
Partialdruckmessung

Karl Jousten und Robert Ellefson

Zusammenfassung

Bei der Partialdruckmessung interessiert man sich für bestimmte Gasarten im Vakuum, entweder, weil diese Gasarten einen Prozess stören oder ermöglichen und gesteuert werden müssen. Im Gegensatz zu Totaldruckmessgeräten muss also bei Partialdruckmessgeräten die Gasart identifiziert werden. Dies geschieht in der Regel mit Massenspektrometern, hier vor allem mit Quadrupolmassenspektrometern, jedoch werden vermehrt auch optische Methoden eingesetzt. Beide Methoden werden erläutert, besonders ausführlich die sehr verbreiteten Quadrupolmassenspektrometer.

Schlüsselwörter

Quadrupolmassenspektrometer • Magnetische Sektorfeld-Massenspektrometer • Absorptionsspektroskopie • Ionenquelle • Heizfaden

Inhalt

1	Einleitung	2
2	Partialdruckmessgeräte (Massenspektrometer)	2
2.1	Ionenquellen	8
2.2	Heizfaden-Materialien	12
2.3	Ionenquellenbedingte Artefakte im Massenspektrum	14
2.4	Massen-Analysatoren	15
2.5	Ionenfallen-Massenspektrometer	26
2.6	Ionendetektoren	28
2.7	Steuersoftware für Massenspektrometer	33

K. Jousten (✉)

Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB), Berlin, Deutschland

E-Mail: karl.jousten@ptb.de

R. Ellefson

REVAC Consulting, Dayton, USA

E-Mail: robert.ellefson@sbcglobal.net

2.8 Weitere Einsatzmöglichkeiten von Massenspektrometern	35
3 Partialdruckmessung mit optischen Methoden	36
Literatur	38

1 Einleitung

Zusätzlich zur Kenntnis des Totaldruckes ist es oft wichtig, die Verteilung des Totaldruckes auf die Partialdrücke der verschiedenen Gaskomponenten in einem Vakuumsystem zu kennen. Die Komponenten und ihre Partialdrücke sind hilfreich bei der Bestimmung des Pumpstatus eines Vakuumsystems oder bei der Kontrolle eines bestimmten Vakuumprozesses. Die Messung der Partialdrücke der Restgase im Vakuum erfolgt hauptsächlich mit kleinen Massenspektrometern, die üblicherweise als Restgas-Analysatoren (RGA) bezeichnet werden. Diese Bezeichnung röhrt von ihrer ursprünglichen Verwendung, der Untersuchung des Restgases, meist um das Vakuum weiter zu verbessern. Heute werden die Massenspektrometer jedoch oft zur Steuerung von Vakuumprozessen eingesetzt, so dass von der Bezeichnung Restgas-Analysator abgesehen werden sollte. In jüngster Zeit wurden aber auch optische Absorptions-Techniken für die Bestimmung von Partialdrücken im Vakuum genutzt (Abschn. 3).

Lecksucher detektieren Gase, die als Prüfgase eingesetzt werden. Lecksucher werden im Kap. ► „[Leckdetektoren](#)“ beschrieben.

2 Partialdruckmessgeräte (Massenspektrometer)

Ein Massenspektrometer zur Bestimmung der Restgase in einem Vakuumsystem besteht aus fünf Hauptkomponenten: Einer Ionenquelle, einem Massen-Analysator, einem Ionendetektor zur Messung der Ionenströme der massengetrennten Ionen, Steuer- und Datenerfassungs-Elektronik und einem Computer mit Software als Bedieneinheit (siehe Abb. 1).

Die Ionisation in der Ionenquelle erfolgt ähnlich wie bei Totaldruckmessröhren mittels Elektronenstoß-Ionisation. Die im Ionisationsraum gebildeten Ionen werden mittels Elektroden, die auf einem bestimmten Potenzial liegen, aus dem Ionisationsraum extrahiert. Diese Elektroden besitzen Schlitze oder Blenden, um den Ionenstrahl in den Massen-Analysator zu führen und zu fokussieren.

Der Massenanalysator wird auf das gewünschte Masse-zu-Ladungsverhältnis (m/e) eingestellt und der Detektor misst den durchgelassenen Ionenstrom, der zu diesem so definierten m/e -Verhältnis gehört. Das Überstreichen eines Bereiches von m/e -Werten und die Aufnahme der Ionenströme in Abhängigkeit von der Masse erzeugt ein sogenanntes Massenspektrum, wie es in Abb. 2 dargestellt ist. Die Ionen in einem solchen Spektrum resultieren aus der Ionisation der verschiedenen Gasarten durch Elektronenstoß-Ionisation und stellen die Aufteilung des Totalionentromes in

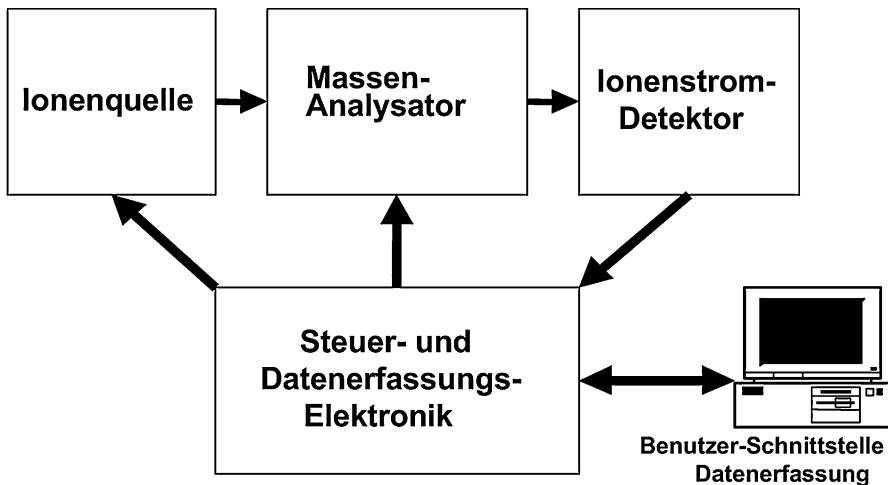


Abb. 1 Komponenten eines Massenspektrometers für Partialdruck-Analyse

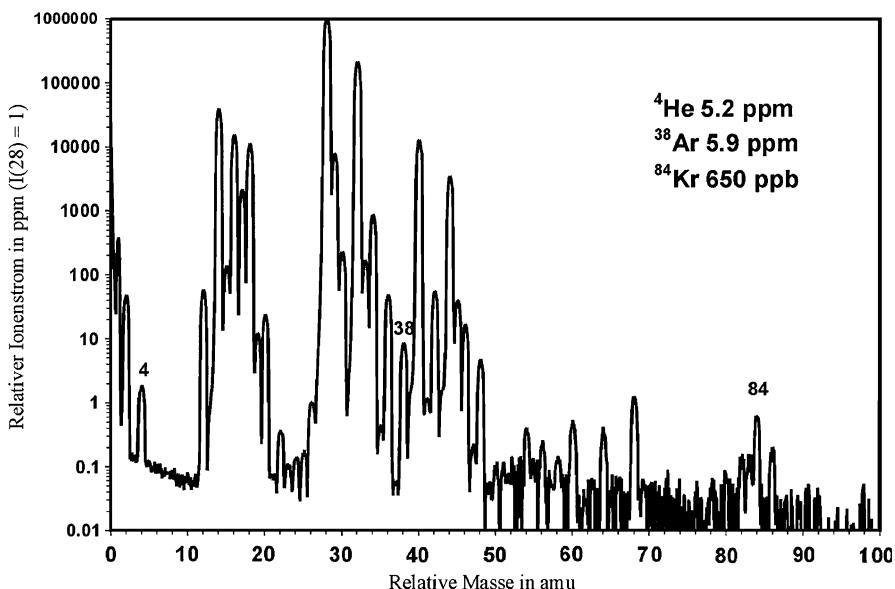


Abb. 2 Quadrupol-Massenspektrometer Spektrum von Luft (geschlossene Ionenquelle, 40 eV Elektronenenergie, Elektronenmultiplier, 1 s Signal-Integration). Mit Genehmigung der INFICON AG

der Ionenquelle in seine einzelnen Bestandteile dar. Jede Gasart erhält durch den Ionisationsprozess eine charakteristische Bruchstückverteilung auf verschiedene m/e . Es können drei verschiedene Arten von Ionen gebildet werden:

1. Mutter-Ionen, durch die Entfernung eines einzigen Elektrons vom Molekül bzw. Atom
2. Bruchstück-Ionen, durch das Auseinanderbrechen von Molekülbindungen beim Ionisationsprozess
3. mehrfach geladene Ionen durch die Entfernung von mehreren Elektronen vom Molekül bzw. Atom

Das Massenspektrum setzt sich aus all diesen verschiedenen Komponenten zusammen. Die relative Häufigkeit von Ionen im Massenspektrum steht in direktem Zusammenhang mit den Partialdrücken der Mutter-Moleküle bzw. Mutter-Atome des Restgases im Vakuumsystem. Somit kann aus einem Massenspektrum auf die Gaszusammensetzung geschlossen werden.

Der Partialdruck p_i einer Gasart i verhält sich zu seinem zugehörigen Ionenstrom, I_i , wie

$$p_i = I_i / K_i \quad (1)$$

wobei K_i die mittels einer Kalibrierprozedur bestimmte Partialdruck-Empfindlichkeit für die spezifische Gaskomponente ist. Leider ist bei vielen Typen von Massenspektrometern K_i abhängig vom Totaldruck und der Anwesenheit anderer Gase, was die Messaufgabe wesentlich kompliziert.

Bruchstückverteilungen von Ionen sind in Referenz-Bibliotheken abgelegt und mit einiger Erfahrung sind sie auch direkt erkennbar. Dies ermöglicht dem Benutzer eines Massenspektrometers die qualitative Bestimmung der vorhandenen Gasarten. Als Beispiel ist in Abb. 2 ein Spektrum von Luft angegeben, das neben den Hauptkomponenten auch die Spurengase Helium und Krypton zeigt. Methoden zur Auswertung von Massenspektren und zur Kontrolle ausgewählter Ionen in Abhängigkeit von der Zeit werden später im Abschn. 2.7 behandelt.

Partialdrucksensoren werden mittels einer Anzahl grundlegender Begriffe charakterisiert [1, 2]:

- Ionenstrom-Linienbreite Δm oder Auflösungsvermögen $A = m/\Delta m$, auch Massenauflösung
- Empfindlichkeit K_i , für ein Referenzgas (z. B. Ar oder N₂)
- maximaler Betriebsdruck p_{\max}
- kleinster nachweisbarer Partialdruck $p_{\min} = \text{Ionenstromrauschen}/\text{Empfindlichkeit}$
- Beitrag zur Nachbarmasse AS bei einer bestimmten Masse
- überstreichbarer Massenbereich (z. B. 2 amu–80 amu; 0 amu–200 amu)

Der Signalverlauf einer Masse im Massenspektrum (üblicherweise als „Peak“ bezeichnet) ergibt sich aus den Eintrittsbedingungen der Ionen in den Massen-Analysator sowie dessen Ionentransmissions-Eigenschaften und wird über die Peak-Breite in Masseneinheiten (amu) definiert. Die Peak-Breite Δm wird üblicherweise definiert über die Breite des Peaks bei 10 % seiner Peakhöhe, seltener wird die Breite

bei 50 % der Peak-Höhe benutzt. Die Peak-Breite Δm_{10} sollte <1 amu sein, um den Ionenstrom-Beitrag benachbarter Massenzahlen zueinander zu vermeiden und somit die Ionenströme ohne gegenseitige Beeinflussung messen zu können. Ein Maß für den Beitrag eines Peak-Auslängers zu seinem nächsten Nachbar-Peak ist die „Beteiligung zur Nachbarmasse“ AS , die üblicherweise in ppm (parts per million) angegeben wird:

$$AS = I_{m+1}/I_m \quad (2)$$

wobei I_{m+1} derjenige Ionenstrom auf der Masse $m+1$ ist, der durch den Ionenstrahl auf der Masse m hervorgerufen wird. Als Beispiel zeigt Abb. 2 den Ausläufer des Peaks auf der Masse 40 amu, der einen Beitrag von ~ 2 ppm zum Peak auf der Masse 41 amu bringt. Somit resultiert bei einer Peakbreite von 0,90 amu ein Beitrag zur Nachbarmasse I_{41}/I_{40} von 2 ppm. Auf gleiche Art und Weise beträgt die Beteiligung zur Nachbarmasse bei 39 amu I_{39}/I_{40} ebenfalls ~ 2 ppm. Für diese Messung eignet sich Argon vorzüglich, weil bei den meisten anderen Gasen direkt benachbarte Peaks vorhanden sind.

Die Empfindlichkeit K_i für eine bestimmte Gasart wird dadurch bestimmt, dass das Verhältnis zwischen dem Ionenstrom für das Referenz-Ion und dem bekannten Partialdruck des Referenzgases berechnet wird:

$$K_i = I_i/p_i \quad (3)$$

Definierte Drücke einer Gasart werden dadurch erzeugt, dass das Gas in ein Vakuumsystem eingelassen wird und die Änderung des Totaldruckes bestimmt wird. Falls eine Totaldruck-Messröhre mit gasartabhängiger Empfindlichkeit benutzt wird, muss der für die Gasart definierte Korrekturfaktor benutzt werden (Tab. 3 ► Abschn. 6 in Kap. „Ionisationsvakuummeter“). Die Ionisation in der Ionenquelle eines RGA verläuft zwar ähnlich wie in einer Totaldruckmessröhre, die Korrekturfaktoren unterscheiden sich aber, weil RGAs typischerweise bei einer Elektronen-Energie von 70 eV und Totaldruck-Messröhren bei 150 eV betrieben werden. Üblicherweise wird die Empfindlichkeit für ein Gas (z. B. N₂ oder Ar) bestimmt, um die Grundempfindlichkeit des RGAs zu charakterisieren. Die gasart-spezifische Empfindlichkeit wird sodann über Tabellenwerte mit relativen Ionisationswahrscheinlichkeiten abgeschätzt:

$$K_i = K_{N_2} \cdot K_{\text{relativ}} \quad (4)$$

Typische relative Ionisationswahrscheinlichkeiten für häufig vorkommende Substanzen sind in Tab. 1 angegeben. Die angegebenen Werte berechnen sich aus dem Produkt gebildet aus der Häufigkeit des Bruchstückes der Substanz [3] und der relativen Empfindlichkeit für Ionisationsmessröhren [4] (siehe Tab. 3 ► Abschn. 6 in Kap. „Ionisationsvakuummeter“).

Der maximale Betriebsdruck p_{\max} ist derjenige Druck, bei dem die Empfindlichkeit um 20 % unter die Empfindlichkeit bei niedrigem Druck abgefallen ist. Dieser

Tab. 1 Zusammenstellung häufig vorkommender Ionen und ihrer relativen Ionisationswahrscheinlichkeiten bei 70 eV. Die Empfindlichkeit für eine Spezies $K_i = K_{N_2} \cdot K_{\text{relativ}}$ berechnet sich aus dem Produkt der Bruchstückhäufigkeit des Hauptrions und der relativen Ionisationswahrscheinlichkeit der Substanz

Substanz	Chemische Formel	Haupt-Ion	K_{relativ}	Substanz	Chemische Formel	Haupt-Ion	K_{relativ}
Azeton	(CH ₃) ₂ CO	43	2,09	Krypton	Kr	84	0,97
Luft		28	0,71	Methan	CH ₄	15	0,64
Ammoniak	NH ₃	17	0,69	Methanol	CH ₃ OH	31	0,77
Argon	Ar	40	1,06	Neon	Ne	20	0,21
Benzol	C ₆ H ₆	78	3,13	Stickstoff	N ₂	28	1,00
Brom	Br ₂	81 or 79	2,53	Stickoxid	NO	30	1,09
Kohlendioxid	CO ₂	44	1,19	Lachgas	N ₂ O	44	1,10
Kohlenstoff-Disulfid	CS ₂	76	2,67	Sauerstoff	O ₂	32	0,91
Kohlenmonoxid	CO	28	0,96	Phosphin	PH ₃	35	1,44
Kohlenstoff-tetrafluorid	CF ₄	69	1,19	Propan	C ₃ H ₈	29	1,16
Dichlor-difluormethan	CCl ₂ F ₂	85	1,68	Silan	SiH ₄	28	1,13
Ethan	C ₂ H ₆	27	1,16	Silizium-tetrachlorid	SiF ₄	85	1,1
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	31	1,76	Silizium-oxifluorid	SiOF	63	1,1
Helium	He	4	0,14	Schwefeldioxid	SO ₂	64	1,26
Wasserstoff-Chlorid	HCl	36	1,07	Schwefel-hexafluorid	SF ₆		1,64
Wasserstoff-fluorid	HF	20	1	Wasser	H ₂ O	18	0,75
Stickstoff-trifluorid	NF ₃	52	0,83	Xenon	Xe	134	0,78
Schwefel-wasserstoff	H ₂ S	34	1,47				

Verlust des linearen Ansprechens (konstante Empfindlichkeit) ist hauptsächlich auf Raumladungseffekte zurückzuführen. Diese reduzieren die Ionen-Transmission von der Ionenquelle durch den Massenfilter.

