
Assistant Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Andreas Limbeck



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN
Vienna University of Technology

Diplomarbeit

Entwicklung einer LA-ICP-MS Methode zur Quantifizierung von Natrium in Polymerdünnfilmen

Ausgeführt am Institut für
Chemische Technologien und Analytik der Technischen Universität Wien

unter der Anleitung von
Assistant Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Andreas Limbeck

Erstellt von
Thomas Anderl, BSc

Ruthnergasse 172/87
1210 Wien

Wien, am

Thomas Anderl, BSc.

*Und plötzlich weißt du:
„Es ist Zeit, etwas Neues zu beginnen,
und dem Zauber des Anfangs zu vertrauen.“*

Eckhart von Hochheim

Kurzfassung

Die Messung von Spurenelementen ist heute so wichtig wie noch nie zuvor, besonders in dem Bereich der Ultrapurenanalytik wird ihr immer höhere Bedeutung zugeschrieben. Das liegt unter anderem daran, dass schon ein geringer Gehalt eines Elements oder einer Verbindung die chemischen und physikalischen Eigenschaften eines Stoffes maßgeblich beeinflussen können. So können zum Beispiel Spuren mancher Elemente oder auch Verbindungen toxisch wirken. Ein anderes Beispiel wäre Schwefel, welcher schon in $\mu\text{g/g}$ Bereich als Katalysatorgift wirken kann. Eine Problematik, mit der die Halbleiterindustrie zu kämpfen hat, stellen mobile Ionen dar, zu denen die Kationen der Elemente Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium, Kalzium und Wasserstoff zählen. Eben diese üben einen starken Einfluss auf die Lebenszeit von Halbleiterchips aus. Besonders das Natrium-Kation (Na^+) stellt ein großes Problem dar, weil dieses das Potential besitzt, einen selbstsperrenden n-MOSFET in einen selbstleitenden umzuwandeln. Demnach wäre die Kenntnis über die Konzentration von Na^+ -Spuren in Halbleiterbauteilen von elementarem Nutzen, wobei nicht nur Information über den durchschnittlichen Gehalt, sondern auch über die Verteilung benötigt wird.

Allerdings ist die qualitative wie auch quantitative Bestimmung von Spurenelementen in Feststoffproben nicht trivial. Dies liegt vor allem daran, dass die meisten Analysemethoden, weder die nötige Sensitivität noch die erforderliche laterale Auflösung aufweisen. Beide Voraussetzungen müssen jedoch erfüllt sein um eine Ultrapurenelementanalytik zu betreiben. Aufgrund der sehr guten Nachweisgrenzen von einigen hundert ng/g Feststoffgehalt, bei einer Auflösung von wenigen μm erlangt die Laserablations-Massenspektrometrie mit induktiv gekoppelter Plasmaionenquelle im Bereich der Feststoffanalyse immer größere Beliebtheit. Allerdings liefert die Methode der ICP-MS nur relative Signale, weshalb sie nicht zu den absoluten Bestimmungsmethoden gezählt werden kann. Ergo muss für die Sicherheit einer genauen Spurenbestimmung ein Standard herangezogen werden. In der Literatur wird am häufigsten die Verwendung sogenannter matrixangepasster Standards beschrieben, da diese potentielle Matrixeffekte umgehen können.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung von Natriumspuren in Polymeren mittels LA-ICP-MS entwickelt. Um dies jedoch gewährleisten zu

können, mussten wegen fehlender Referenzstandards mit einem Spincoater eigene Standards hergestellt werden, welche einen unterschiedlichen Gehalt an Natrium aufwiesen.

Das Einwiegen verschiedener organischer Salze zum Einstellen der Analyt-Konzentration zu den Polymerlösungen und die anschließende Verwendung eines Spincoaters zur Aufbringung dünner Kunststofffilme auf Siliziumwafer erwies sich zur Standardherstellung als äußerst effizient.

Um Unterschiede in der Dicke zwischen den Proben auszugleichen wurde das Kohlenstoffisotops ^{13}C , welches in der Literatur häufig Verwendung findet, zur Normalisierung der Messergebnisse evaluiert und zusätzlich die Homogenität bezüglich der Verteilung des Natriums innerhalb der Polymerschichten mittels ANOVA untersucht.

Da sich zeigte, dass bei unterschiedlichen Polymeren die Steigungen signifikant voneinander abwichen und deshalb eine externe Kalibration nicht für eine universelle Anwendung geeignet wäre, wurde zur Quantifizierung die Methode der Standardaddition gewählt.

Anschließende Messungen des P84-Polyimids (der Firma HP-Polymer) mit bekanntem Natriumgehalt durch Standardaddition beweisen die erfolgreiche Erarbeitung einer verlässlichen Quantifizierungsmethode mittels LA-ICP-MS.

Zuletzt rundete die Bestimmung zweier unbekannter Polyimid-Proben, bereitgestellt von einem namhaften Hersteller für Halbleiter, den Erfolg der Arbeit ab.

