur Ionisation noch ein C-F Bindungsbruch stattfindet. D.h. stellt man die Elektronenenergie auf einen Wert zwischen 9 und 15 eV so erhält man auf dem Massenkanal 15 amu nur Beiträge von CF_3 Radikalen. In Abb. 2.13 ist ein TIMS-Messung von CF_4 mit und ohne Plasma abgebildet. Das TIMS-Verfahren kann auch verwendet werden um Ionisations- und Dissoziationsenergien von verschiedenen Stoffen zu finden.

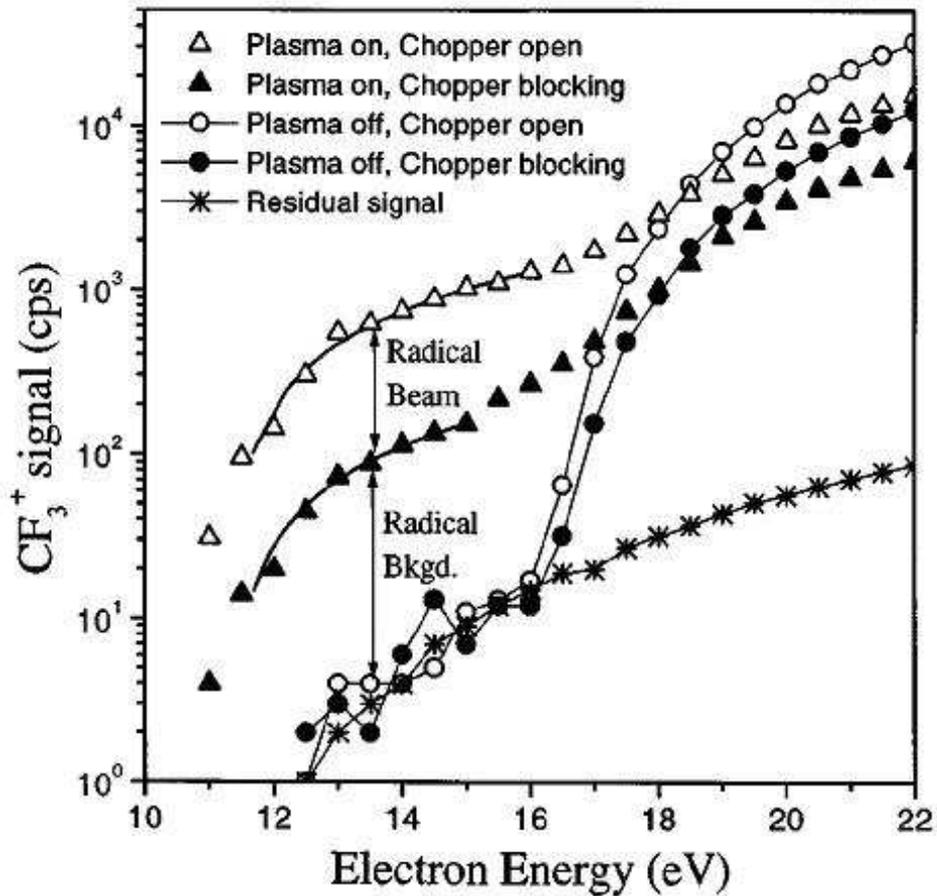


Abbildung 2.13: Beispiel einer CF_3 -Radikalenmessung in einem CF_4 -Plasma (aus [3] entnommen). Der Ausschlag bei Elektronenenergien unterhalb von 15.9eV entsteht durch direkte Ionisation von CF_3 -Radikalen. Ausschläge bei Energien größer 15.9eV kommen durch direkte Ionisation von CF_3 sowie durch Dissoziation von CF_4 -Molekülen zustande. Die Abnahme des Signals bei eingeschaltetem Plasma läßt sich durch die Umwandlung von CF_4 in andere Moleküle erklären (Verbrauch). Der Chopper ermöglicht es Beiträge des Hintergrundgases zu messen.

Kapitel 3

Versuchsaufbau

3.1 ICP-Aufbau

Der Versuch wird an einem ICP-Reaktor (s. Abb. 2.3) durchgeführt, an dem auch aktuelle Forschungsarbeiten stattfinden. Das Plasma wird in einer Niederdruck-Edelstahlkammer erzeugt. Eine Vorvakuumspumpe, Turbomolekularpumpe und ein Butterfly-Ventil erhalten das Vakuum aufrecht. Ein Probenhalter im Reaktor kann zur Plasmabehandlung von Wafern oder anderen Objekten benutzt werden. In der Kammer befindet sich die planare Spule, isoliert vom Plasmavolumen unter einem Quarzhut. Sie wird mit einem HF-Generator gespeist. Zwischen Generator und Antenne ist ein Matchingnetzwerk installiert, mit dem die HF-Leistung optimal (reflektionsfrei) in das Plasma eingekoppelt wird. Gasströme in die Kammer werden durch Massflow-Controller geregelt. Die zwei Druckstufen des Massenspektrometers befinden sich seitlich vom Plasmavolumen. Der Teilchenstrahl wird durch eine Extraktionsöffnung an der MS-Druckstufe zum Massenspektrometer geleitet. Alle relevanten Funktionen des Reaktors und des Massenspektrometers werden über zwei Programme vom PC aus gesteuert.

Kapitel 4

Aufgaben

- **Modensprung in einer Argon Entladung**
Leistungsscan einer Argon-Entladung und Beobachtung der Hysterese
- **Bestimmung der Fragmentierungsmuster**
Kalibrieren des QMS mit einigen Gasen in der Kammer
- **Gasmischungen**
Bestimmen der Zusammensetzung einer unbekanntes Gasmischung aus Kohlenwasserstoffen
- **Messung der Plasmazusammensetzung in Abhängigkeit von der Plasmaleistung**
Messung des Massenspektrums einer Methanentladung und einer Argon/Sauerstoff-Entladung.
- **Ionisations-Schwellen-Spektroskopie**
Schwellenspektroskopie von CH_3 in einer Methanentladung (Nachweis von Radikalen).

Literaturverzeichnis

- [1] A. v. Keudell
Skript zur Vorlesung: Einführung in die Plasmaphysik (2005)
<http://www.ruhr-uni-bochum.de/reaktiveplasmen/german/lehre/vorlesungen/einfuehrungplasma/skriptPP.pdf>
- [2] A. v. Keudell
Skript zur Vorlesung: Plasma-Oberflächen-Wechselwirkung (2005)
<http://www.ruhr-uni-bochum.de/reaktiveplasmen/german/lehre/vorlesungen/ofprozesse/skriptPWW.pdf>
- [3] H. Singh, J. W. Coburn, D. B. Graves
Mass spectrometric detection of reactive neutral species: Beam-to-background ratio
J. Vac. Sci. Technol. A **17** 2447 (1999)

Internetressourcen

www.cea.com/cai/simsinst/caisinst.htm
www.chem.arizona.edu/massspec/intro_html/intro.html
<http://elchem.kaist.ac.kr/vt/chem-ed/ms/ms-intro.htm>