Das Rauschen des Strom-Messsystems sowie die Empfindlichkeit des Massenspektrometers in A/Pa begrenzen letztendlich den Partialdruck-Nachweis jeglicher Ionen Art bei sehr niedrigem Druck. Ein Maß für die Nachweigrenze bei niedrigem Druck ist der kleinste nachweisbare Partialdruck oder „minimum detectable partial pressure“ (MDPP). Dieser ist folgendermaßen definiert:

$$\text{MDPP} = \text{Rauschen} (1\sigma) / (K^* G) \quad (5)$$

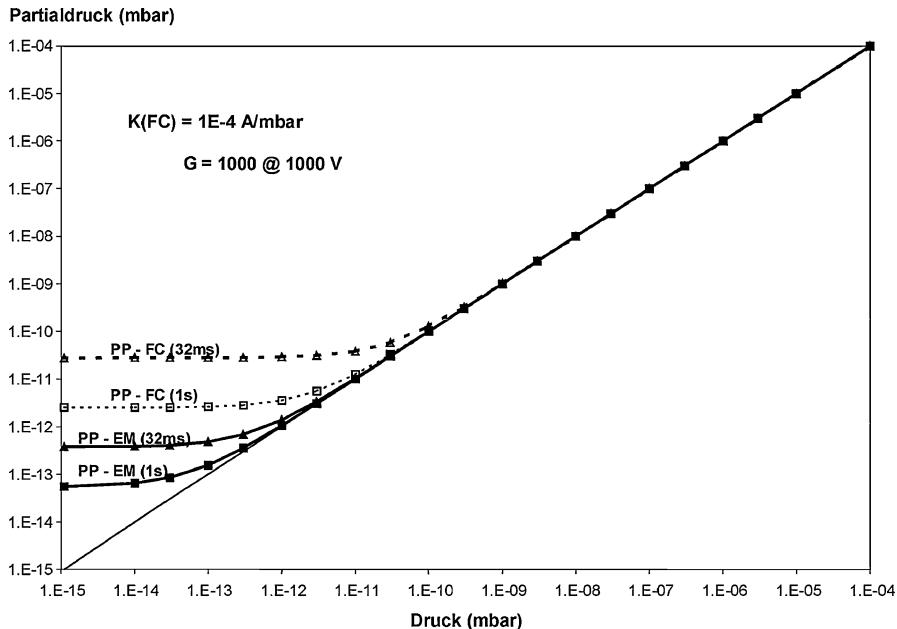


Abb. 3 Kleinster nachweisbarer Partialdruck MDPP in Abhängigkeit von der Integrationszeit (32 ms bzw. 1 s) des Ionenstrom-Signals für Faraday-Detektor (FC) und SEV (EM). MDPP wird hauptsächlich durch den Rauschpegel des Verstärkers bestimmt

Dabei ist G die Verstärkung des Sekundär-Elektronen-Vervielfachers (sofern vorhanden). G wird gleich 1 gesetzt, falls ein Faraday-Detektor benutzt wird.

Der Rauschpegel oder das Rauschen (1σ) ist abhängig von der Integrationszeit, die für die Strommessung benutzt wird. Deshalb ist es wichtig, die Messzeit bzw. die Verweilzeit anzugeben, die für die Strommessung eingesetzt wurde. Meist liegt die längste in der Praxis realisierbare Verweilzeit für die Messung des Ionenstroms bei 1 s. Häufig werden aber kürzere Verweilzeiten benutzt, so dass der Rauschpegel und somit auch der MDPP anwächst.

Abb. 3 zeigt den Einfluss gemessener Rauschpegel bei zwei verschiedenen Verweilzeiten (32 ms und 1 s) für Messungen mit einem Faraday und einem Sekundär-Elektronen-Vervielfacher. Es ist deutlich zu sehen, dass der MDPP durch kürzere Verweilzeiten und somit höhere Messfrequenz angehoben wird. Der Benutzer muss somit einen Kompromiss zwischen Nachweigrenze und Messfrequenz finden, falls er kleinere Änderungen der Gaszusammensetzung nachweisen möchte. Typische Verstärkungen von Sekundär-Elektronen-Vervielfächern liegen zwischen 10^2 und 10^6 , wodurch sich prinzipiell eine dramatische Erniedrigung des MDPP ergeben sollte. Allerdings nimmt aber auch der in die Berechnung des MDPP eingehende Rauschpegel (1σ) mit der Verstärkung zu, so dass beim Einsatz eines SEV das Signal-zu-Rausch Verhältnis typischerweise um einen Faktor von rund 100 gegenüber Messungen mit einem Faraday-Detektor verbessert wird. Zur

Verringerung des MDPP kann auch die Empfindlichkeit K gesteigert werden. Dies kann durch Erhöhung des Elektronen-Emissionsstroms erreicht werden, allerdings wird hierdurch meist die Linearität bei hohem Druck durch Raumladungseffekte in der Ionenquelle verschlechtert. Falls ein möglichst geringer MDPP erreicht werden muss, ist diese Empfindlichkeitssteigerung durch Erhöhung des Elektronen-Emissionsstroms in Verbindung mit einer moderaten Verstärkung des SEV (~ 1000) sinnvoll.

2.1 Ionenquellen

Elektronenstoß-Ionenquellen haben sich aus frühen Beispielen von Dempster [5], Bleakney [6], Nier [7, 8] und Ingraham & Hayden [9] für magnetische Massenspektrometer entwickelt. Beschreibungen dieser ursprünglichen Ionenquellen sind bei Duckworth et al. [10] gegeben. Austin, Holmes und Leck [11] zeigen basierend auf einer Arbeit von Brubaker [12] Adaptionen dieser Ionenquelle für die Kombination mit Quadrupol-Massenspektrometern. Der heutzutage hauptsächlich eingesetzte Partialdruck-Analysator ist das Quadrupol-Massenspektrometer (QMS), so dass im Folgenden hauptsächlich Ionenquellen für derartige Geräte beschrieben werden. Es liegt in der Natur des Quadrupol-Massenspektrometers, dass es nur einen zylindrischen Ionenstrahl aus der Ionenquelle akzeptiert. Deshalb zeigen Ionenquellen für QMS typischerweise eine zylindrische Symmetrie. Die für die Restgasanalyse eingesetzten Ionenquellen lassen sich in drei Gruppen unterteilen: Offene Ionenquellen (open ion source OIS), geschlossene Ionenquellen (closed ion source CIS) und Molekularstrahl- oder Crossbeam-Ionenquellen (cross beam ion source CBIS).

Die offene Ionenquelle ionisiert das Restgas der Vakuumkammer, in die das RGA eingetaucht ist. Der Prozessdruck in der zu untersuchenden Kammer muss niedriger sein als der maximale Betriebsdruck des RGA (typischerweise $< 10^{-2}$ Pa), so dass das RGA mit seiner OIS direkt in das Vakuumsystem eingebaut werden kann.

Ein RGA mit einer CIS analysiert Prozessgas, das bei einem höheren Druck als dem maximalen Betriebsdruck des RGA vorliegt. Mittels Blenden oder Kapillaren wird ein kleiner Gasstrom von dem Hochdruck-Regime durch die geschlossene Ionenquelle (wo die Ionisation stattfindet) hindurch in das Niederdruck-Regime geleitet, wo sich der Massenanalysator und der Detektor befinden. Ein mit dem Analysator verbundenes, unabhängiges Pumpensystem ist notwendig, um den Gasfluss durch die CIS und den niedrigen Betriebsdruck für Analysator und Detektor aufrechtzuerhalten.

Die Crossbeam-Ionenquelle CBIS ist dadurch charakterisiert, dass ein gerichteter Gasstrahl des Prozessgases so durch das Ionisationsvolumen hindurchgeleitet wird, dass er nicht mit den Wänden des Ionisationsraumes in Berührung kommt. Hierdurch wird die Ansammlung von Prozessgas an den Wänden des Ionisationsraumes minimiert, die ansonsten zur Erhöhung des Untergrundes, oder zu Memory-Effekten durch Freisetzung von Gasen aus früheren Messungen, oder zu Oberflächenreaktionen, die zu isolierenden Schichten (z. B. SiO_2) und somit zur Beeinflussung der Ionenoptik führen können. Beispiele verschiedener Ionenquellen-Typen sind in Abb. 4 gezeigt.



Abb. 4 Kommerzielle RGA-Ionenquellen. Von *links nach rechts*: Offene Ionenquelle OIS, offene Ultra-Hochvakuum-Ionenquelle, Molekularstrahl-Ionenquelle MBIS (Cross-Beam-) und zwei Varianten geschlossener Ionenquellen CIS

2.1.1 Offene Ionenquelle OIS

Die Bezeichnung offene Ionenquelle (Open Ion Source, OIS) charakterisiert einen Ionenquellen-Typ, der sich durch einen hohen Gas-Leitwert zwischen Ionisationsraum und dem umgebenden Volumen auszeichnet. Dies führt zu einer identischen Gasdichte im Ionisationsvolumen und der es umgebenden Vakuumkammer (kein Druckgefälle). Dies ist die Grundlage für eine repräsentative Analyse der Gaszusammensetzung in der Vakuumkammer. Alle RGAs zeichnen sich durch eine offene Ionenquelle aus. Abb. 5 zeigt den Aufbau von zwei offenen Ionenquellen.

Die gezeigte UHV-Ionenquelle zeigt Ähnlichkeit mit einer Ionisations-Messröhre. Die offene Gitterstruktur gewährleistet einen hohen Leitwert zu dem Volumen, das die Ionenquelle umgibt. Die Anodenspannung liegt bei >80 V. Dies gewährleistet, dass die auf -70 V gegenüber der Anode liegende Kathode immer auf positivem Potenzial gegenüber dem Erdpotenzial liegt. Die von einem Heizfaden (Kathode) außerhalb des Anodengitters stammenden Elektronen werden somit auf das Gitter zu beschleunigt, fliegen durch dieses hindurch und bilden innerhalb des Anodenraumes (Ionisationsraum) Ionen. Diese Ionen, die im Falle einer Ionisations-Messröhre auf einem zentralen Draht gesammelt werden, werden hier durch Ionen-Fokuslinsen extrahiert und als Ionenstrahl in Richtung des Massenfilters beschleunigt.

Ein Vorteil der UHV-Ionenquelle gegenüber der Axial-Ionenquelle ist, dass bedingt durch die kleinere Oberfläche weniger Gas abgegeben wird [11, 13]. Dies reduziert den Restgasuntergrund und erlaubt somit die Bestimmung niedrigerer Partialdrücke bis in den 10^{-13} Pa Bereich (siehe Abb. 8). Die Gasabgabe kann durch die Wahl geeigneter Materialien und Vorbehandlung (z. B. Vakuumglühen) weiter reduziert werden.

Die Axial-Ionenquelle ist an beiden Enden offen und zeigt einen relativ hohen Leitwert zwischen dem Ionisationsraum und dem umgebenden Volumen. Auch hier liegt die Anode auf dem höchsten Potenzial in der Ionenquelle (120 V in Abb. 5). Der mit der negativen Seite des mit Gleichstrom betriebenen Heizfadens verbundene Wehnelt (Repeller) drückt vom Heizfaden abgegebene Elektronen in den Anodenraum. Der Heizfaden liegt auf einem Potenzial von -70 V gegenüber der Anode, so dass die Elektronen von der Anode angezogen werden. Die Elektronen fliegen somit durch den Anodenraum und bilden beim Zusammenstoß mit Gasmolekülen Ionen.

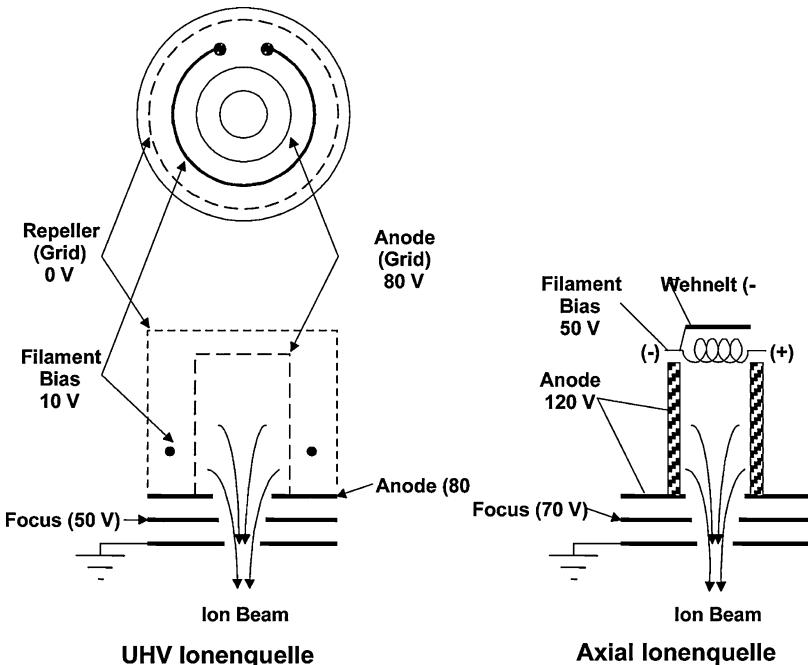


Abb. 5 Beispiele offener Ionenquellen OIS mit ihren typischen Betriebspotenzialen

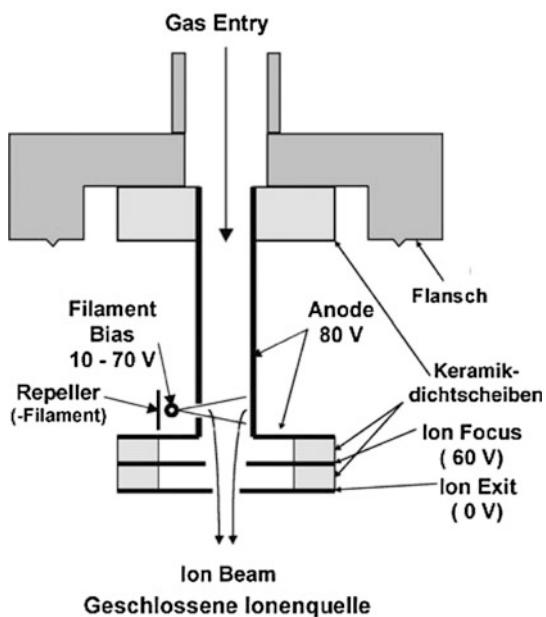
Diese werden durch die auf niedrigerem Potenzial liegenden Extraktions- und Fokuslinsen in den Massen-Analysator beschleunigt. Die durch den Anodenraum fliegenden Elektronen werden durch die Fokuslinse zurückgestoßen und treffen auf der Anode auf, wohingegen Ionen von der Fokuslinse angezogen und gebündelt werden und sodann den Ionenstrahl bilden. Eine derartige Axial-Ionenquelle hat eine hohe Effizienz zur Erzeugung von Ionen und zeigt Empfindlichkeiten bis 10^{-5} A/Pa.

2.1.2 Geschlossene Ionenquellen

Wird die Anode der UHV-Ionenquelle in Abb. 5 als ein Metall-Zylinder anstelle einer Gitterstruktur ausgebildet und zusätzlich die Öffnungen zwischen den Fokus-Linsen mit Keramik-Isolatoren verschlossen sowie an der Anodenseite ein Loch einfügt, durch das die Elektronen in das eingeschlossene Volumen eintreten können, ist aus der UHV-Ionenquelle eine gasdichte Ionenquelle geworden [14–16]. Abb. 6 zeigt eine derartige geschlossene Ionenquelle (CIS). Das zu analysierende Gas tritt durch ein Verbindungsrohr, das zur geschlossenen Anode hin abgedichtet ist, in die Ionenquelle ein und verlässt diese wieder sowohl durch die Elektronen-Eintrittsblende als auch durch die Ionen-Austrittsblende.

Der prinzipielle Vorteil der geschlossenen Ionenquelle besteht darin, dass der Druck im Ionisationsraum höher ist als im Analysator-Bereich. Das Druckverhältnis ist gegeben durch das Verhältnis des Saugvermögens am Analysator gegenüber dem Ausgangs-Leitwert der geschlossenen Ionenquelle. Dieses Verhältnis liegt üblicher-

Abb. 6 Prinzip einer geschlossenen Ionenquelle. Zu beachten sind die keramischen Gasdichtungen zwischen den Fokus-Elektroden und dem Probennahme-System, die dazu dienen, den Druck in dem Bereich des Anodenvolumens zu erhöhen, wo durch den Elektronenstrahl Ionen erzeugt werden:



weise zwischen 10 und 100, so dass in der Ionenquelle ein Druck bis zu 10^{-1} Pa resultiert, wenn der Analysator bei einem Druck von 10^{-3} Pa betrieben wird. Der hohe Druck in der Ionenquelle ermöglicht den Nachweis von Spuren-Verunreinigungen, wohingegen der niedrige Druck im Analysator den Verlust von Ionen durch Stöße mit Gasmolekülen minimiert. Falls der Gasfluss durch die CIS und den Analysator beispielsweise $0,02 \text{ Pa} \cdot \lambda/\text{s}$ beträgt, ergibt sich bei einem Austrittsleitwert der CIS von $1 \lambda/\text{s}$ ein Druck von $0,02 \text{ Pa}$ im Ionisationsraum der CIS. Durch Ausgasung oder probeninduzierte Gasabgabe gebildete Untergrund-Komponenten in der CIS stammen hauptsächlich von einer sehr kleinen Fläche innerhalb des Ionisationsraumes, in der der Elektronenstrahl auftrifft, so dass nur geringe Verunreinigungsbeiträge zum Probengas resultieren. Dieses niedrige Untergrundniveau ermöglicht den Nachweis von Spuren-Verunreinigungen im Probengas. Der Heizfaden liegt außerhalb des Ionisationsraums, so dass die Diffusion von Komponenten, die durch Oberflächenreaktionen am Heizfaden gebildet werden, rückwärts in das Ionisationsvolumen weitestgehend verhindert und der damit verbundene Beitrag zur Zusammensetzung des Probengases minimiert wird.