Abstract

The detection of trace elements has today become an important aspect of research, especially in the field of ultra-trace analysis. Only a small amount of an element or a compound can severely influence the chemical and physical properties of a substance. For example, traces of some elements or compounds can be toxic. Another example would be sulfur, which can act as a catalyst poison in amounts of $\mu\text{g/g}$. One challenge the semiconductor industry has to face are mobile ions, among which there are lithium, sodium, potassium, magnesium, calcium and hydrogen. These ions have a large influence on the life span of semi-conductor chips. Especially the sodium cation (Na^+) poses some challenges as it has the potential to transfer a conducting (self-conducting) into an isolating (self-locking) MOSFET. Therefore, it would be crucial to have information about the concentration of Na^+ -traces in semi-conductor components. Not only information about the average concentration are required, but also information about the distribution.

It has to be said that neither the qualitative nor the quantitative analysis of trace elements in solid samples is not a trivial matter. This is caused by the fact that most analytical methods do neither show the required sensitivity nor the lateral resolution. However, both requirements have to be met to carry out ultra-trace analysis. Due to the excellent detection threshold of only a few ng/g the LA-ICP-MS is obtaining more and more popularity in the field of analysis of solid samples.

However, the method of ICP-MS produces only relative signals and can therefore not be included into the group of absolute analytical methods. Therefore, for the sake of an exact trace detection, a standard must be established. The most quoted in publications is the use of matrix-matched standards as they can bypass potential matrix effects.

In the course of this thesis a new method of quantitative detection of sodium traces in polymers using LA-ICP-MS was developed. Due to missing reference standards it was necessary to use inhouse produced standards containing various concentrations of sodium-produced by spincoating – to obtain relevant data.

Dispensing different organic salts for setting the concentration of the analyte to the polymer solutions and the following use of a spincoater to apply thin layers of polymerfilms onto a silicium wafer has proved to be a highly efficient method of producing standards.

To avoid differing thicknesses between the samples the carbon isotope C13, which according to literature is frequently used, was evaluated for the normalization of the test readings. Furthermore, the homogeneity concerning the distribution of sodium inside the polymer layers was tested using ANOVA.

As it proved that in different polymers the slope of the calibration curve varied significantly and that therefore an external calibration would not be suitable for universal use, the method of standard addition for quantification was used.

Following measurements/ analyses by standard addition of the P84-Polyimids by the company HP-Polymer with known sodium concentration have proven a successful development of a reliable quantification method by LA-ICP-MS.

Finally this thesis is successfully concluded by the analysis of two unknown Polyimid-samples supplied by a famous semiconductor company.

Danksagung

Zunächst möchte ich mich bei meinem Betreuer Assistant Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Andreas Limbeck, für die Möglichkeit diese Arbeit zu schreiben, bedanken. Durch sein Engagement wurde mir bewusst, wie interessant die analytische Chemie sein kann und dass diese mir ebenso viel Freunde wie die synthetische Chemie bereitet.

Danken möchte ich auch Ao.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Herbert Hutter, welcher ebenfalls mein Interesse an der analytischen Chemie geweckt hat und mehr oder weniger den Grundstein für das Wechseln meines Wahlschwerpunktes gelegt hat.

Besonders danken möchte ich meinen zwei Kollegen Dipl.-Ing. Maximilian Bonta und Dipl.-Ing. Winfried Nischkauer. Diese zwei Personen sind mir während meiner gesamten Arbeit mit Rat und Tat zur Seite gestanden, hatten immer ein offenes Ohr für meine Probleme und sorgten außerdem durch ihre nette und humorvolle Art dafür, dass meine Motivation immer auf einem hohen Niveau gehalten wurde.

Weiteres möchte ich der gesamten restlichen Forschungsgruppe für die freundliche Aufnahme und die vielen unterhaltsamen Stunden, ob im Labor oder bei den Mittagspausen, danken.

Ebenso gebührt Dipl.-Ing. Stefan Schwab sowie mein Dank. Von ihm habe ich mein Wafermaterial bzw. Probenmaterial bezogen. An Stefan konnte ich mich zusätzlich immer mit Fragen, bezüglich Spincoating und Herstellung meiner Standards wenden.

Nicht verpassen möchte ich es der Firma HP-Polymer zu danken, die mir das verwendete P84-Polyimide gratis zu Verfügung gestellt hatte.