2.1.3 Crossbeam-Ionenquelle

Die Crossbeam-Ionenquelle stellt den dritten Typ von Ionenquellen dar. In ihr wird das Gas als Gasstrom in den Ionisationsraum eingelassen, wobei der Elektronenstrahl senkrecht zum Gasstrahl steht. Die erzeugten Ionen werden senkrecht sowohl zum Gasstrahl als auch zum Elektronenstrahl extrahiert, wie Abb. 7 zeigt. Ziel dieser Konstruktion ist es, die Moleküle im Gasstrahl zu ionisieren, bevor sie auf eine Oberfläche der Ionenquelle treffen. Dies ist außerordentlich nützlich bei der Analyse

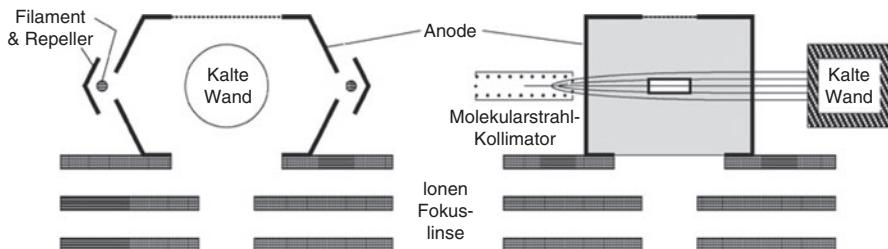


Abb. 7 Prinzip einer Crossbeam-Ionenquelle. Die linke Seite zeigt den Heizfaden, den Repeller, die Anode und die zugehörigen Extraktions- und Fokuslinsen, wobei der Molekularstrahl in der Mitte der Anode senkrecht zur Zeichnungsebene eintritt. Die rechte Seite zeigt den durch den Ionisationsraum fliegenden und auf einer Kühlfläche auftreffenden Molekularstrahl. Die Moleküle bewegen sich senkrecht sowohl zu den Elektronen als auch zum Ionenstrahl

kondensierbarer Gase, bei Gasen mit hoher Haftfähigkeit und bei Gasen, die isolierende Schichten bilden. Der Gasstrom wird mittels eines Molekularstrahlers so kollimiert, dass er durch das Ionisationsvolumen hindurch auf eine Kühlfläche oder in eine Pumpe fliegt. Für Gase wie beispielsweise UF_6 ist dieses Kondensieren an einer Kühlfläche wichtig, da eine Kontamination der Wände des Ionisationsraumes vermieden wird und so Memory-Effekte durch Ausgasung von zuvor analysierten Gasmischungen minimiert werden.

2.2 Heizfaden-Materialien

Die Auswahl des Heizfaden-Materials für die Restgasanalyse mit offener Ionenquelle oder geschlossener Ionenquelle wird durch die Applikations-Aufgabe bestimmt. Tab. 2 zeigt eine Auflistung der gebräuchlichen Heizfaden-Materialien in der Reihenfolge ihrer heutigen Einsatzhäufigkeit. Der am meisten verbreitete Heizfaden für typische Restgasanalyse ist Yttriertes Iridium ($\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Ir}$) oder Thoriertes Iridium (ThO_2/Ir), hauptsächlich aus zwei Gründen:

1. Die Oxid-Schicht ergibt eine hohe Toleranz gegenüber oxidierenden Atmosphären, wie sie häufig bei Restluftkomponenten auftreten, und gegenüber Wasserdampf. In beiden Fällen wird die Lebensdauer von Wolfram-oder Rhenium-Heizfädern stark verkürzt.
2. Die zur Elektronen-Emission benötigte Betriebstemperatur ist niedriger als bei Wolfram [17], so dass auch die thermisch induzierte Ausgasrate niedriger ist.

Anderseits ist zu beachten, dass beide Oxid-beschichteten Heizfäden mit reduzierenden Atmosphären von z. B. Halogenen oder Wasserstoff nicht verträglich sind. Deshalb sollten diese Heizfaden-Materialien bei Ätzprozessen in der Halbleiterindustrie oder bei Messungen von Freonen nicht eingesetzt werden. Glücklicherweise kann Wolfram oder Wolfram/3 % Rhenium [18] (Rhenium mindert die Brüchigkeit und verbessert die Sauerstoffverträglichkeit) für die Analyse von Wasserstoff,

Tab. 2 Heizfaden-Materialien und ihre Verträglichkeit gegenüber Gasarten

Material	Betriebstemperatur [17]	Verträgliche Gase	Kommentare
Y ₂ O ₃ /Ir	1300 °C	Inerte Gase, Luft/O ₂ , NO _x , SO _x	Kurze Lebensdauer in Halogenen, erzeugt etwas CO/CO ₂ /O ₂ bei hohem H ₂ O-Untergrund
ThO ₂ /Ir	1300 °C	Inerte Gase, Luft/O ₂ , NO _x , SO _x	Kurze Lebensdauer in Halogenen, erzeugt etwas CO/CO ₂ /O ₂ bei hohem H ₂ O-Untergrund (geringe Radioaktivität (α))
W, W/ 3 % Re	1800 °C	Inerte Gase, H ₂ , Halogene Freone	Kurze Lebensdauer in oxidierenden Gasen, erzeugt reichlich CO/CO ₂ bei hohem O ₂ - und/oder H ₂ O-Untergrund, WO _x ist flüchtig und kann verdampfen
Re	1800 °C	Inerte Gase, Kohlenwasserstoffe, H ₂ , Halogene, Freone	Nur wenige Monate Lebensdauer aufgrund Verdampfung, vielfach für Kohlenwasserstoff-Analysen eingesetzt, verbraucht O ₂ , erzeugt etwas CO/CO ₂ bei hohem O ₂ - und/oder H ₂ O-Untergrund

Halogenen und Freonen eingesetzt werden. Das Hauptproblem von Wolfram-Heizfäden ist ihre kurze Lebensdauer in Luft/Sauerstoff. Trotzdem kann bei Sauerstoff-Partialdrücken von weniger als 10^{-4} Pa eine Lebensdauer von bis zu einem Jahr für einen Wolfram-Heizfaden erwartet werden. Reine Rhenium-Heizfäden werden in großem Maßstab für die Analyse von Kohlenwasserstoffen eingesetzt, da Rhenium nicht die durch Karbide verursachte Brüchigkeit zeigt. Allerdings zeigen sie schon bei den für die Elektronen-Emission typischen Betriebstemperaturen hohe Verdampfungs-raten, die 10-mal höher sind als bei Wolfram-Heizfäden [18]. Deshalb sehen viele Betreiber von Restgasanalysatoren in sauberen Vakuumssystemen die recht kurze Lebensdauer der Rhenium-Heizfäden von typischerweise nur 2–4 Monaten und den dadurch verursachten häufigen Heizfadenwechsel als Problem an.

2.3 Ionenquellenbedingte Artefakte im Massenspektrum

Das Vorhandensein eines heißen Heizfadens zur Erzeugung von Elektronen zur Ionisation von Gasmolekülen zeigt auch unerwünschte Nebeneffekte. Der heiße Heizfaden kann viele Oberflächenreaktionen hervorrufen. Eine häufig auftretende Reaktion ist die zwischen auf der Heizfaden-Oberfläche befindlichem Kohlenstoff und Sauerstoff in Form von O₂ oder H₂O, die zur Bildung von CO und CO₂ führt. Hohe Konzentrationen von Wasserdampf können in Verbindung mit heißem Y₂O₃

(und zu einem kleineren Teil auch bei ThO_2) zur Bildung von niedrigen O_2 -Konzentrationen durch Oberflächen-Reaktionen führen.

Bei Vorhandensein von Wasserdampf kann sich auch Hydronium H_3O^+ bilden. Die Laufzeit der Wasserdampfionen in der Ionenquelle ist lange genug, so dass sich aus H_2O^+ durch weitere Ionen-Molekülreaktionen H_3O^+ formieren kann [19].

Miniaturierte Massenspektrometer werden üblicherweise im Druckbereich zwischen 10^{-2} Pa und 1 Pa betrieben und zeigen daher aus Ionen-Molekülreaktionen stammende Spezies (diese können in Häufigkeiten von einigen 1000 ppm im Vergleich zum Mutter-Ion auftreten) [20]. Beispiele sind N_3^+ bei hohen N_2 -Konzentrationen, ArH^+ und Ar_2^+ sofern Ar bei hohem Druck die Hauptgaskomponente darstellt. Die Reaktionsprodukte, die aus dieser Chemie entstehen, erscheinen bei Massenspektrometern, die bei hohem Druck betrieben werden, direkt als Artefakte im Massenspektrum, bei Massenspektrometern mit geschlossenen Ionenquellen sind sie nur in geringem Ausmaß vorhanden. Als Beispiel für eine typische Ion-Molekül-Reaktion dient in Abb. 2 die Masse $m/e = 42$, N_3^+ , die in der geschlossenen Ionenquelle zusätzlich zu den tatsächlich im Vakuumsystem vorhandenen Gasarten gebildet wird.

Die vom heißen Heizfaden abgegebene Wärme kann zur Desorption verschiedener Spezies (H_2O , CO_2 , H_2) von benachbarten Oberflächen führen oder es kann durch die gesamte Erwärmung der benachbarten Metalle zu einer lokalen Erhöhung der Gasabgabe kommen, die nicht mehr den Rest der Vakuumkammer repräsentiert.

Des Weiteren können die emittierten Elektronen auf die Oberfläche der Vakuumapparatur mit ausreichender Energie auftreffen, um dort Spezies wie atomare Ionen, z. B. F^+ , Cl^+ und O^+ zu desorbieren. Meist werden die Ionen von den Gittern oder Wänden der Ionenquelle freigesetzt und erscheinen dann im Massenspektrum als Artefakte des Messprozesses [21]. Diese durch Elektronenstimulierte Desorption (ESD) freigesetzten Ionen können dadurch erkannt werden, dass man die Ionenenergie reduziert und die Abnahme der Ionenströme beobachtet. Peaks, die nicht so stark an Intensität verlieren wie typische Ionen aus der Gasphase, stammen von ESD-Ionen. Die im Spektrum zu beobachtenden ESD-Ionen verlassen nämlich die Oberfläche mit einer gewissen Anfangsenergie und werden deshalb auch dann noch durch das Massenfilter hindurchgelassen, wenn Ionen aus der Gasphase wegen ihrer niedrigeren Energie bereits zurückgestoßen werden. Der Nachweis von F und Cl in Form von ESD-Ionen legt nahe, dass einige Teile des Vakuumsystems irgendwann in ihrer Vergangenheit Freonen oder anderen Chemikalien ausgesetzt waren, die F oder Cl enthalten.

Die thermischen und ESD-Artefakte sind insbesondere bei UHV- und XHV-Anwendungen zu beachten. Die Maßnahmen zur Reduktion der Wasserdesorption beinhalten die Installation einer Kupfer-Wärmesenke zum Abtransport der Heizfadenwärme [22, 23] sowie Anodengitter aus feinem, Pt-beschichtetem Draht oder Pt-Ir-Draht zur Minimierung von ESD [24, 25] (siehe Abb. 8).

Weitere durch die Heizfäden hervorgerufene Reaktionen beinhalten die Bildung von HD und/oder HT, sofern D2 und/oder T2 vorhanden sind. Die Bildung erfolgt über Isotopen-Austausch direkt am heißen Filament oder an heißen Wand-Oberflächen [26].

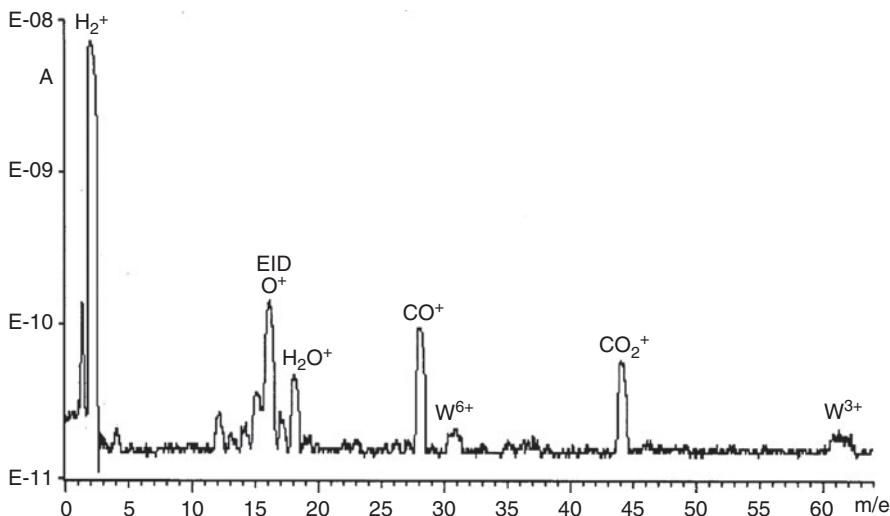


Abb. 8 Massenspektrum aufgenommen in einem XHV-System bei $2 \cdot 10^{-10}$ Pa. Neben dem in diesem Druckbereich dominierenden Peak von H_2^+ sind weitere Restgaskomponenten sowie durch ESD erzeugte Ionen auf den Massen 16 (O^+), 19 (F^+) und 35 (Cl^+) zu erkennen [24]

2.4 Massen-Analysatoren

Das gebräuchlichste Massenspektrometer für Partialdruck-Messungen im Vakuum-System ist das Quadrupol-Massenspektrometer. Es ist in vielen verschiedenen Massenbereichen und Stabgrößen erhältlich, die sich in Leistung und Betriebsdruck unterscheiden. Kleine magnetische Massenspektrometer werden häufig für die (Helium-)Lecksuche eingesetzt (siehe Kap. ▶ „Leckdetektoren“) und nur in geringem Umfang für die Restgasanalyse. Weitere kleine Massenspektrometer beruhen auf dem $E \cdot B$ -Zykloiden-Massenspektrometer [27, 28] und dem Omegatron [29, 30]. Zurzeit ist allerdings keines dieser Geräte kommerziell erhältlich. Flugzeit-Massenspektrometer (Time-of-Flight, TOF) werden häufig für die schnelle Analyse von Kohlenwasserstoffen mit hohem Molekulargewicht in Arzneimitteln und Bio-Molekülen eingesetzt. Kleine TOF-Massenspektrometer wurden für tragbare Analysengeräte gebaut, für die Restgasanalyse werden sie derzeit aber nicht benutzt [31]. In diesem Abschnitt werden daher nur der Aufbau und die Funktionsweise des Quadrupol-Massenspektrometers und des magnetischen Sektorfeld-Massenspektrometers beschrieben. Beide werden häufig in Restgasanalysatoren für die Vakuum-Analyse eingesetzt.

2.4.1 Quadrupol-Massenanalysator

Im Idealfall besteht ein Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) oder Massenfilter aus vier hyperbolischen Stab-Elektroden, die jeweils um 90° versetzt zueinander angeordnet sind und somit ein reines Quadrupolfeld in der Achse des Analysators erzeugen [32]. Ein Analysator mit hyperbolischen Stäben wird zwar bei einem

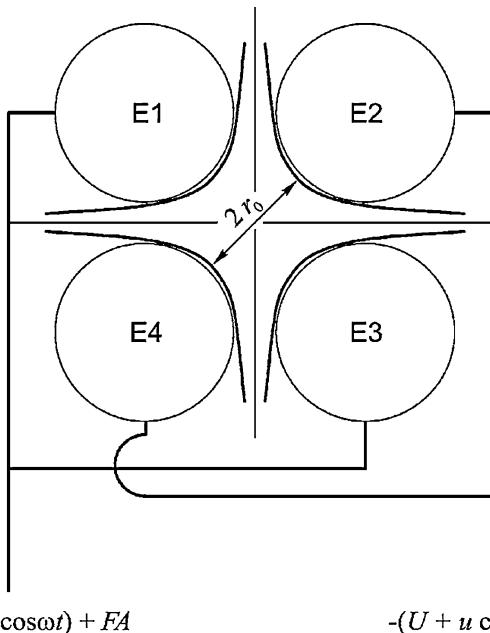


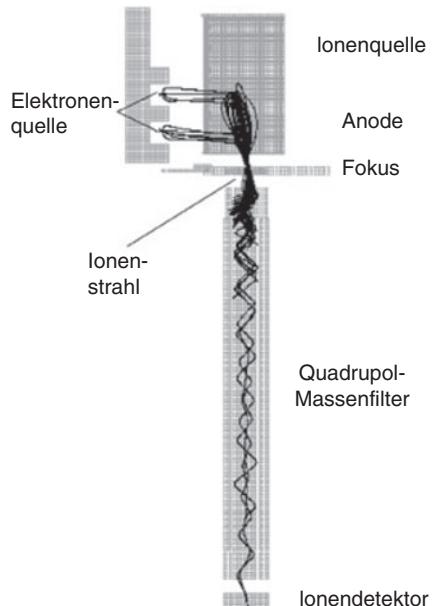
Abb. 9 Schema der Elektrodenanordnung in einem Quadrupol-Massenfilter mit hyperbolischen und mit runden Stäben. Runde Stäbe stellen eine vernünftige Annäherung an das Optimum dar und erzeugen ein sehr gut angenähertes elektrisches Quadrupol-Feld. Die gegenüberliegenden Stäbe E1 und E3 sind mit der einen Polarität der RF/DC Spannung und die Stäbe E2 und E4 mit der entgegengesetzten Polarität verbunden

Miniatur-Massenspektrometer eingesetzt [33], aber weitaus die meisten Massenspektrometer werden mit runden Stäben hergestellt. Alle Stäbe sind mit einer Spannungsquelle verbunden wie in Abb. 9 gezeigt. Diese Spannung setzt sich zusammen aus einer Gleichspannung DC , einer Wechselspannung RF mit einer Frequenz $f = \omega/2\pi$ und einer konstanten Spannung für die Achse des Analysators. (Feldachse, FA). Die Energie der Ionen, die in das Massenspektrometer eingeschossen werden und dort entlang der Achse fliegen, wird durch das Anodenpotenzial und das Feldachsenpotenzial FA bestimmt und beträgt typischerweise 5 eV–15 eV.

Die an den Stäben anliegenden RF - und DC -Spannungen wirken auf die fliegenden Ionen ein und zwingen diese zu Schwingungen und Ablenkungen senkrecht zu ihrer Flugbahn, wie im Ionen-optischen Modell eines Quadrupols in Abb. 10 verdeutlicht wird (berechnet von D. Dahl mit SIMION 3D, Version 7.0). Für Ionen, die vollständig durch das Stabsystem hindurchfliegen sollen, muss die Schwingungsamplitude r immer kleiner als r_0 sein. Ansonsten treffen sie auf einen Stab auf und erhalten dort wieder ein Elektron; das ihre Ladung neutralisiert und bewirkt, dass das Ion wieder als neutrales Teilchen in die Gasphase zurückkehrt.

Zu beachten ist in Abb. 10, dass die meisten Ionen bereits am Anfang des Stabsystems verloren gehen. Nur ein kleiner Teil (einige wenige Prozent) der in der

Abb. 10 Mithilfe eines Programmes zur Berechnung von Ionenoptiken bestimmte Elektronen- und Ionenbahnen in der Ionenquelle und im anschließenden Quadrupol-Massenfilter. Zu erkennen ist, dass die meisten Ionen bereits nahe beim Eintritt in das Massenfilter aussortiert werden. Nur diejenigen Ionen, die die korrekte Masse, den richtigen Entstehungsort und die richtige Geschwindigkeit besitzen, finden erfolgreich den oszillierenden Weg durch das Quadrupolfilter zum Detektor



Ionenquelle gebildeten Ionen wird tatsächlich bezüglich seiner Masse analysiert und letztendlich im Detektor nachgewiesen. Dieser große Ionenverlust, der hauptsächlich durch die Einschussbedingungen der Ionen in den Analysator beeinflusst werden kann, ist die Ursache dafür, dass die Empfindlichkeit eines typischen RGA mit $\Delta m = 1$ rund $1 \cdot 10^{-6}$ A/Pa ist, wohingegen eine Totaldruckmessröhre bei vergleichbarem Elektronenstrom eine Empfindlichkeit von $1 \cdot 10^{-4}$ A/Pa aufweist.

Die Bahnen der Ionen im Quadrupol werden durch die Lösungen der Mathieu'schen Differentialgleichungen [34] beschrieben. Der Stabilitätsbereich wird durch die beiden folgenden Gleichungen charakterisiert.

$$\begin{aligned} a &= 8\xi eU/(Mr_0^2\omega^2) & \text{oder } a &= 0.194\xi U/(mr_0^2f^2) \\ q &= 4\xi eu/(Mr_0^2\omega^2) & \text{oder } q &= 0.097\xi u/(mr_0^2f^2) \end{aligned} \quad (6)$$

wobei ξ den Ladungszustand des Ions angibt, (\pm) U das an benachbarten Stäben anliegende Gleichspannungspotenzial, u die Maximalspannung der an den Stäben anliegenden Wechselspannungen RF , M [kg] die tatsächliche Masse, m [amu] die relative Masse und $\omega = 2\pi f$, wobei f die Frequenz der Wechselspannung RF definiert.

Abb. 11 zeigt die durch die beiden Gl. 6 beschriebene stabile Region. Für konstante Peakbreite Δm (den üblichen Betriebszustand eines QMS) ist die am Quadrupol anliegende Spannung

$$V = U + u \cos \omega t \quad (7)$$

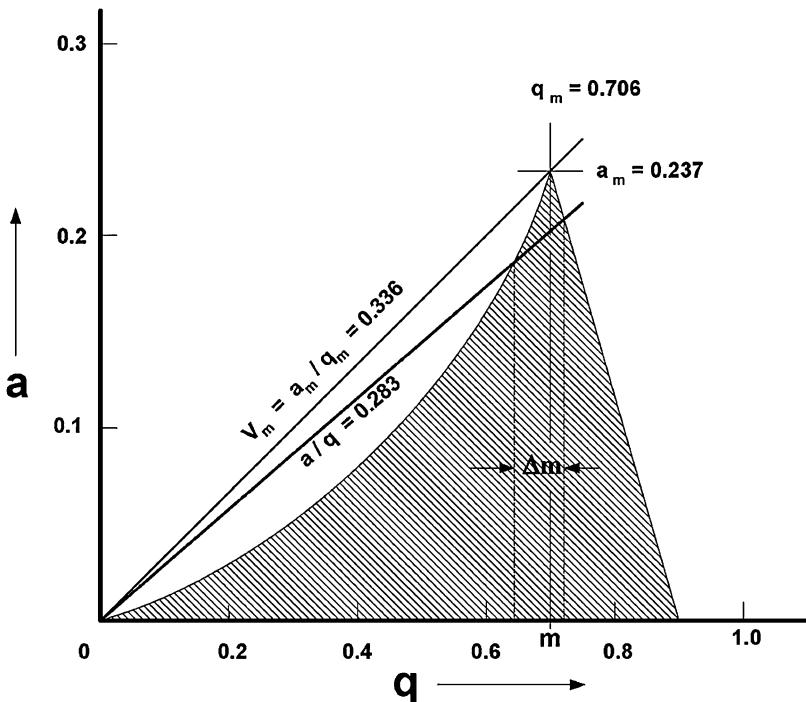


Abb. 11 Diagramm von a in Abhängigkeit von q , das den Stabilitätsbereich eines Quadrupol-Massenfilters zeigt. Es können nur solche Ionen durch das Massenfilter hindurchfliegen, die die durch den schraffierten Bereich definierten Parameter erfüllen.

wobei das Verhältnis $a/q = 2 U/u$ konstant gehalten wird und im Bereich $0 \leq 2 U/u \leq 0,336$ liegt.

In Abb. 11 wird als Beispiel die Scan-Linie mit der Steigung $a/q = 0,283$ gezeigt, wobei die RF-Amplitude u variiert und die Gleichspannung so geregelt wird, dass immer $U = 0,283 u/2 = 0,1415 u$ gilt. Dies ermöglicht die Transmission eines kleinen Teiles aller Ionen und ergibt eine Ionentransmissionskurve, die um die Masse m mit der Kurvenbreite Δm zentriert ist. Die Fläche zwischen der Scan-Linie und der Spitze ($a = 0,237; q = 0,706$) ist proportional zur Empfindlichkeit des QMS. Sobald sich das Verhältnis der Scan-Linie a/q dem Wert 0,336 nähert, werden die Peaks sehr schmal, bei immer weiter abnehmender Empfindlichkeit. Im Allgemeinen gilt für ein QMS, dass das Produkt aus dem Auflösungsvermögen des Massenfilters $\Delta m/m$ und der Empfindlichkeit K , eine Konstante ist. Dies bedeutet weiter, dass für $\Delta m = 1$ gilt $K = \text{const.}/m$. Das Ergebnis dieser Voraussage ist in Abb. 12 dargestellt, in der die Empfindlichkeiten für häufig vorkommende Gase im Verhältnis zur Empfindlichkeit für Stickstoff $K(N_2)$ dargestellt sind. Gezeigt ist der Transmissionsfaktor $T(m) = 28/m$, der den theoretischen Einfluss des Massenfilters angibt und die tatsächlichen Transmissionen für verschiedene Gase. Die Abweichungen sind auf die unterschiedlichen relativen Ionisationswahrscheinlichkeiten (K_{relativ}) zurückzuführen.

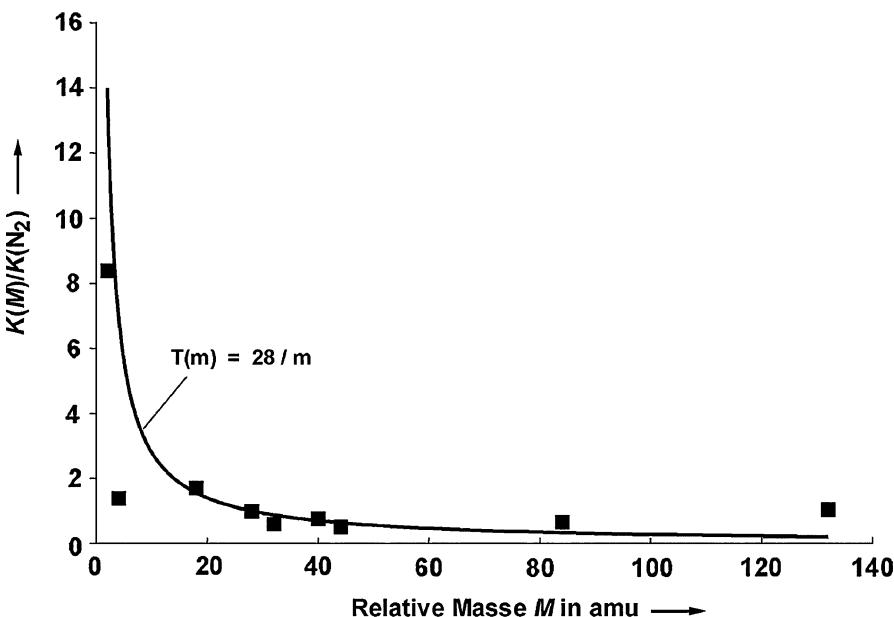


Abb. 12 Ionen-Transmission und relative Empfindlichkeit häufig vorkommender Gase: 2-H₂, 4-He, 18-H₂O, 28-N₂, 32-O₂, 40-Ar, 44-CO₂, 84-Kr und 129-Xe. Man beachte die außergewöhnlich hohe Empfindlichkeit für H₂. Die Empfindlichkeit für He ist ungefähr gleich groß wie für N₂, weil die hohe Ionen-Transmission (28/4) die niedrige Ionisationswahrscheinlichkeit (~1/7 derjenigen von N₂) vollständig ausgleicht

Die Ionenstrom-Transmission durch einen Quadrupol hängt vom Innenradius r_0 , der Stablänge, der Frequenz der Wechselspannung RF , der Ionenenergie und den Einschussbedingungen ab, unter denen die Ionen aus der Ionenquelle in das Quadrupol eingeschossen werden.

Beispiele kommerziell erhältlicher Quadrupol-Massenspektrometer werden in Abb. 13 gezeigt. Die Größenunterschiede ergeben sich hauptsächlich aus der Länge des Massenfilters und der Größe des Sekundärelektronen-Vervielfachers. Die hier gezeigten Beispiele sind für den Einbau in DN40CF-Flansche mit UHV-Verrohrungen konstruiert.

2.4.2 Miniaturisierte Quadrupol-Massenspektrometer

Eine wichtige Größe beim Betrieb eines Quadrupol-Massenspektrometers ist der Betriebsdruck. Die beschleunigten Ionen, die durch ein Gas fliegen, können mit diesem zusammenstoßen und somit verloren gehen, falls die mittlere freie Weglänge der Ionen kleiner ist als der Flugweg von der Ionenquelle zum Detektor. Der Flugweg in einem typischerweise für Restgasanalyse eingesetzten QMS mit 100 mm Stablänge beträgt ungefähr 250 mm. Dies bedeutet, dass bei einem Argon-Druck von $3 \cdot 10^{-2}$ Pa rund 63 % der Ionen durch Stöße verloren gehen. Um ein Quadrupol-Massenspektrometer mit offener Ionenquelle bei hohem Druck

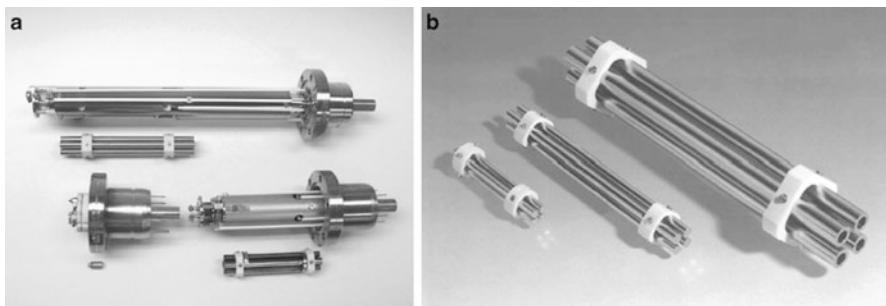


Abb. 13 Linkes Bild: Beispiele kleiner QMS, mit ihren zugehörigen Massenfiltern gezeigt. Im Uhrzeigersinn von oben: Ein 300-amu-Analysator mit offener Ionenquelle, 6 mm Stabdurchmesser und 130 mm Stablänge und offener Ionenquelle, ein kompakter 100-amu-Analysator mit 6 mm · 90 mm Stabsystem und einem kleinen Microchannel-Plate-Elektronenvervielfacher und ein Hochdrucksensor mit 12 mm langen, hyperbolischen Stäben. Rechtes Bild: Stabsysteme mit den folgenden Abmessungen: 6 mm · 100 mm, 8 mm · 200 mm und 16 mm · 300 mm. Die großen Sensoren erlauben den Betrieb bis zu hohen Massen (>2000 amu) und zeigen aufgrund ihres größeren r_0 höhere Transmission und Empfindlichkeit als kleinere Systeme (mit freundlicher Genehmigung von INFICON, Inc.)

betreiben zu können, etwa zur direkten Analyse von PVD-(Physical Vapour Deposition) Prozessen, muss deshalb der Flugweg der Ionen unter gleichzeitiger Beibehaltung der Trenneigenschaften verkürzt werden. Ein Beispiel für ein solches QMS mit nur 12 mm langen Stabsystem [34] ist in Abb. 13 gezeigt. Der Nachweis für den erweiterten Druckbereich wird in Abb. 14 gegeben, das die Empfindlichkeit gemessen mit dem Faraday-Detektor in Abhängigkeit vom Totaldruck sowohl für ein standardmäßiges RGA als auch für ein miniaturisiertes (Hochdruck-)RGA zeigt. Zu beachten ist, dass die Empfindlichkeitsabnahme bereits bei niedrigerem Druck als durch die Streuung vorhergesagt einsetzt. Dieser Empfindlichkeits-Verlust ist zum einen darauf zurückzuführen, dass durch den Aufbau von Raumladungen die Extraktionspotenziale abgeschirmt werden und dass zum anderen ein Teil des Ionenstrahls durch Coulomb-Effekte vor dem Eintritt in das Massenfilter zurückgestoßen wird [35–38]. Es ist in dieser Figur auch zu erkennen, dass der Nachteil des höheren Betriebsdrucks eine niedrigere Empfindlichkeit ist. Diese resultiert aus der Skalierung von r_0 und L um einen Faktor 1/10, was die Fläche des für Ionentransmission zur Verfügung stehenden Quadrupol-Eintrittes um den Faktor 1/100 reduziert.

Somit wird aus der typischen Empfindlichkeit von $2 \cdot 10^{-6}$ A/Pa nur noch $2 \cdot 10^{-8}$ A/Pa für das Hochdruck-RGA. Dieser Nachteil wird durch die Möglichkeit zum Betrieb bei hohem Druck wieder ausgeglichen. Betreibt man das Hochdruck-RGA mit seiner nominellen Empfindlichkeit von $1,3 \cdot 10^{-8}$ A/Pa bei einem Druck von 0,5 Pa, so resultiert ein Ionenstrom von $1 \cdot 10^{-8}$ A; der identisch ist mit dem Ionenstrom eines Standard-RGA, das mit einer nominellen Empfindlichkeit von $5 \cdot 10^{-6}$ A/Pa bei einem Druck von $2 \cdot 10^{-3}$ Pa betrieben wird.

Es gibt eine ganze Reihe von Ansätzen für Miniatur-Quadrupole oder Quadrupol-Felder zur Herstellung von RGAs, die bei einem Druck von 10^{-1} Pa und höher

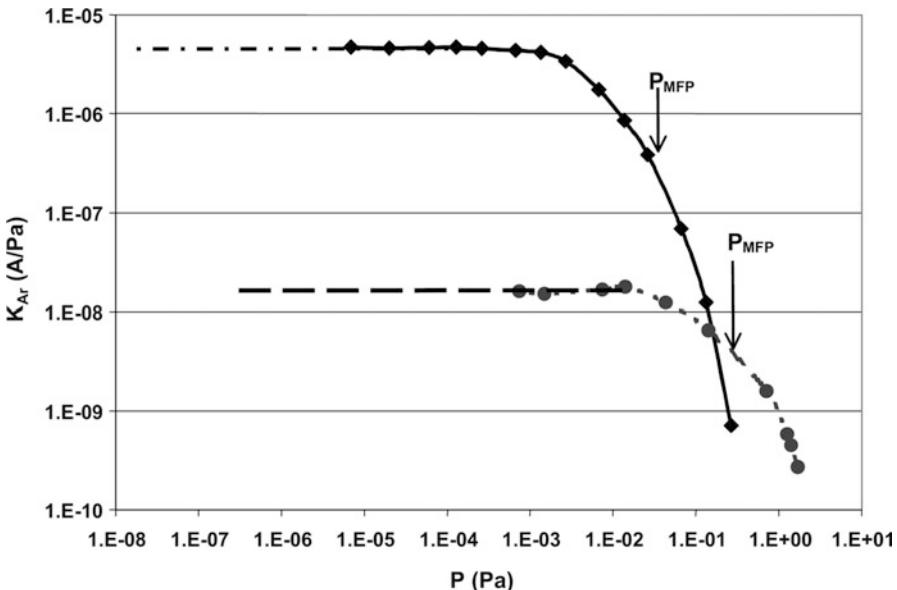


Abb. 14 Empfindlichkeit in Abhängigkeit von Druck für ein Standard-RGA (■) und ein Hochdruck-RGA (●). Für jedes RGA ist diejenige mittlere freie Weglänge (MFP) angegeben, die den gesamten zurückgelegten Weg eines Ions zwischen Ionenquelle und Detektor entspricht. Der bereits bei niedrigerem Druck auftretende Empfindlichkeitsabfall ist auf Raumladungseffekte in der Ionenquelle und Ionen-Rückstoß-Effekte am Eintritt in den Analysator zurückzuführen:

betrieben werden können. Sie sind in einem Übersichtsartikel von Badman und Cooks [39] zusammengefasst. Der in Abb. 13 und 14 beschriebene Quadrupol im Hochdruck-RGA ist eine Einheit aus Inconel und Keramik, wobei die hyperbolischen Stäbe in zusammengebautem Zustand durch Funkenerosion hergestellt wurden [40]. Bei einem anderen kommerziell erhältlichen Hochdruck-RGA werden die 4 Stäbe wie herkömmlich mechanisch gehalten und ausgerichtet. Ein dritter Ansatz ist, 16 Stäbe in einer Glas-Durchführung so zu montieren, dass sich daraus 9 parallel betriebene Quadrupole ergeben [41]. Ein ganz neues Verfahren besteht darin, in einem Silizium-Wafer mittels Mikro-Bearbeitung (Ätzen) exakte Strukturen zu erstellen, metallisierte Glasstäbe (Glasfasern) auf das Silizium zu kleben, diese mit Indium elektrisch zu kontaktieren und die Quadrupolstruktur dadurch zu erzeugen, dass man zwei solcher Platten gegenüberliegend mittels Abstandshaltern zusammenbaut [42, 43]. Das Ergebnis ist eine „Micro Electro-Mechanical Structure“ (MEMS), die als Grundlage für ein QMS dient. Eine weitere Entwicklung hat die MEMS-Konstruktion eines Wien’schen Massenfilters (gekreuztes elektrisches und magnetisches Feld) zum Ziel [44]. Diese MEMS-basierten Miniatur-Massenspektrometer werden kontinuierlich weiterentwickelt und möglicherweise zukünftig kommerziell erhältlich sein.