Einen besonderen Dank möchte ich auch meiner Frau Mag. Sonja Anderl, meinen Eltern Helmuth und Edith Raab und meinen Schwiegereltern Alfred und Edeltraud Anderl aussprechen. Mit deren mentaler Ermunterung in stressigen Zeiten und ihrer sowie finanziellen Unterstützung wurde es mir erst ermöglicht mein Studium soweit voranzutreiben.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	2
Abstract	4
Danksagung	6
1 Einleitung	9
1.1 Zielsetzung	11
2 Theoretischer Hintergrund	13
2.1 Halbleiterindustrie	13
2.1.1 Transistor	13
2.1.1.1 Bipolare Transistoren (BJT)	14
2.1.1.2 Feldeffekttransistoren (FET)	15
2.1.1.2.1 Isolierschicht-Feldeffekttransistoren (IGFET)	16
2.1.1.2.1.1 Metall-Oxid-Halbleiter-Feldeffekttransistor (MOSFET)	16
2.2 Polymere	18
2.2.1 Polyimide	19
2.2.1.1 Eigenschaften der Polyimide	19
2.2.1.2 Verarbeitung der Polyimide	20
2.2.1.3 Anwendung der Polyimide	20
2.3 Problem der Verunreinigungen	21
2.4 LA-ICP-MS	22
2.4.1 Laser Ablation	24
2.4.1.1 Prinzip der Laser Ablation	24
2.4.1.1 Aufbau und unterschiedliche Systeme einer Laser Ablation	24
2.4.1.2 Probleme der Laser Ablation	26
2.4.2 ICP-MS	26
2.4.2.1 Probeneintrag	27
2.4.2.2 Induktiv gekoppeltes Plasma – Erzeugung der Ionen	27
2.4.2.3 Vakuum Interface	28
2.4.2.4 Ionenoptik	30
2.4.2.5 Ionentrennung und Detektion	30
2.4.1 Störung der ICP-MS Analyse durch Spektrale Interferenzen	32
2.4.2 Quantifizierung	33
2.4.2.1 Externe Standardkalibration	33
2.4.2.2 Standardaddition	34
2.4.2.3 Interne Standardkalibration	36
2.4.2.4 Zertifizierte Referenzmaterialien (CRM)	37
2.5 Standardherstellung	38
2.5.1 Spincoating	38
3 Entwicklung einer LA-ICP-MS Methode zur Quantifizierung von Natrium in Polymerdünnfilmen	40
3.1 Herstellung der Standards	40

3.1.1	Auswahl des geeigneten Polymers	40
3.1.2	Auswahl des geeigneten Spikereagens	41
3.1.3	Auswahl der geeigneten Standard-Herstellungsmethode	42
3.1.3.1	Spincoating	42
3.1.3.1.1	Genereller Herstellungsprozess	42
3.1.3.1.2	Variation des Aufgabevolumens	43
3.1.3.1.1	Variation der Drehzahl	43
3.1.3.1.2	Variation der Viskosität	44
3.2	LA-ICP-MS- Messungen	45
3.2.1	Linienscanverfahren	46
3.2.1.1	Laserparameter	47
3.2.2	Prüfung der Homogenität	51
3.2.2.1	ANOVA	51
3.2.3	Erstellte Kalibrationsgeraden	53
3.2.3.1	Interner Standard - Kohlenstoffisotop ^{13}C	53
3.2.3.1.1	Schichtdickenkorrelation zwischen Ellipsometrie und LA-ICP-MS	54
3.2.3.1.1	Normalisierung der Messung mit dem Kohlenstoffisotop ^{13}C	55
3.2.1	Vergleich der Steigungen	56
3.2.2	Standardaddition des P84-Polyimids	59
3.2.3	Vermessung der Firmen-Proben	60
3.2.3.1	Polyimidprobe 1	61
3.2.3.2	Polyimidprobe 2	62
4	Zusammenfassung	63
5	Ausblick	66
6	Literaturverzeichnis	68
7	Anhang	72
7.1	Abbildungsverzeichnis	72
7.2	Tabellenverzeichnis	72
7.4	Analysezertifikat	73

1 Einleitung

Aus heutiger Sicht ist die Anwendung von Elektronik nicht mehr wegzudenken. Die Notwendigkeit dieser Technik ist uns im alltäglichen Leben oft nicht bewusst, da viele unserer heutigen „Bequemlichkeiten“ solch eine Selbstverständlichkeit geworden sind, dass wir es zum Teil nicht mehr wahrnehmen. Dies war jedoch nicht immer so. Als Beispiel sei ein einfacher Taschenrechner angeführt, welcher heute eine wesentlich größere Leistung erzielt, als die besten Computer vor rund 40 Jahren. Auch unsere Mobiltelefone sind ein anschauliches Beispiel. Vor rund 20 Jahren hätte niemand geglaubt, dass Smartphones, so wie sie heute am Markt sind, möglich wären. Grund für diese rasante Entwicklung ist die stetige Forschung und der daraus resultierende Fortschritt. Schon das Gesetz von Gordon Moore besagt, dass sich je nach Quelle die Anzahl der integrierten Transistoren eines Chips sich in einem Zeitraum von 12 bis 24 Monate verdoppeln und das ist in Abbildung 1 zur Veranschaulichung abgebildet. [1]