Das anzustrebende Ziel für ein Hochdruck-RGA ist die Erzeugung eines Massenspektrums mit einer Auflösung von 1 amu Peakbreite und ausreichender Empfind-

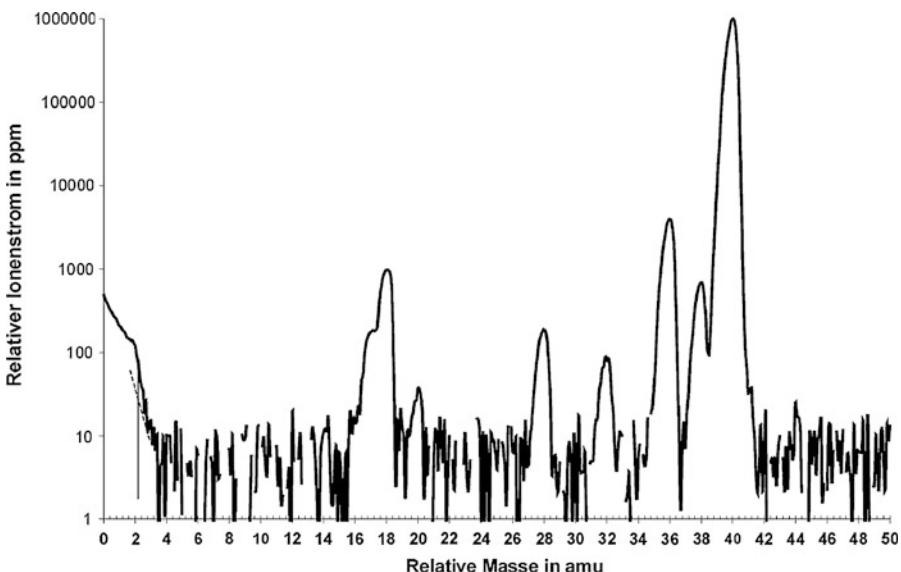


Abb. 15 Analogscan von Argon bei einem Druck von 0,7 Pa, aufgenommen mit einem Hochdruck-RGA mit Faraday-Detektor. Das Spektrum wurde mit einem 18 mm langen hyperbolischen Quadrupol mit $r_0 = 0,5$ mm aufgenommen, die Elektronenenergie betrug 40 eV bei 200 μ A Emissionsstrom, die Ionenenergie lag bei 8 eV beim Eintritt in das Quadrupol

lichkeit, um Ionenströme von Spurengasen nachweisen zu können, wie sie bei Plasmaprozessen im Druckbereich von rund 1 Pa auftreten können. Abb. 15 zeigt ein bei einem Druck von 0,7 Pa Argon aufgenommenes Spektrum eines Hochdruck RGAs, dessen Empfindlichkeit in Abb. 14 angegeben ist. Der Ionennachweis erfolgte mit einem Faraday-Detektor und zeigt für die Grundlinie einen Rauschpegel von rund 10 ppm.

2.4.3 Magnetische Sektorfeld Massenspektrometer

Eine zweite wichtige Variante von Massenanalysatoren für kleine Massenspektrometer ist das magnetische Sektorfeld. Magnetische Sektorfeld-Massenspektrometer werden bereits seit Jahrzehnten für hochauflösende Massenspektrometrie eingesetzt. Das Interesse an Sektorfeldern für kleinere Massenspektrometer hatte mit dem Erfolg des Quadrupol-Massenspektrometers stark nachgelassen, ist aber in jüngster Zeit wieder aufgekommen, da nun Seltene-Erd-Permanentmagnete verfügbar sind, die sehr hohe Magnetfelder (z. B. 1 T) bei zwar kleinen, aber trotzdem noch sinnvollen Polabständen erzeugen.

Ein magnetisches Sektorfeld-Massenspektrometer trennt Ionen durch magnetische Ablenkung. Die in einer Ionenquelle gebildeten Ionen werden hierzu mittels einer Spannung U in das magnetische Sektorfeld beschleunigt. Jedes Ion hat somit die Energie

$$\xi eU = \frac{1}{2}mv^2 \quad (8)$$

wobei ξ der Ladungszustand des Ions der Masse m ist und v dessen Geschwindigkeit. Das Ion, das sich durch das Magnetfeld in einer Ebene senkrecht zu den Magnetfeldlinien bewegt, erfährt hierbei eine magnetische Kraft in Richtung des Zentrums des Sektorfeldes. Diese Kraft beträgt

$$\xi evB = \frac{mv^2}{R} \quad (9)$$

wobei B die magnetische Feldstärke und R derjenige Radius ist, der die Bahn des Ions im homogenen Magnetfeld beschreibt. Durch Elimination von v in den beiden obigen Gleichungen erhält man die Beziehung zwischen Radius R , Magnetfeldstärke B , Ionen-Beschleunigungsspannung U und dem Masse-zu-Ladungsverhältnis m/e

$$\frac{m}{\xi e} = \frac{R^2 \cdot B^2}{2U} \quad (10)$$

Dies ist die grundlegende Gleichung für ein einfache fokussierendes magnetisches Sektorfeld-Massenspektrometer. Jüngst wurde eine Entwicklung vorgestellt, in der ein zusätzlicher elektrostatischer Sektor hinzugefügt wurde [45] (Abb. 16), der eine radial nach außen gerichtete Kraft auf die Ionen im Sektorfeld bewirkt. Die resultierende Kraft auf ein Ion ist somit

$$Mv^2/R = \xi evB - \xi eE, \quad (11)$$

wobei E das radiale elektrische Feld im Sektor angibt. Die Bedingung für Energiefokussierung ist dann erfüllt, wenn die nach innen gerichtete magnetische Kraft das Doppelte der nach außen gerichteten elektrostatischen Kraft auf das Ion ist, also

$$vB = 2E. \quad (12)$$

Löst man die Gleichungen durch Elimination von v wieder nach dem Masse-zu-Ladungsverhältnis m/e auf, ergibt sich

$$\frac{m}{\xi e} = \frac{R^2 \cdot B^2}{8U}. \quad (13)$$

In der Praxis bedeutet dieses Ergebnis, dass in einem doppelt fokussierenden Sektorfeld mit Radius R und Magnetfeldstärke B die Ionenenergie nur 1/4 derer in einem einfach fokussierenden Sektorfeld ist. Die theoretisch erreichbare Auflösung wird hierbei um den Faktor 2 gegenüber derjenigen eines einfach fokussierenden Sektorfeldes verbessert. Sie ist gegeben durch

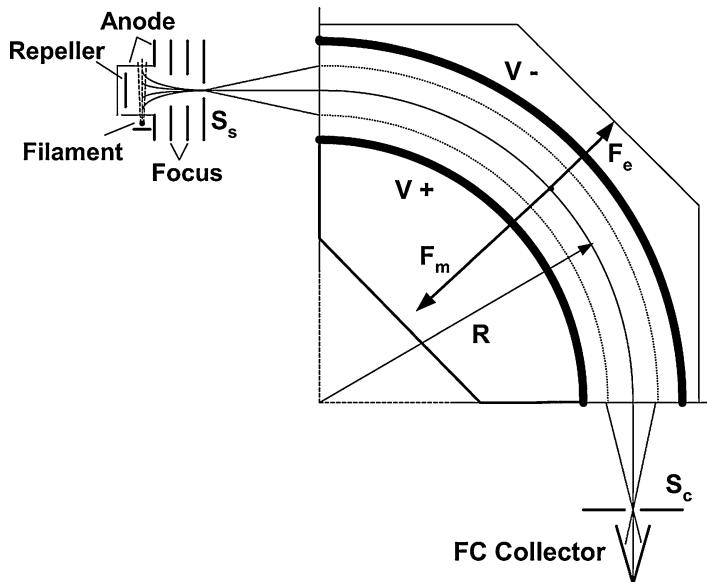


Abb. 16 Doppelfokussierendes magnetisches Sektorfeld-Massenspektrometer nach Diaz, Giese und Gentry. Die magnetischen Feldlinien treten senkrecht aus der Zeichnungsebene aus. (J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2001, 12, 619–632). Mit freundlicher Genehmigung von Mass Sensors, Inc

$$A = \frac{m}{\Delta m} = \frac{2R}{S_s + S_c}, \quad (14)$$

wobei S_s und S_c die Schlitzbreiten an der Quelle bzw. am Kollektor angeben. Diese bestimmen auch wesentlich die Transmission durch das magnetische Sektorfeld.

Dieses Funktionsprinzip erlaubt beim Einsatz eines NdFeB-Permanent-Magneten mit 1 T Feldstärke den Bau eines kleinen magnetischen Sektorfeld-Massenspektrometers mit einem Radius $R = 8$ mm. Abb. 17 zeigt ein Massenspektrum, das mit einem derartigen Gerät aufgenommen wurde. Das Spektrum wurde durch Variation der in Gl. 12 definierten Ionen-Beschleunigungsspannung V erzeugt.

Das Auflösungsvermögen A eines magnetischen Sektorfeldes ist konstant. Dies bedeutet, dass die Schrittweite von U , mit der das Spektrum abgefahren wird, von der Masse abhängig sein sollte. Geht man von Gl. 13 aus, so ergibt sich die Änderung der durchgelassenen Masse dm bei einer Änderung der Beschleunigungsspannung um dU zu

$$dm = \frac{-R^2 B^2 dU}{8U^2}, \quad (15)$$

wobei das negative Vorzeichen angibt, dass die Spannungsänderung dU negativ sein muss, um eine positive Massenänderung dm zu erreichen. Falls man die Peakbreite Δm gleichmäßig in jeweils X Schritte unterteilen möchte, so ergibt sich

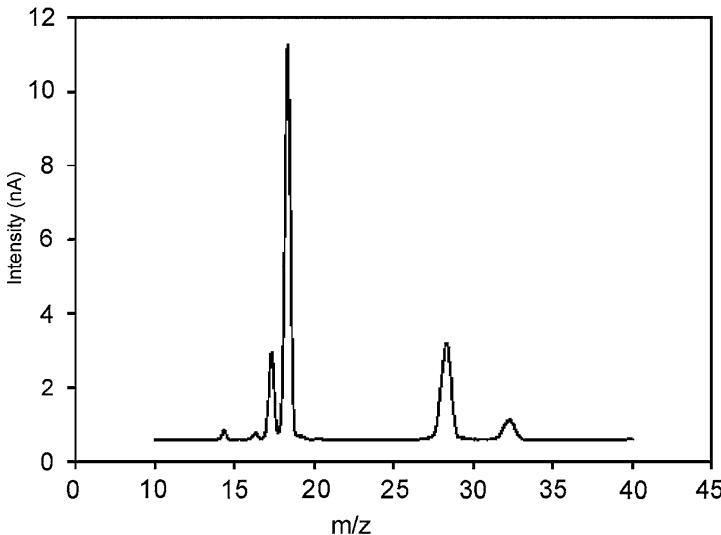


Abb. 17 Massenspektrum eines doppelfokussierenden magnetischen Sektorfeld-Massenspektrometers mit Radius $R = 8$ mm, magnetischer Feldstärke $B = 1$ T und Schlitzbreiten $S_s = 0,1$ mm und $S_c = 0,2$ mm. Das mit einem Sekundär-Elektronenvervielfacher bei einer Verstärkung von 1000 aufgenommene Spektrum zeigt Restgaspeaks in einem Vakuumssystem bei $1 \cdot 10^{-4}$ Pa

$$dm = \frac{\Delta m}{X} = \frac{m}{A \cdot X}, \quad (16)$$

wobei A das Auflösungsvermögen angibt. Kombiniert man wieder die Gl. 15 und 16 und löst nach dU auf, erhält man

$$dU = -\frac{1}{AX} U. \quad (17)$$

Somit kann man nach der Wahl der gewünschten Anzahl Schritte X pro Masseneinheit und mit der bekannten Auflösung A aus Gl. 14 die Spannungsschritte so bestimmen, dass sich ein Massenspektrum wie in Abb. 17 ergibt.

2.5 Ionenfallen-Massenspektrometer

Eine weitere in den letzten Jahren kommerziell eingeführte Methode der Massentrennung ist das selbstresonante Ionenfallen-Massenspektrometer (ARTMS) [46–48]. Die Ionen werden in einer elektrostatischen Falle durch Elektronenstoßionisation gebildet und pendeln in dieser Falle, die durch eine Eintrittsscheibe und eine Austrittsscheibe mit einer dazwischen befindlichen Zentralscheibe gebildet wird (Abb. 18).

Die Elektronen werden durch einen Heizfaden erzeugt und treten oben durch die Eintrittsscheibe in die Ionenfalle ein, wo sie die neutralen Gasteilchen ionisieren. Die gefangenen Ionen haben die maximale potentielle Energie (PE) vor der Eintritts- und

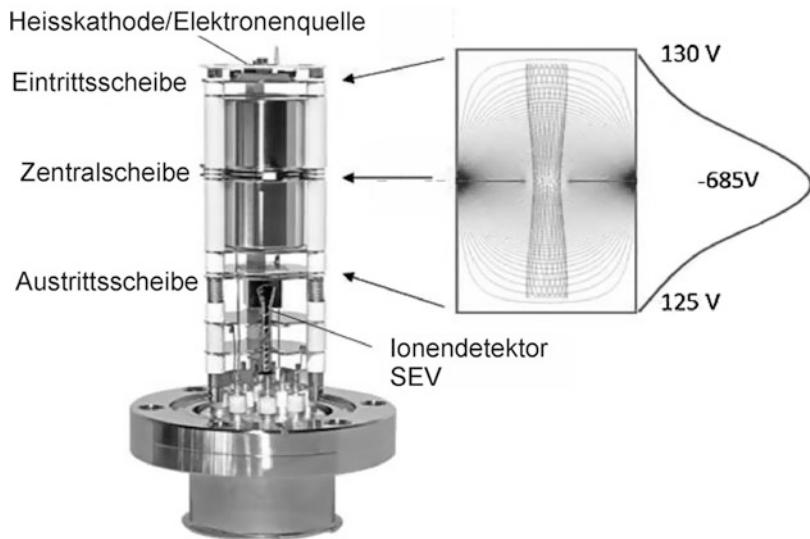


Abb. 18 Selbstresonantes Ionenfallen-Massenspektrometer (ARTMS). Mit freundlicher Genehmigung der Granville-Phillips Abteilung von MKS Instruments Inc

Austrittsscheibe und die maximale kinetische Energie auf der Höhe der Zentralscheibe. Die Ionen werden pulsweise durch die Austrittsscheibe herausgeschossen, indem die Spannung an der Zentralscheibe mit einer Radiofrequenz (RF), die den Resonanzfrequenzen der interessierenden Massen entspricht, moduliert wird. Die Resonanzfrequenz, die den Ionen bei jedem Durchlauf durch die Zentralplatte zusätzliche Energie zuführt, ist proportional zu $(M/z)^{-1/2}$, wenn M die Masse und z den Ladungszustand des Ions bezeichnet. Der interessierende Massenbereich kann innerhalb von 100 ms mit der RF-Frequenz überstrichen werden (Messpuls). In der Ionenfalle können etwa 20.000 Ionen gespeichert werden, was den dynamischen Messbereich auf etwa zwei Größenordnungen für einen einzelnen Messpuls einschränkt. Mit wiederholten Messpulsen kann der Dynamikbereich auf etwa einen Faktor 1000 gesteigert werden.

Die Effizienz der Extraktion ist über den gesamten Massenbereich konstant, im Gegensatz zur Transmissionswahrscheinlichkeit eines Quadrupols (Abb. 12). Dadurch sind die in Tab. 1 angegebenen relativen Empfindlichkeiten hier nicht anwendbar.