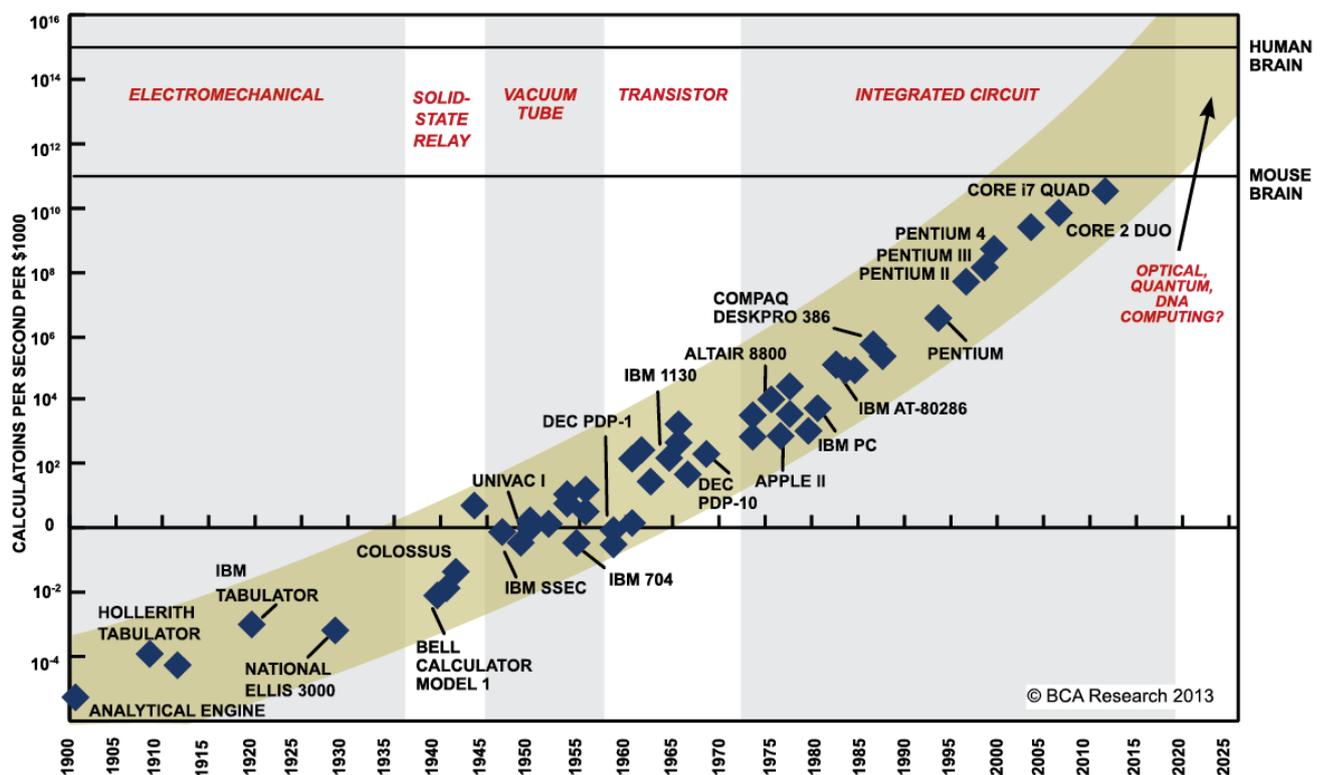


Abbildung 1: Gesetz von Moore [2]

Unter einem Transistor wird generell ein steuerbarer Widerstand verstanden, der im weitesten Sinne zum Ein- und Ausschalten von elektrischen Strömen dient. Im Laufe der Jahre wurde eine Vielzahl von verschiedenen Transistortypen entwickelt, wobei derzeit hauptsächlich der Metall-Oxid-Halbleiter-Feldeffekttransistor (MOSFET) eingesetzt wird. Der

MOSFET ist eine Weiterentwicklung des Feldeffekttransistors (FET), welcher von Julius Edgar Lilienfeld 1925 erfunden wurde. Da das Halbleitermaterial Silizium in der Natur nicht mit der nötigen Reinheit vorkommt, war zur damaligen Zeit die Herstellung eines FET noch nicht zugänglich. Erst durch die Herstellung von hochreinen Halbleiterkristallen in den 50er Jahren des letzten Jahrtausends konnte dieses Problem gelöst werden. [3] [4] Die hohe Anforderung der Reinheit stellt die Halbleiterindustrie auch heute noch vor große Probleme. So korreliert zum Beispiel die Konzentration von mobilen Ionen mit der Lebenszeit der Prozessorchips.

Besonderes Interesse wird den Na^+ -Ionen gewidmet. Denn schon bei verschwindend geringen Konzentrationen besitzen diese die unangenehme Eigenschaft, aufgrund ihrer hohen Mobilität leicht zu diffundieren, wodurch eine Migration in das Gateoxid des MOSFETS gegeben ist. Ist das Ion in der Isolationsschicht erst einmal angekommen, sitzt es dort fest und beeinflusst die elektrischen Eigenschaften des Chips. So wird unter anderem die Schwellspannung herabgesetzt, was dazu führt, dass ein selbstsperrender Transistor in einen selbstleitenden umgewandelt wird. Ergo kann dieser nicht mehr seiner ursprünglichen Funktion nachkommen und fällt somit aus. [5], [6], [7]

Da die eingebauten Transistoren in Folge immer kleiner werden ist es umso wichtiger, sauberer und genauer zu arbeiten, um einen Ausfall des Produkts zu vermeiden. Woher die Kontamination der Na-Kationen jedoch genau stammt, kann nicht eindeutig zugeordnet werden. Letztendlich besteht grundsätzlich bei jedem einzelnen Prozessschritt der Fertigung eine potentielle Gefahr der Verunreinigung. Eine mögliche Na^+ -Quelle könnte jedoch die Schutzschicht der Prozessoren sein. Um die Chips vor äußeren Einflüssen wie Elektrostatik, mechanischem Stress, etc. zu schützen, werden diese meist mit einer Polyimid-Schicht überzogen. [8] [9] Diese kann selbstverständlich Natrium enthalten und da eben diese Schichten direkten Kontakt mit dem Gateoxid besitzen, liegt die Vermutung der Kontaminationsgefahr nahe. Ob die Protektionsfilme jedoch tatsächlich für einen Ausfall des Chips verantwortlich gemacht werden können, kann nur durch eine geeignete Analyse geklärt werden. Die klassische Strategie würde einem Aufschluss des Chips mit nachfolgender flüssiger ICP-MS Analyse gleichkommen.

Diese Vorgehensweise bietet jedoch einige Nachteile. So kann mit einem Aufschluss zum Beispiel nur eine Durchschnittsanalyse über den gesamten Prozessor erstellt werden. Außerdem besteht ein hohes Risiko, durch die Einbringung von externem Natrium, das

Ergebnis zu verfälschen. Weiters kommt hinzu, dass diese Methode sehr zeitaufwendig ist und das Aufschließen von Kunststoffen generell nicht als Trivial anzusehen ist. Eine Alternative wäre demnach eine direkte Feststoffmessung. Auch hier sei erwähnt, dass für diese spezielle Anwendung die gängigen Methoden wie z.B. EDX oder RFA nicht die Methoden der Wahl sind. Der Grund dafür liegt meist in der fehlenden Empfindlichkeit. Auch die SIMS-Technik, welche zwar die nötigen Nachweisgrenzen sowie laterale Auflösung besitzt, weist ein generelles Quantifizierungsproblem auf.

Mit der LA-ICP-MS, ursprünglich eine Analysemethode für die Umweltanalytik und Materialcharakterisierung, die aber mittlerweile immer mehr Anklang in der biochemischen, biomedizinischen sowie organischen Polymeranalytik Anklang findet [10], [11], [12], [13], [14], wäre eine Bulk, als auch eine Mikrobereichsanalyse möglich. Außerdem können Spuren im untersten $\mu\text{g/g}$ Bereich problemlos ermittelt werden und wegen der direkten Messmethode ist die Kontaminationsgefahr mit Natrium weitaus geringer als bei der flüssigen ICP-MS Messung. Außerdem ist die gesamte Dauer der Analyse um einiges geringer.

Das Prinzip der LA-ICP-MS beruht darauf, dass kurze Laserpulse auf eine Feststoffoberfläche geschossen und diese infolge als festes Aerosol abgetragen werden. Jedoch tritt bei dieser Art von Analyse ein Matrixeffekt auf. Das bedeutet, dass der Abtrag von der Zusammensetzung der Probe (Matrix) abhängt. Für eine qualitative Untersuchung mag das nicht von nennenswerter Bedeutung sein, jedoch kann sich dieser matrixabhängige Abtrag negativ auf die quantitative Analyse auswirken. Als Faustregel gilt dennoch je kürzer der Puls und je kürzer die verwendete Wellenlänge des Lasers, desto matrixunabhängiger kann die Messung erfolgen. [15] [11], [16], [17]. Zusätzlich können zur Umgehung dieses Problems matrixangepasste Standards verwendet werden.

1.1 Zielsetzung

Das Ziel dieser Arbeit war, die Erarbeitung einer Methode zum Quantifizieren von Spurenelementen in Polymerdünnfilmen mittels LA-ICP-MS zu finden. Von besonderem Interesse stellte sich die Polymerklasse der Polyimide heraus, weil eben diese, wie oben erwähnt, eine Verwendung als Schutz von Transistoren gegen äußere Einflüsse finden. [8], [9] Das Vorhaben sollte, aufgrund fehlender zertifizierter Referenzstandards durch selbsterzeugte Standards, unter Normalisierung auf das Signal des ^{13}C -Isotops, welches in