Da die Ionen in der Falle aufgesammelt und bis zur Sättigung gespeichert werden, ist das detektierte Signal nicht linear zum Druck, auch wenn die gemessenen relativen Häufigkeiten der Gase genau den Häufigkeiten im Gas entsprechen. Um den Partialdruck zu bestimmen, muss daher die relative Häufigkeit mit einem Totaldruck multipliziert werden. Dieser kann allerdings nur durch ein Ionisationsvakuummeter gemessen werden, dessen Signal wiederum von der Gaszusammensetzung abhängt.

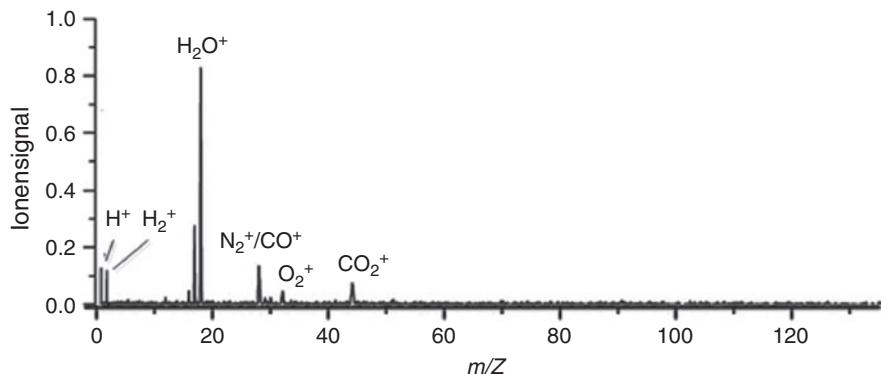


Abb. 19 Ein einzelner Massendurchlauf eines ARTMS über 80 ms bei einem Druck von 10^{-5} Pa. Mit freundlicher Genehmigung der Granville-Phillips Abteilung der MKS Instruments Inc

Das ARTMS arbeitet am besten bei einem Druck von etwa 10^{-5} Pa (Abb. 19), aber kann auch Massenspektren im tieferen UHV messen. Die obere Grenze liegt bei etwa 10^{-3} Pa. Bei diesen Drücken liegt die Ionenproduktionsrate über der Extraktionsrate und die zusätzlichen Ionen erhöhen die Nulllinie.

2.6 Ionendetektoren

Eine Schlüsselkomponente des Massenspektrometers ist das Nachweissystem zur Bestimmung des Ionenstromes der nach ihrer Masse getrennten Ionen. Es werden zwei grundlegende Typen von Nachweissystemen eingesetzt: Der Faraday-Detektor und der Sekundär-Elektronenvervielfacher (SEV). Innerhalb der Gruppe der SEVs gibt es verschiedene Varianten, die bei der Restgasanalyse eingesetzt werden.

2.6.1 Faraday-Detektor

Der Faraday-Detektor ist das einfachste System zur Messung von Ionenströmen, da es aus einer einfachen Nachweisplatte und einem Elektronenverstärker besteht. In Erinnerung an *Michael Faraday*, einen Physiker des 19. Jahrhunderts, der in seinen Experimenten elektrische Ladungen in einem Metallbecher aufsammelte, wird dieses System Faraday(Becher)-Detektor genannt. Der Nachweis von Ionen erfolgt dadurch, dass ein Elektronenstrom auf die Nachweisplatte fließt, um die Ladung der auftreffenden Ionen zu kompensieren. Dieser Elektronenstrom wird mittels eines geeigneten Elektrometerverstärkers gemessen. Die Zeitkonstante für einen derartigen Nachweis des Ionenstromes wird durch den Eingangswiderstand und die Gesamtkapazität der verschiedenen Komponenten bestimmt. Typische Zeitkonstanten liegen im Bereich $\tau = R \cdot C \asymp 0,1$ s. Die Nachweisgrenze eines Faraday-Detektors liegt typischerweise bei $3 \cdot 10^{-16}$ A ($2 \cdot 10^3$ Ionen/s), der Rauschgrenze moderner Feldeffekt-Transistoren (Prinzipschaltbild siehe Abb. 20) bei 1 s Integrationszeit. Der Faraday-Detektor stellt die einfachste und kostengünstigste Variante des Ionen-

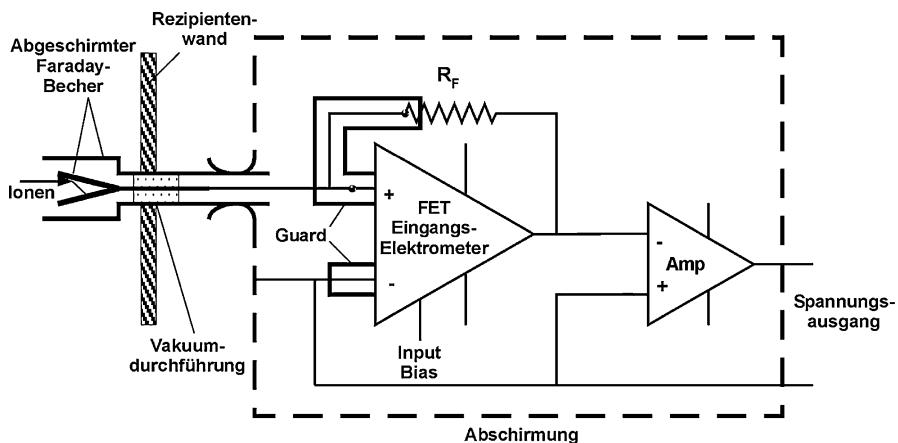


Abb. 20 Elektrometerverstärker zur Ankopplung an einen abgeschirmten und versenkten Faraday-Detektor. Zur Vermeidung von Störungen des Messsignals durch Einstreuungen von der Umgebung wird sowohl die Vakuum-Durchführung als auch der gesamte Elektrometerverstärker abgeschirmt:

nachweises dar und wird deshalb hauptsächlich in Massenspektrometern des Niedrigpreis-Segmentes eingesetzt.

2.6.2 Sekundärelektronen-Vervielfacher

Für den Nachweis niedriger Partialdrücke und somit niedriger Ionenströme reicht die Nachweissgrenze des Faraday-Detektors oftmals nicht aus. Hier hilft der Einsatz eines SekundärElektronen-Vervielfachers (SEV) weiter, der die durch ein einzelnes, auf die Detektor-Flächen auftreffendes Ion ausgelösten Elektronen in einem mehrstufigen Prozess in einen größeren Elektronenstrom umwandeln kann. SEVs lassen sich durch ihre Verstärkung (das ist das Verhältnis des Ausgangselektronenstroms zum Ionenstrom am Eintritt des SEV) sowie durch das hierbei auftretende Rauschen charakterisieren. In Abhängigkeit von der Konstruktion und der Betriebsspannung resultieren Verstärkungen zwischen 10^2 und 10^7 . Drei verschiedene Varianten von SEVs werden bei der Restgasanalyse eingesetzt: SEVs mit diskreten Dynoden, mit kontinuierlichen Dynoden und sogenannte Microchannel Plates mit einer Vielzahl parallel angeordneter kontinuierlicher Dynoden. Von jedem dieser Typen gibt es wieder Varianten, die entweder für die analoge Stromverstärkung oder für Ionenzählung optimiert sind. Im analogen Modus wird über die angelegte Hochspannung eine feste Verstärkung im Bereich von 10^2 bis 10^6 eingestellt. Der Ausgangsstrom ist dann dem Eingangsstrom linear proportional. Die Elektronen stammen von der Widerstands-Schicht, die auf der Oberfläche der Dynodenkette bzw. der inneren Oberfläche des SEVs aufgebracht ist und durch die ein Strom fließt. Der Dynodenstrom bestimmt sich aus der angelegten Hochspannung (1 bis 3,5 kV) in Abhängigkeit von SEV-Typ, dividiert durch den Widerstand der Dynode ($\sim 100 \text{ M}\Omega$). Bei sehr hohen Ionen- und Elektronenströmen kann es zu einer geringeren Verstärkung kommen, als sie durch ein lineares Verhalten zu erwarten wäre. Grund für diesen Signalabfall ist die Abreicherung der Elektronen in der stromführenden Dynoden-

schicht, sobald der Ausgangstrom über einige Prozent des Dynodenstroms steigt. Die typische Obergrenze des Ausgangstromes von analog verstärkenden SEVs liegt bei 10^{-6} bis 10^{-5} A (bei einem gewissen Signalabfall), während die Nachweigrenze durch das Eigenrauschen und das Rauschen des Elektrometerverstärkers bei $<10^{-13}$ A liegt. Somit ergibt sich ein nutzbarer dynamischer Bereich für Ionenstrommessungen von $>10^7$.

Für den Ionenzählbetrieb optimierte SEVs zeigen sehr hohe Verstärkungen ($\sim 10^7$), so dass jedes auftreffende Ion einen großen Elektronenpuls am Ausgang erzeugt. Diese Pulse können verstärkt werden und mittels eines Diskriminators von Rauschsignalen unterschieden werden. Der gemessene Ionenstrom ist somit linear mit der Zählrate korreliert. Aber auch hier gibt es bei hohen Zählraten Abweichungen von der Linearität und zwar dann, wenn bei hohen Zählraten bereits ein zweites Ion während der Totzeit, τ , auftrifft. Die Totzeit setzt sich aus der Pulsbreite und der zur Registrierung benötigten Zeit zusammen und beträgt typischerweise ~ 10 ns. Somit bestimmt sich die beobachtete Ionenzählrate zu

$$I_{\text{gemessen}} \left[\text{s}^{-1} \right] = I \cdot (1 - I\tau) \quad (18)$$

oder für niedrige Zählraten

$$I \left[\text{s}^{-1} \right] \asymp \frac{I_{\text{gemessen}}}{1 - I_{\text{gemessen}} \cdot \tau}$$

Für $\tau = 10$ ns entspricht eine gemessene Zählrate von 10^7 s^{-1} rund 90 % der tatsächlichen Zählrate. Dies wiederum entspricht einem Ionenstrom von $10^7 \text{ s}^{-1} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C} = 1,6 \cdot 10^{-12} \text{ A}$, was somit eine typische obere Grenze für die Messung mit SEVs im Ionenzählbetrieb darstellt. Für ein RGA mit einer Empfindlichkeit von $5 \cdot 10^{-6} \text{ A/Pa}$ entspricht dies einer Obergrenze für den Druck von $3 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}$. Der große Vorteil der Ionenzähltechnik besteht in dem extrem niedrigen Rauschpegel, wenn keine Ionen auf den SEV auftreffen. Typische Dunkelzählraten liegen bei $<1 \text{ s}^{-1}$ und sind durch gestreute Photonen und die kosmische Strahlung bedingt. Diese Zählrate entspricht einer Nachweigrenze von $5 \cdot 10^{-14} \text{ Pa}$ und prädestiniert solche Systeme für XHV-Anwendungen in Beschleunigern und Elektronen-Synchrotron-Speicherringen.

2.6.3 SEV mit diskreten Dynoden

Der prinzipielle Aufbau eines SEVs mit diskreten Dynoden wird in Abb. 21 gezeigt. Die Anzahl der Dynoden variiert zwischen 9 für Miniatur-SEVs für analoge Verstärkung und bis zu 17 für SEVs [49] mit niedrigem Rauschen und hoher Verstärkung, wie sie für den Zählbetrieb eingesetzt werden. Die Dynoden sind zumeist aus Cu-Be (2 %) oder Ag-Mg (2 %-4 %) gefertigt. Sie werden in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre „aktiviert“, so dass sich stabiles Berylliumoxid (bzw. Magnesiumoxid) auf der Oberfläche bildet, das die Sekundärelektronen-Ausbeute bestimmt (Abb. 22). Diese Schicht wird während der Lebensdauer chemisch oder durch

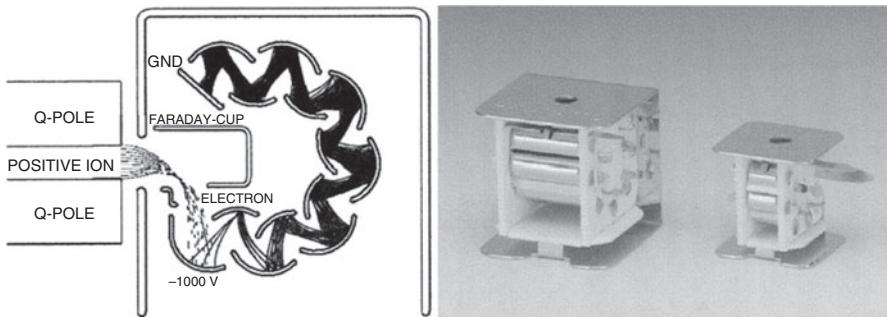


Abb. 21 Miniaturisierte Version eines SEV mit diskreten Dynoden mit integriertem Faraday-Detektor für den Einsatz in kleinen Massenspektrometern. Die Kantenlänge des kleineren Systems beträgt nur rund 10 mm. (Mit Genehmigung von Hamamatsu Corporation)

Kontamination verändert, so dass sich eine Änderung (zumeist Abnahme) der Verstärkung ergibt. Die Elektronenverstärkung G des SEV hängt von zwei Faktoren ab:

1. der Konversionsrate der Ionen, die auf die erste Dynode (bei einem kontinuierlichen SEV den Auftreffpunkt) treffen in Elektronen. Die Anzahl der erzeugten Elektronen P liegt üblicherweise zwischen 1 und 5 und hängt von der Ionenergie, der Masse, der Molekülstruktur und dem Ionisationspotenzial der auf treffenden Gasart ab.
2. der Elektronenverstärkung q pro Stufe, die abhängig ist von der Beschleunigungsspannung zwischen den einzelnen Stufen.

Dieses Verhalten lässt sich folgendermaßen beschreiben

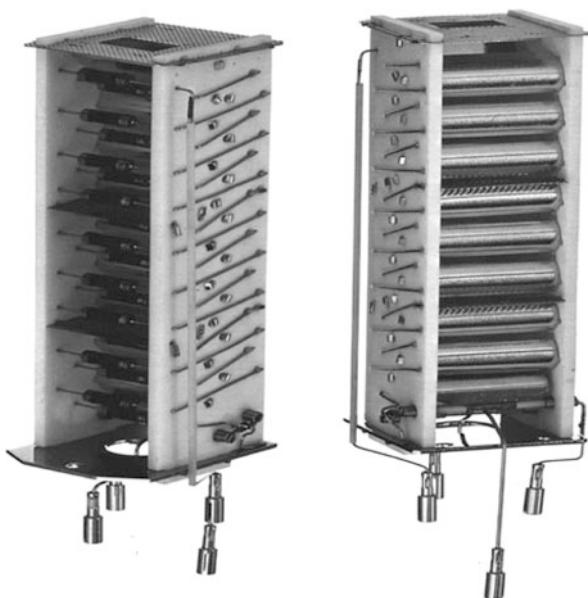
$$G = p \cdot q^n \quad (19)$$

wobei n die Anzahl der diskreten Dynoden angibt, die auf die anfängliche Konversionsdynode folgen.

2.6.4 SEV mit kontinuierlicher Dynode

Bei einem SEV mit kontinuierlicher Dynode wird diese durch eine Widerstandsschicht ($\sim 10^8 \Omega$) auf der Innenseite eines gebogenen und trichterförmigen Glasrohrs gebildet. Sie ist über die Enden des Rohres an der Außenseite weitergezogen, so dass die elektrischen Verbindungen für Hochspannung und Erde realisiert werden können (Abb. 23). Die Widerstandsschicht ist chemisch weitestgehend stabil und absorbierte Gase werden durch kontinuierlichen Gebrauch immer wieder desorbiert, so dass eine stabile Verstärkung über lange Zeiträume resultiert. Zwischen dem Hochspannungs- und dem Erdanschluss auf der Außenseite befindet sich eine isolierende Strecke zur Trennung der beiden Potenziale. Die am Ende des Trichters angelegte Hochspannung liegt zwischen -1000 V und -3000 V mit einem resultierenden Strom von $10 \mu\text{A}$ bis $40 \mu\text{A}$ durch die Widerstandsschicht [50]. Hierdurch ergibt sich ein Potenzialgefälle innerhalb des Trichters. Durch diesen Gradienten

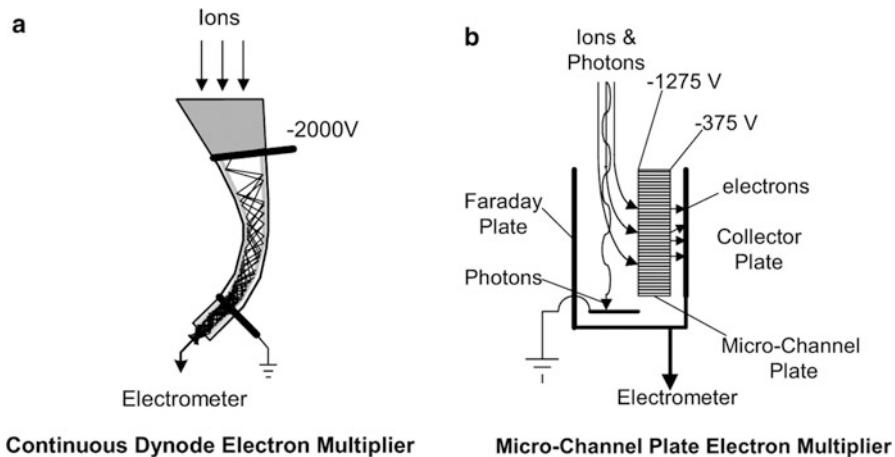
Abb. 22 SEV mit 17 diskreten CuBe-Dynoden. Die Widerstandskette aus individuellen $1\text{-M}\Omega$ -Widerständen ist in der rechten Bildhälfte gut zu erkennen. Der SEV ist ohne Anschlüsse 90 mm hoch. Mit Genehmigung der INFICON AG



werden die Sekundärelektronen sowohl transportiert als auch verstärkt und zwar vom ersten Ion-zu-Elektron Konversionereignis bis zum Auftreffen auf die Kollektorplatte. Diese ist mit einem Elektrometerverstärker zur Messung des Stromes verbunden. Der Elektronen-Ausgangsstrom ist um einen Faktor 10^2 bis 10^6 höher als der Ionenstrom am Eingang. Somit kann er mit einem Elektrometerverstärker nachgewiesen werden, der mit einem kleineren Eingangswiderstand ausgerüstet ist als es für einen Faraday-Detektor notwendig ist. Somit lassen sich kürzere Zeitkonstanten und verbesserte Signal/Rausch-Verhältnisse realisieren. Der SEV kann durch hohe eintreffende Ionenströme sowie durch hohe Elektronenströme an Verstärkung verlieren. Dieser Verlust beträgt rund einen Faktor 10 bei einer integrierten Elektronenladung von $1000 \mu\text{Ah}$. Zusätzliche Verluste ergeben sich auch aus Ablagerungen auf der Oberfläche, insbesondere von Kohlenwasserstoffen, entweder aus dem Ionenstrahl oder aus einem verunreinigten Vakuumsystem. Es ist deshalb von Vorteil, den SEV in einem sauberem Vakuumsystem zu betreiben, falls minimale Verunreinigungen und daraus folgend lange Lebensdauer erreicht werden sollen.