organischen Polymeren ausreichend vorhanden ist, realisiert werden. In der Literatur ist die Vorgehensweise mit selbst hergestellten Standards, welche eine Quantifizierung in organischen Polymeren ermöglichen soll, schon durch diverse Arbeiten beschrieben. So verwendete beispielsweise Christoph Simons ABS¹-Standards für die Bestimmung von Pb, Br, Cd, Hg, und Cr unter Verwendung des Signals des Kohlenstoffisotops ¹³C als internen Standard. [13] Die Arbeit von Isabel De Schrijver beschäftigte sich mit der Ermittlung von Silber in diversen Kunststoffen (PP, ABS, NBR, POM²). Auch sie nutzte den vorhandenen Kohlenstoff als Hilfsmittel zur Quantifizierung. [18] Po-Hsiang Chi verwendete in seiner Arbeit ebenso das ¹³C-Isotop zur direkten Bestimmung von Verunreinigungen in Photoresists, welche in der Halbleiterindustrie Verwendung finden. [12] Jedoch wurden bis dato nur Bulk-Standards zur Quantifizierung herangezogen. Da die Dicke der aufgetragenen Polyimidfilme allerdings im µm-Bereich liegt, wäre die Entwicklung einer Strategie zum Herstellen von Dünnschichtstandards sinnvoll.

¹ ABS – Acrylnitril-Butadien-Styrol

² PP – Polypropylen, NBR - Nitrile Butadiene Rubber, POM - Polyoxymethylen

2 Theoretischer Hintergrund

2.1 Halbleiterindustrie

Die Halbleiterindustrie ist aufgrund der von ihr erzeugten Produkte aus unserer heutigen Welt nicht mehr wegzudenken. Wohin wir auch blicken, sehen wir elektronische Bestandteile. Ob es Computer, Laptop, Fernseher, Mobiltelefon, Uhren, diverse moderne Haushaltsgeräte oder Autos sind, in all diesen Gegenständen befinden sich Transistoren um den Stromfluss zu regeln. Da unsere Welt sehr schnelllebig geworden ist, müssen sich heutzutage nicht mehr die Menschen ihrer Umgebung anpassen, sondern es wird versucht, weitgehend die Umgebung an den Menschen anzupassen. Zwei Möglichkeiten, das Leben einfacher zu gestalten, sind Automatisierung und Miniaturisierung. Auch hier spielen die Transistoren wieder eine große Rolle. Je kleiner sie sind, desto kleiner kann der Bauteil hergestellt werden und je länger ihre Lebensdauer ist, desto länger können die „Chips“ die Funktion der Elektronik und somit die eventuelle Automatisierung aufrechterhalten.

Im Allgemeinen wird unter einem Halbleiter ein Stoff verstanden, bei dem im Gegensatz zu einem klassischen Isolator schon durchaus die Wärmeenergie bei Raumtemperatur genügt, um einzelne Elektronen aus der Bindung zu lösen und damit freie Ladungsträger zu generieren, welche bei einer angelegten Spannung einen Stromfluss erzeugen. Ein sehr wichtiges Halbleitererzeugnis für unsere gesamte elektronische Welt sind eben die Transistoren, auf welche im weiteren genauer eingegangen werden soll. [19]

2.1.1 Transistor

Als Transistor wird ein elektrisches Bauelement bezeichnet, welches sowohl zum „Ein-“ und „Ausschalten“ als auch zum Regeln von elektrischen Signalen genutzt wird. Wichtig ist, dass keinerlei mechanische Arbeit dafür aufzuwenden ist. Der Begriff „Transistor“ steht als Kurzform für die englischen Worte **transfer resistor**. [20] Übersetzt bedeutet dies so viel wie „übertragener Widerstand“. Unter einem Transistor kann also ein elektronischer Bauteil verstanden werden, mit dem es möglich ist, einen elektrisch verstellbaren Widerstand zu erzeugen.

Grundsätzlich wird zwischen bipolaren und Feldeffekt-Transistoren unterschieden. [19]

Es ist also ersichtlich, dass nur durch richtiges Anlegen einer Spannung zwischen Emitter und Basis bzw. Basis und Kollektor ein Stromfluss erzwungen werden kann.

So gut die bipolaren Transistoren auch funktionieren, haben sie dennoch das Problem, dass durch den Basisstrom immer eine Verlustleistung auftritt. Dies kann jedoch durch die Verwendung von unipolaren Transistor oder auch Feldeffekt-Transistoren vermieden werden. [19]

2.1.1.2 Feldeffekttransistoren (FET)

Im Gegensatz zu den BJT gehören die Feldeffekttransistoren zur Gruppe der unipolaren Transistoren. Das bedeutet, dass die FETs nur eine Sorte von Ladungsträgern nutzen, um einen Stromfluss zu erzeugen.

Sowie die BJT verfügen auch die FETs über drei Anschlüsse:

- Source „S“ - (englisch für „Quelle“, „Zufluss“)
- Gate „G“ - (englisch für „Tor“)
- Drain „D“ - (englisch für „Senke“, „Abfluss“)

Zu sehen ist, dass die Namen der Anschlüsse beim FET anders bezeichnet sind als beim bipolaren Transistor. Da der physikalische Hintergrund ein anderer ist, kann dies darauf zurückgeführt werden. Dennoch können Parallelen aufgewiesen werden. Das Gate wird zum Beispiel auch als Steuerelektrode bezeichnet und kann mit der Basis verglichen werden. Da die Elektronen zum Drain-Anschluss fließen, entspricht dies in etwa dem Kollektor. Zuletzt bleibt noch die Source, welche mit dem Emitter gleichgesetzt werden kann, weil dieser Elektrode schließlich der Ursprung der Elektronen, die für die Stromfluss zur Verfügung stehen, zugrunde liegt.

Wie im vorigen Kapitel schon erwähnt, verfügen die BJTs über zwei verschiedene Ladungsträger und werden über einen Stromfluss gesteuert. Die FETs hingegen regulieren den Widerstand über Spannungen. Beim Anlegen der Spannung entstehen elektrische Felder, wodurch leitende und nichtleitende Gebiete im Halbleitermaterial (Substrat) vergrößert oder verkleinert werden. Weil dabei kein Strom fließen muss, geschieht dies nahezu leistungslos, wodurch ein entscheidender Vorteil im Gegensatz zum BJT gegeben ist.

Durch unterschiedliche Feldeffektarten kann eben diese induzierte Leitfähigkeit gesteuert werden. Dies hat wiederum zur Folge, dass sich verschiedene Typen von FETs, von denen in Folge nur ein Bruchteil erwähnt werden soll, ableiten lassen.

2.1.1.2.1 Isolierschicht-Feldeffekttransistoren (IGFET)

Die IGFETs (englisch. insulated-gate field-effect transistor) sind eine Unterklasse der FETs bei denen eine isolierende Schicht zwischen dem Halbleiter und der Gate Elektrode vorherrscht. Die IGFETs können ihrerseits nochmals unterteilt werden. Eine Untergruppe stellt der sogenannten MISFET (englisch für metal insulator semiconductor FET) dar. Bei diesen Typen wird das elektrische Feld durch eine Metall-Isolator-Halbleiter-Struktur aufgebaut. Das genutzte Prinzip für diesen FET-Typ soll anhand, des wichtigsten Vertreters dem MOSFET (metal oxid semiconductor field-effect transistor) im nächsten Kapitel genauer erklärt werden. [21]

2.1.1.2.1.1 Metall-Oxid-Halbleiter-Feldeffekttransistor (MOSFET)

Wie der Kapitelname schon aufzeigt, handelt es sich bei MOSFETs um Transistoren, die ein Metalloxid, meistens Siliziumdioxid SiO_2 , als isolierende Schicht zwischen Gate und Substrat verwenden.

Insgesamt kann zwischen vier unterschiedlichen Typen differenziert werden. Dem n- und p-Kanal- sowie Anreicherungs- bzw. Verarmungstyp.

Der p-Kanal zeigt zwar grundlegend dieselben Funktionalitäten, wird jedoch weitaus weniger eingesetzt. Die logische Begründung liegt darin, dass diese Art von FET langsamer schaltet als der n-Kanal und damit die Ansprechzeiten größer werden. [22]

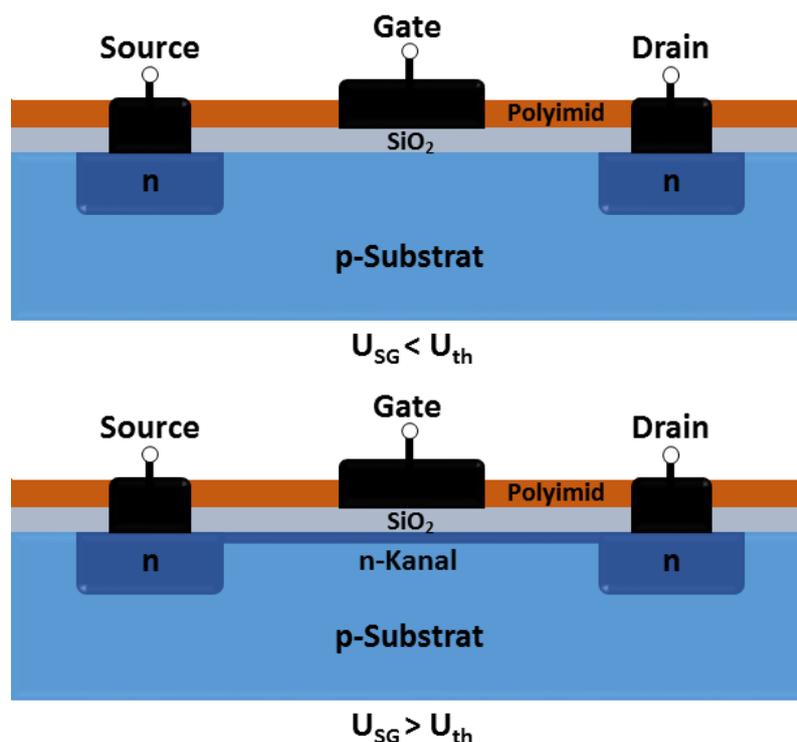


Abbildung 4: Aufbau eines n-Kanal Anreicherungs MOSFET's

In

Abbildung 4 ist schematisch der Aufbau eines MOSFET dargestellt. Infolge soll die Funktionsweise anhand des n-Kanal-Anreicherungs-Typs genauer erläutert werden.