2.6.5 Microchannel Plate Detektor

Die Verstärkung eines SEVs mit kontinuierlicher Dynode hängt vom Verhältnis der Länge zum Durchmesser ab, wodurch eine Miniaturisierung ermöglicht wird. Die Kombination einer Vielzahl kleiner Kanäle ($5 \mu\text{m}$ – $25 \mu\text{m}$ Durchmesser) in einer ebenen Struktur ergibt ein sogenanntes Microchannel Plate (MCP). So bilden die parallel angeordneten winzigen SEVs mit kontinuierlicher Dynode einen kompakten SEV zum Nachweis von Ionen. Die geringe Länge der Kanäle limitiert die angelegte Hochspannung auf maximal 1200 V, wodurch eine Verstärkung von bis zu 25.000



Continuous Dynode Electron Multiplier

Micro-Channel Plate Electron Multiplier

Abb. 23 Prinzip der Elektronenvervielfachung in einem SEV mit kontinuierlicher Dynode (*links*) und einem Multi Channel Plate (MCP, *rechts*). Das MCP ist als Einheit mit einem außerhalb der Achse angeordneten Faraday-Detektor und einem Photonen-Beam-Stop in der Achse gebaut. Im Faraday-Detektor-Modus wird der Eingang des MCP auf das Anodenpotenzial gelegt, so dass die Ionen auf den Faraday-Detektor umgelenkt werden. Die störende Nulllinienverschiebung durch aus der Ionenquelle stammende Photonen und die von ihnen ausgelösten Foto-Elektronen wird so wirksam ausgeschaltet [51]:

resultiert. In Abb. 23 ist der Aufbau eines MCP mit zusätzlichem Faraday-Detektor gezeigt [51]. Der Eingang des MCP liegt auf einem Potenzial von -1200 V , das Potenzial des Ausgangs wird zwischen -600 V und -50 V variiert, um die Verstärkung des MCP im Bereich zwischen 100 und 25.000 einzustellen. Die aus dem MCP austretenden Elektronen werden auf einem Elektronendetektor-Element gesammelt, das mit einem bipolaren Elektrometer-Verstärker verbunden ist. Das gezeigte System kann auch im Faraday-Detektor-Modus betrieben werden. Hierzu wird die Hochspannung am Eintritt des MCP weggeschaltet und stattdessen die Anodenspannung aufgeschaltet, wodurch die Ionen auf den Faraday-Detektor abgelenkt werden. Das Signal des bipolaren Elektrometers wird bei Messungen mit dem Faraday-Detektor invertiert, um wie bei Messungen mit dem MCP ein positives Signal bei der Ionenstrommessung zu erhalten. Der Verstärkungsfaktor G eines MCP kann durch die Messung des Signals eines (kleinen) Peaks sowohl im Faraday-Detektor Modus als auch im MCP-Modus bestimmt werden. Für eine korrekte Bestimmung wird für beide Detektoren jeweils nur die Netto-Peakhöhe nach Abzug einer eventuell vorhandenen Nullpunktsverschiebung berücksichtigt:

$$G = \frac{I_{EM} - BS_{EM}}{I_{FC} - BS_{FC}} \quad (20)$$

Wobei I_{EM} die Peakhöhe im MCP-Modus, BS_{EM} das Nullpunktssignal (Baseline) im MCP-Modus und entsprechend I_{FC} und BS_{FC} Peakhöhe bzw. Nullpunktssignal im Faraday-Detektor-Modus sind. Eine der positiven Eigenschaften von MCPs mit

kleinen Kanaldurchmessern ($5 \mu\text{m}$) besteht darin, dass sie bei hohen Drücken bis 1 Pa eingesetzt werden können. Dies erlaubt den Einbau eines MCP in ein Hochdruck-RGA und dessen Betrieb über den ganzen für das RGA zulässigen Druckbereich [52]. Bei diesen hohen Drücken werden in dem aus Ionen und Elektronen gebildeten Plasma in der Ionenquelle auch Photonen gebildet, die durch das Quadrupol hindurch auf den Faraday-Detektor auftreffen können. Die hierdurch ausgelösten Photo-Elektronen würden das Messergebnis verfälschen. Deshalb lässt man wie in Abb. 23 gezeigt, die Photonen auf einen geerdeten Photonen-Beam-Stop auftreffen, die Ionen hingegen werden durch das am Eingang des MCP angelegte Anodenpotenzial auf den Faraday-Detektor umgelenkt. So resultiert eine präzise Bestimmung des Ionenstroms ohne dass eine (schwierig durchzuführende) Korrektur des Photo-Elektronen-Stroms durchgeführt werden müsste.

2.7 Steuersoftware für Massenspektrometer

Eine wesentliche Komponente eines modernen Massenspektrometers ist der Kommunikations-Befehlssatz und die darauf aufbauende Software zur Steuerung und zum Betrieb des Gerätes. Die Software stellt die Bedienkonsole dar, über die das Gerät gesteuert wird und über die die Ergebnisse verschiedener Betriebs-Moden wie der Scan über einen vordefinierten Massenbereich, die Überwachung ausgewählter Massenzahlen über einen gewissen Zeitraum, die Lecksuche und die Aufnahme prozessspezifischer Daten in Verbindung mit Massenspektrometerdaten angezeigt werden.

2.7.1 Analoger Scan, Ionenstrom in Abhängigkeit von der Masse

Die grundlegende Mess- und Anzeigeart von Massenspektrometer-Daten ist das analoge Massenspektrum (Abb. 8 oder 15). Zur Parametrisierung eines solchen analogen Scans muss über die Software der zu überstreichende Massenbereich, die Anzahl von Messpunkten pro Masseneinheit sowie die Integrationszeit für die Messung des Ionenstromes definiert werden können. Diese Parameter definieren der RGA-Elektronik die Anfangsmasse, die Messgeschwindigkeit, die Integrationszeit für die Strommessung und die Endmasse. Diese Informationen sind notwendig, damit die Datenaufnahme, Datenübertragung und Darstellung während eines laufenden Scans problemlos funktioniert. Zur Kontrolle der Peak-Form müssen pro Masse mindestens 5 Messpunkte zur Verfügung stehen. Einige RGAs bieten sogar 10, 25 oder 100 Messpunkte pro Masse an, so dass umfangreiche Aussagen über Ionen-Transmission, eventuelle Kontamination oder Aussagen über die Beteiligung zur Nachbarmasse gemacht werden können. Allerdings muss für die Aufnahme der höheren Anzahl von Punkten pro Masse auch mehr Messzeit in Anspruch genommen werden. Bei magnetischen Massenspektrometern ist die Peakbreite proportional zur Masse, so dass bei niedriger Masse sehr schmale Peaks resultieren. Die Schrittweite für den analogen Scan wird deshalb bevorzugt nach Gl. 17 angepasst.

Die Verlangsamung der Messung durch die Aufnahme mehrerer Messpunkte pro Masse ist oftmals so groß, dass schnelle Vakuumprozesse nicht mehr verfolgt

werden können. Die Reduktion auf nur noch einen Punkt pro Massenzahl ist hier die bestmögliche Lösung. Oftmals wird dieser Messmodus auch als „Scan Bargraph“ bezeichnet. Hierbei besteht aber dann die Forderung, dass dieser eine Messpunkt das Maximum des Ionenstromes repräsentiert, was eine stabile Massenskala und Möglichkeiten zur Kalibrierung der Massenskala bedingt, um die Peakmaxima exakt zu definieren. Wird diese Kalibrierung mit einem geeigneten Gas durchgeführt, kann der Benutzer über den gesamten Massenbereich messen und auf die auf jeder nominellen Masse gemessene Intensität vertrauen. Dieser Modus ist besonders dann hilfreich, wenn nach unbekannten Gasen gesucht wird, und kann innerhalb von Sekunden durchgeführt werden. Bei wiederholten Scans kann dann jede beliebige Masse selektiert und ihr Verlauf in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt werden.

2.7.2 Messung ausgewählter Massenzahlen

Nachdem die den Prozess charakterisierenden Massenzahlen bestimmt sind, kann das Messrezept auf diese Massenzahlen eingeschränkt werden, was eine sehr viel höhere Messgeschwindigkeit ermöglicht. Damit können recht komplexe Prozesse in ihrem zeitlichen Ablauf beobachtet werden (Abb. 24).

2.7.3 Lecksuch-Modus

Für die Lecksuche mittels RGA wird hauptsächlich Helium als Testgas eingesetzt. Die Flexibilität und der große Massenbereich eines RGAs erlauben aber auch den Einsatz anderer Testgase wie z. B. H₂ oder SF₆. Fast alle handelsüblichen Programme haben Funktionen, die die Größe des Lecks in einem Graph in Abhängigkeit von der Zeit darstellen und parallel dazu einen Ton erzeugen, dessen Tonhöhe mit der Leckrate variiert.

2.8 Weitere Einsatzmöglichkeiten von Massenspektrometern

Neben der klassischen Restgas- und Prozessgasanalyse können Massenspektrometer weitere wichtige Informationen über Vakuumprozesse liefern. In MBE-(Molecular Beam Epitaxie) Anlagen können mittels geeigneter Blenden und Einsatz einer Crossbeam-Ionenquelle direkt die Molekularstrahlen aus den verschiedenen Verdampfungsquellen analysiert werden. Diese Resultate werden zur Steuerung der Quellen benutzt, um stöchiometrische Schichtzusammensetzungen zu erreichen [25]. Die sehr hohe Empfindlichkeit des Massenspektrometers ermöglicht selbst die Regelung von Prozessen mit extrem niedrigen Aufdampfraten von <0,01 nm/s [53, 54]. In Kombination mit einem elektrostatischen Energiefilter können Quadrupol-Massenspektrometer auch zur Plasma-Diagnose (Abb. 25) [55, 56] und zur Prozesskontrolle bei Ätzprozessen (Endpunkt-Bestimmung) eingesetzt werden (Abb. 24).

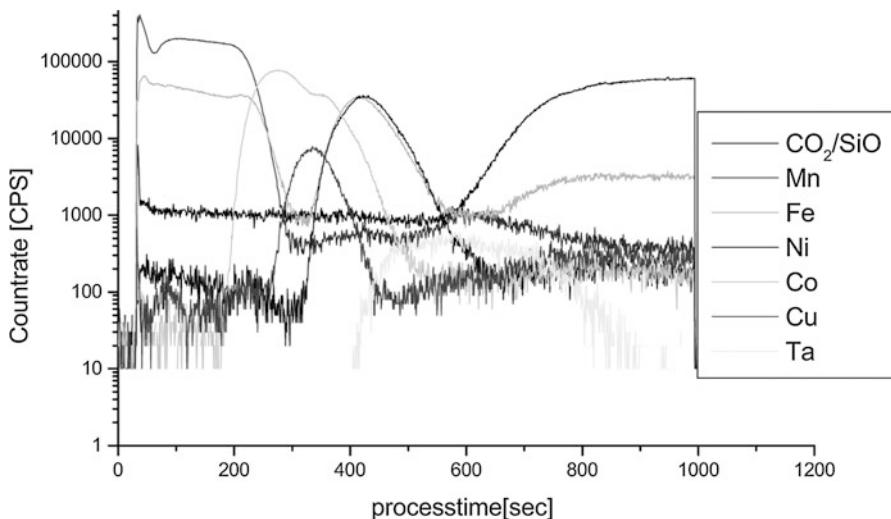


Abb. 24 Intensitäten (countrate) verschiedener Komponenten bei einem Ionen-Ätzprozess eines Wafers mit komplexem Schichtaufbau. Die Analyse wurde mit einem Quadrupol-Massenspektrometer mit vorgeschalteter Ionenoptik durchgeführt. Derartige Analysen spielen eine entscheidende Rolle bei der Bestimmung von Prozess-Endpunkten. Mit freundlicher Genehmigung der INFICON AG

3 Partialdruckmessung mit optischen Methoden

Seit den 90er-Jahren des letzten Jahrhunderts finden optische Methoden der Partialdruckmessung vermehrt Interesse, weil die rasante Entwicklung der optischen Speicher- und Kommunikationstechnologie Laserquellen, Spiegel und Detektoren etc. bereitstellt, die in Zukunft preislich erschwingliche optische Partialdruckmessgeräte ermöglichen könnten. Auch einzelne Lecksucher (Kap. ► „Leckdetektoren“) nutzen bereits Absorptionsmethoden .

Verbreitete Moleküle in Hochvakuumssystemen sind H_2O , CO , CO_2 , CH_4 und höhere Kohlenwasserstoffe. Alle diese zweiatomigen Moleküle besitzen Rotations-Vibrationsübergänge im nahen (Wellenlänge $\lambda > 0,7 \mu\text{m}$) und mittleren ($> 2 \mu\text{m}$) Infrarot (IR) und sind deswegen IR-Absorptionsmessungen zugänglich. Die Absorption eines isolierten IR-Strahls in einem Gas wird durch das Lambert-Beer'sche Gesetz

$$I(\lambda^{-1}, L) = I_0 \lambda^{-1} \exp(-S\Phi(\lambda^{-1} - \lambda_0^{-1})nL) \quad (21)$$

beschrieben. Hierin ist λ^{-1} die Wellenzahl, $I(\lambda^{-1}, L)$ die durch das Gas transmittierte Intensität nach der absorbierenden Wegstrecke L , $I_0(\lambda^{-1})$ die eingestrahlte Intensität, n ist die Anzahldichte der absorbierenden Molekülart, S ist die wellenzahlunabhängige Linienstärke pro Einheit der Moleküldichte und Φ ist die sogenannte Linienformfunktion, die auf

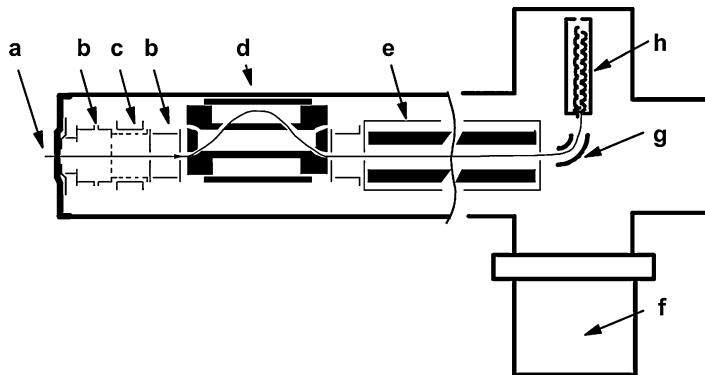


Abb. 25 Differentiell gepumptes Quadrupol-Massenspektrometer für kombinierten Ionen- und Neutralteilchen-Nachweis bei Plasma-Prozessen: *a* Elektrisch isolierte Extraktionsblende mit frei definierbarem Potenzial, *b* Ionenlinsen, *c* Elektronenstoß-Ionenquelle mit einstellbarer Elektronenenergie für Prozessgas-Analyse und Radikalen-Nachweis, *d* elektrostatischer Energiefilter CMA (Cylindrical Mirror Analyzer), *e* Quadrupol-Analysator mit Massenbereich bis 2048 amu, *f* Turbo-molekularpumpe, *g* Ionen-Umlenkeinheit zur Reduktion von Untergrundeffekten durch Photonen, *h* hochlegbarer SEV für den Nachweis von positiven und negativen Ionen. Mit freundlicher Genehmigung der INFICON AG

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Phi(\lambda^{-1} - \lambda_0^{-1}) d\lambda^{-1} = 1 \quad (22)$$

normiert ist. Das Produkt $S \Phi n$ wird gewöhnlich als linearer Absorptionskoeffizient bezeichnet.

Misst man somit die transmittierte Intensität in Abhängigkeit von der Wellenlänge (Wellenzahl) und kennt die Linienstärke S , so kann der Partialdruck des absorbierenden Gases mittels der Gleichung

$$p = \frac{kT}{S(T)\Phi(\lambda^{-1} - \lambda_0^{-1})L} \ln \left(\frac{I_0(\lambda^{-1})}{I(\lambda^{-1})} \right) \quad (23)$$

ermittelt werden.

Der Vorteil dieser optischen Bestimmungsmethode ist, dass der absolute Partialdruck aus der Messung direkt erhalten wird und keine vorherige Kalibrierung, wie beispielsweise beim Quadrupol-Massenspektrometer, notwendig ist.

Mit konventioneller Lock-in-Technik und einer Vielfachreflexionszelle wurde gezeigt [57, 58] (Abb. 26), dass Partialdrücke von 10^{-5} Pa für CO (λ um $4,6 \mu\text{m}$) gemessen werden können, wobei bei 10^{-2} Pa die Messunsicherheiten nur 3 % betragen. Der Totaldruck kann dabei bis zu 1 kPa betragen, ein Bereich, in dem der Betrieb eines Quadrupol-Massenspektrometers (Abschn. 2) nicht mehr möglich ist. Für CO_2 bei 30 Pa wurde eine Messunsicherheit von 0,5 % erreicht [59].

Abb. 26 Normiertes Absorptionssignal der R(10)-Linie ($\lambda^{-1} = 2183,22 \text{ cm}^{-1}$) von CO im fundamentalen Schwingungs-Rotationsband bei $p = 1,07 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$, $L = 27,236 \text{ m}$. Im unteren Teil sind die Residuen gegenüber der theoretischen, angepassten Kurve gezeigt [60]

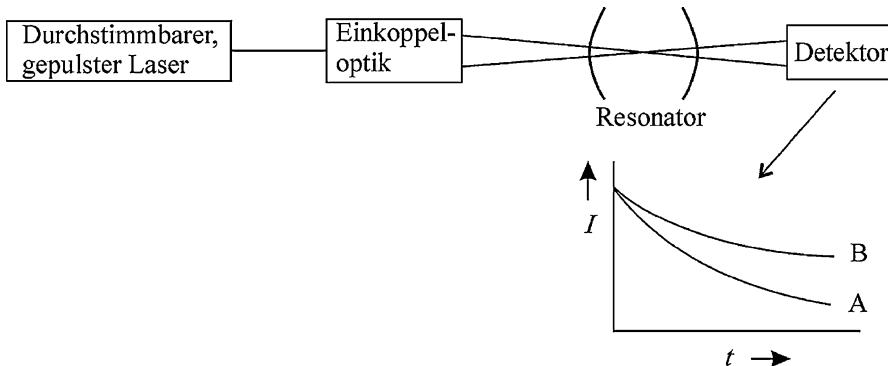
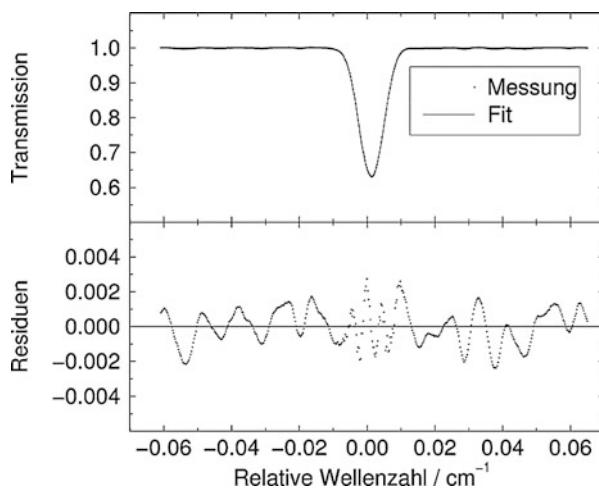


Abb. 27 Die Resonatorabklingmethode zur quantitativen Absorptions- und Partialdruckmessung. Das zeitliche Abklingverhalten des in einen Resonator eingeschossenen Laserpulses wird gemessen. Je schneller dieser abfällt (Fall A), desto höher ist die Absorption (Absorption bei A größer als bei B)

McAndrew und Inman haben die IR-Absorptionsmethode benutzt, um Feuchtigkeitsmessungen im ppb-Bereich von Reinstgasen oder reaktiven Gasen für die Halbleiterindustrie durchzuführen [60, 61], oder um die Reinigungsmethoden von Ätzkammern zu testen [62].

Genaue Feuchtigkeitsmessungen oder andere Partialdruckmessungen können auch mit der sogenannten Resonator-Abklingspektroskopie (cavity-ring-down-spectroscopy, CRDS) durchgeführt werden [63–65] (Abb. 27). Aus dem zeitlichen Verhalten des Abklingsignals des Laserlichts aus einem Resonator nach einem eingeschossenen Puls lässt sich bei verschiedenen Wellenlängen das Absorptionspektrum und damit n bzw. p genau bestimmen.

Auch resonanzverstärkte Photo-Ionisation von Gasteilchen, kombiniert mit einem TOF-(time-of-flight) Massenspektrometer wurden zur Bestimmung von Partialdrücken eingesetzt, dies herab bis zu 10^{-10} Pa [63].

Die beschriebenen Methoden haben allerdings den Nachteil, dass nur eine Gasart analysiert werden kann und diese Gasart vorher bekannt sein muss. Mit Fourier-transformations-Spektrometern ist es jedoch gelungen, mehrere Gase gleichzeitig in einem CVD-Prozess zu detektieren [67]. Zurzeit werden auch schmalbandige Quellen entwickelt (OPOs, Optisch-Parametrischer Oszillator, Frequenzkämme), mit denen das ganze Spektrum im IR überdeckt werden kann, so dass auch die Perspektive besteht, künftig einmal statt einem Massenscan einen Wellenlängenscan zur Charakterisierung eines Gasgemisches im Vakuum durchführen zu können.

Literatur

1. DIN 28410: Vakuumtechnik; Massenspektrometrische Partialdruck-Meßgeräte, Begriffe, Kenngrößen, Betriebsbedingungen (1968)
2. Basford, J.A., Boeckmann, M.D., Ellefson, R.E., Filippelli, A.R., Holkeboer, D.H., Lieszkovszky, L., Stupak, C.M.: Recommended practice for the calibration of mass spectrometers for partial pressure analysis. *J. Vac. Sci. Technol. A* **11**, A22 (1993)
3. NIST, EPA, NIH Mass Spectral Data Base, Version 1, (Software File) or internet search. <http://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser.html>. (1995). Zugriffen am 17.08.2017
4. Summers R.L.: NASA Technical Note, NASA TN D5285 (1969)
5. Dempster, A.J.: A new method of positive ray analysis. *Phys. Rev.* **11**, 316 (1918)
6. Bleakney, W.: A new method of positive ray analysis and its application to the measurement of ionization potentials. *Phys. Rev.* **34**, 157 (1929)
7. Nier, A.O.C.: A mass spectrometer for routine isotope-abundance measurements. *Rev. Sci. Instrum.* **11**, 212 (1940)
8. Nier, A.O.C.: A mass spectrometer for routine isotope and gas analyses. *Rev. Sci. Instrum.* **18**, 398 (1947)
9. Inghram, M.G., Hayden, R.J.: A Handbook on Mass Spectrometry, Nuclear Science Series, Report No. 14. National Academy of Science, Washington (1954)
10. Duckworth, H.E., Barber, R.C., Venkatasubramanian, V.S.: Mass Spectrometry, Bd. 4. Cambridge University Press, Cambridge (1990)
11. Austin, W.E., Holme, A.E., Leck, J.H.: Quadrupole Mass Spectrometry and Its Applications (Hrsg. J.H. Dawson), S. 121–152. American Institute of Physics, Woodbury (1995)
12. Brubaker, W.M.: NASA Report, NASW 1298 (1970)
13. Hofmann, G.A.: Quadrupole mass spectrometers of various performance groups. *Vacuum* **24**, 65 (1974)
14. Blessing, J.: Research & Development September (1987)
15. INFICON: Closed Ion Source, Bulletin BR31D38K (1992)
16. Koprion, J., Muralt, P., Rettinghaus, R., Strasser, G.: *Vacuum* **41**, 2106–2108 (1990)
17. Kohl, W.H.: Handbook of Materials and Techniques for Vacuum Devices, S. 487–502. American Institute of Physics, Woodbury (1995)
18. Kohl, W.H.: Handbook of Materials and Techniques for Vacuum Devices, S. 262–264, 240. American Institute of Physics, Woodbury (1995)
19. Cole, C.R., et al.: Contribution and origin of H_3O^+ in the mass spectral peak at 19 amu. *J. Vac. Sci. Technol. A* **22**, 2056–2060 (2004)
20. INFICON: Ion-Molecule Reactions. Technical Note (2002)
21. Redhead, P.A., Hobson, J.P., Kornelsen, E.V.: The Physical Basis of Ultrahigh Vacuum, S. 174–175. American Institute of Physics, Woodbury (1993)

22. Watanabe, F.: Very-low outgassing rate, separable, aluminium-flanged, hot-cathode ion source for a residual gas analyzer. *J. Vac. Sci. Technol. A* **8**, 3890 (1990)
23. Watanabe, F., Kasai, A.: Low outgassing residual gas analyzer with a beryllium-copper-alloy-flanged ion source. *J. Vac. Sci. Technol. A* **13**, 497 (1995)
24. Huber, W.K., Müller, N., Rettinghaus, G.: Total and partial pressure measurement in the low 10^{-12} mbar range. *Vacuum* **41**, 2103–2105 (1990)
25. Müller, N.: Use of quadrupole mass spectrometers in ultrahigh vacuum systems. *Vacuum* **44**, 623–626 (1993)
26. Ellefson, R.E., Moddeman, W.E., Dylla, H.F.: Hydrogen isotope analysis by quadrupole mass spectrometry. *J. Vac. Sci. Technol.* **18**, 1062 (1981)
27. Bleakney, W., Hipple, J.A.: A new mass spectrometer with improved focusing properties. *Phys. Rev.* **53**, 521 (1938)
28. Robinson, C.E., Hall, L.G.: Small general purpose cycloidal-focusing mass spectrometer. *Rev. Sci. Instrum.* **27**, 504 (1956)
29. Sommer, H., Thomas, H.A., Hipple, J.A.: The measurement of e/M by cyclotron resonance. *Phys. Rev.* **82**, 697 (1951)
30. Alpert, D., Buritz, R.S.: Ultra-high vacuum. II. Limiting factors on the attainment of very low pressures. *J. Appl. Phys.* **25**, 202 (1954)
31. Brydon, W.A., Benson, R.C., Ecelberger, S.A., Phillips, T.E., Cotter, R.J., Fenselau, C.: The tiny-TOF mass spectrometer for chemical and biological sensing. *J. Hopkins APL Tech. Dig.* **16**, 296 (1995)
32. Gibson, J.R., Taylor, S.: Rapid Commun. Mass Spectrom. **14**, 1669–1673 (2000)
33. Holkeboer, D.H., Karandy, T.L., Currier, F.C., Frees, L.C., Ellefson, R.E.: Miniature quadrupole residual gas analyzer for process monitoring at mTorr pressures. *J. Vac. Sci. Technol. A* **16**, 1157 (1998)
34. Dawson, P.H.: Quadrupole mass spectrometry and its applications, S. 13–36. American Institute of Physics, AVS Classics Series, Woodbury (1995)
35. Austin, W.E., Leck, J.H., Batey, J.H.: Study of the performance of a group of quadrupole mass spectrometers. *J. Vac. Sci. Technol. A* **10**, 3563 (1992)
36. Lieszkovszky, L., Filippelli, A.R., Tilford, C.R.: Metrological characteristics of a group of quadrupole mass spectrometers. *J. Vac. Sci. Technol. A* **8**, 3838 (1990)
37. Cowen, M.C., Allison, W., Batey, J.H.: Electron space charge effects in ion sources for residual gas analysis. *Meas. Sci. Technol.* **4**, 72 (1993)
38. Cowen, M.C., Allison, W., Batey, J.H.: Non-linearities in sensitivity of quadrupole partial pressure analyzers operating at higher pressures. *J. Vac. Sci. Technol. A* **12**, 228 (1994)
39. Badman, E.R., Cooks, R.G.: Miniature mass analyzers. *J. Mass Spectrom.* **35**, 659–671 (2000)
40. Holkeboer, D.H.: Method of Manufacturing a Miniature Quadrupole Using Electrode-Discharge Machining. US Patent 5,852,270, 22.12.1998 (1998)
41. Ferran, R.J., Boumsellek, S.: High-pressure effects in miniature arrays of quadrupole analyzers for residual gas analysis from 10^{-9} to 10^{-2} Torr. *J. Vac. Sci. Technol. A* **14**, 1258 (1996)
42. Syms, R.R.A., Tate, T.J., Ahmad, M.M., Taylor, S.: Design of a microengineered electrostatic quadrupole lens. *IEEE Trans. Electron Devices* **45**, 2304 (1998)
43. Taylor, S., Tindall, R.F., Syms, R.R.A.: Silicon based quadrupole mass spectrometry using micromechanical systems. *J. Vac. Sci. Technol. B* **19**, 557 (2001)
44. Freidhoff, C.B., Young, R.M., Sriram, S., Braggins, T.T., O'Keefe, T.W., Adam, J.D., Nathanson, H.C., Syms, R.R.A., Tate, T.J., Ahmad, M.M., Taylor, S., Tunstall, J.: Chemical sensing using nonoptical microelectromechanical systems. *J. Vac. Sci. Technol. A* **17**, 2300 (1996)
45. Diaz, J.A., Giese, C.F., Gentry, W.R.: Sub-miniature ExB sector field mass spectrometer. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **12**, 619–632 (2001)
46. Ermakov, A.V., Hinch, B.J.: An electrostatic autoresonant ion trap mass spectrometer. *Rev. Sci. Instrum.* **81**, 0103107 (2010)
47. Brucker, G.A., Van Antwerp, K.D., Rathbone, G.J., Heinbuch, S.C., Schott, M.N., Hinch, B.J., Ermakov, A.V.: Electrostatic ion trap. US Patent 8,586,918, 19.11.2013 (2013)

48. Brucker, G.A., Rathbone, G.J.: Autoresonant trap mass spectrometry. *Int. J. Mass Spectrom.* **295**, 133 (2010)
49. Hamamatsu, Inc., Model R5150 series Compact Ion Detector Brochure. <http://www.hamamat-su.com/jp/en/R5150-10.html>. Zugriffen am 17.08.2017
50. Burle Technologies, Inc. Channeltron® Electron Multiplier Handbook for Mass Spectrometer Applications (2001)
51. Parfitt, W.E., Karandy, T.L., Frees, L.C., Ellefson, R.E.: Ion collector assembly. US Patent 6,091,068, 18.07.2000 (2000)
52. Laprade, B., Cochran, R.: Operation of Microchannel Plate Based Detectors at Elevated Pressure. American Society for Mass Spectrometry Conference (1997)
53. Peter, G., Koller, A., Vazquez, S.: A new electron beam evaporation source for Si molecular beam epitaxy controlled by a quadrupole mass spectrometer. *J. Vac. Sci. Technol. A* **9**, 3061 (1991)
54. Koprio, J.A., Peter, G., Fischer, H.: Quadrupole mass spectrometer monitored and controlled thin film deposition processes under ultrahigh vacuum conditions. *Vacuum* **38**, 783–786 (1988)
55. Wieers, E.: Thesis: Limburgs Universitair Centrum. Dipenbeek, Belgium (2002)
56. Kersten, H., Deutsch, H., Steffen, H., Kroessen, G.M.W., Hippler, R.: The energy balance of substrate surfaces during plasma processing. *Vacuum* **63**, 385–431 (2001)
57. Lanzinger, E., Jousten, K., Kühne, M.: Partial pressure measurement by means of infrared laser absorption spectroscopy. *Vacuum* **51**, 47–51 (1998)
58. Jousten, K., Lanzinger, E., Kühne, M.: Genaue Linienstärkebestimmung von CO-Übergängen im mittleren Infrarot zur Teilchendichtemessung, VDI Bericht Nr. 1667, Optische Analysenmesstechnik 99–104 (2002)
59. Jousten, K., Padilla, G., Bock, Th.: Investigation on tunable diode laser absorption spectroscopy for its application as primary standard for partial pressure measurements, 4 p. *J. Phys. Conf. Ser.* **100**, 092005, IOP Publishing. Proceedings IVC-17/ICSS-13 and ICN+T2007. (2008) doi:[10.1088/1742-6596/100/9/092005](https://doi.org/10.1088/1742-6596/100/9/092005)
60. McAndrew, J.F., Inman, R.S., Jurcik, B.: Gaseous contaminant measurement for semiconductor processing by diode laser spectroscopy. *J. Inst. Environ. Sci.* **38**, 22–29 (1995)
61. Inman, R.S., McAndrew, J.F.: Application of tunable diode laser absorption spectroscopy to trace moisture measurements in gases. *Anal. Chem.* **66**, 2471–2479 (1994)
62. McAndrew, J.F., Inman, R.S.: Using diode laser spectroscopy to evaluate techniques for acceleration of etch chamber evacuation. *J. Vac. Sci. Technol. A* **14**, 1266–1272 (1996)
63. Zalicki, P., Zare, R.N.: Cavity ring-down spectroscopy for quantitative absorption measurements. *J. Chem. Phys.* **102**, 2706–2717 (1995)
64. Hodges, J.T., Looney, J.P., van Zee, R.D.: Laser bandwidth effects in quantitative cavity ring-down spectroscopy. *Appl. Optics* **35**, 4112–4116 (1996)
65. Hodges, J.T., Looney, J.P., van Zee, R.D.: Response of a ring-down cavity to an arbitrary excitation. *J. Chem. Phys.* **105**, 10278–10288 (1996)
66. Looney, J.P., et al.: Measurement of CO pressures in the UHV regime using resonance-enhanced multiphoton-ionization time-of-flight mass spectroscopy. *J. Vac. Sci. Technol. A* **11**, 3111–3120 (1993)
67. Neill, J.A., Passow, M.L., Cotler, T.J.: Infrared absorption spectroscopy for monitoring condensable gases in chemical vapor deposition applications. *J. Vac. Sci. Technol. A* **12**, 839–845 (1994)