Der FET ist so beschaffen, dass er aus einem p-leitendem Halbleiterkristall (Substrat) besteht und wie für MOSFETs üblich, ist der p-dotierte Kristall mit einer SiO_2 -Schicht überzogen, welche als Isolierung dient. Gut erkennbar sind die zwei n-dotierte Bereiche, an denen die Source und Drain-Elektroden befestigt werden. An genau diesen Bereichen darf keine Isolierung erkennbar sein, da sonst ein Stromfluss nicht mehr erzeugt werden könnte.

Im Gegensatz zum Verarmungstyp befindet sich der Anreicherungstyp im Grundzustand immer im Sperrmodus, weshalb er auch als selbstsperrend bezeichnet wird. Erst wenn eine positive Spannung zwischen der Gate und Source-Elektrode angelegt wird, baut sich im Substrat ein elektrisches Feld auf. Die wenigen im p-dotieren Substrat vorhandenen Elektronen wandern in Richtung des Gates bis zur Isolationsgrenzschicht, während die positiven Defektelektronen in die andere Richtung angezogen werden. Dies hat zur Konsequenz, dass zwischen den zwei n-dotieren „Inseln“ nun ein freier Ladungsträgerüberschuss in der Form von Elektronen vorherrscht, welcher aber einer gewissen Konzentration, einen Stromfluss zwischen der Source und Drain erzeugen kann. Die Höhe der Leitfähigkeit des vorherrschenden Kanals lässt sich durch die angelegte Gate-Spannung (Spannung zwischen Source und Gate) steuern.

Wird die Gate-Spannung in positive Richtung vergrößert, so können im entstandenen n-Kanal noch mehr Elektronen angereichert werden und die Leitfähigkeit steigt. Das Gegenteil ist der Fall, wenn die positive Gate-Spannung verringert wird. Es kommt zu einer Elektronenverarmung und der Kanal wird weniger leitfähig.

Wie schon erwähnt, erfolgt die Steuerung des Stromes der MOSFET leistungslos. Dies lässt sich eben dadurch erklären, dass sich die zwischen dem Gate und dem Substrat befindliche Siliziumdioxid-Schicht isolierend auswirkt und somit kein Gatestrom fließen kann.

Am Anfang des Kapitels wurde erwähnt, dass auch MOSFETs gibt, die nach dem Verarmungsprinzip arbeiten. Bei dieser Art werden keine „Insel“, sondern ein schmaler Streifen zwischen Source und Drain dotiert. Je nachdem ob ein p-Kanal oder n-Kanaltyp vorliegt, kann die Leitfähigkeit des Transistors mit einer positiv bzw. negativ angelegten Spannung verbessert oder verschlechtert werden.

2.2 Polymere

Wie in Abbildung 4 ersichtlich ist, werden die Wafer zum Schutz vor äußeren Einflüssen wie zum Beispiel der Elektrostatik, mit einer Polymerschicht von mehreren μm überzogen. Als Polymere werden chemische Stoffe bezeichnet, welche durch Makromoleküle aufgebaut sind. Unter dem Begriff Makromolekül werden wiederum Moleküle zusammengefasst, die aus sich ständig wiederholenden, gleichen oder unterschiedlichen Einheiten aufgebaut sind und ein sehr großes Molekulargewicht besitzen. [23] [24]

Anhand dieser Definition lässt sich schnell erkennen, dass eine Vielzahl von verschiedenen Polymeren existiert. Dem zugrunde werden Polymere generell in drei Grundklassen eingeteilt:

- **Thermoplaste:**

Unter den Thermoplasten werden Kunststoffe verstanden, die bis zur Temperatur bei der eine Zersetzung stattfindet, keinerlei Vernetzungen aufweisen. Weiteres besitzen sie eine Glasübergangstemperatur, darunter wird die Temperatur verstanden, bei welcher ein Fließen bzw. Schmelzen des Polymers zu beobachten ist.

- **Elastomere:**

Elastomere sind Stoffe mit weitmaschigen chemisch vernetzten Strukturen, die über einen großen Temperaturbereich (unter 0°C bis zur Zersetzungstemperatur) gummielastisches Verhalten aufweisen.

- **Duroplaste:**

Duroplaste sind chemisch engmaschige Kunststoffe, welche in der Regel bis zur Zersetzungstemperatur vernetzt sind und amorphe Eigenschaften besitzen.

In Abbildung 5 ist die angeführte Einteilung inklusive einer wichtiger Vertreter zur besseren Veranschaulichung nochmals bildlich dargestellt. [25]

Polymer (Kunststoff)



Abbildung 5: Einteilung der Polymere

2.2.1 Polyimide

In dieser Arbeit wurde einer speziellen Polymerklasse ein besonders Hauptaugenmerk geschenkt und zwar den Polyimiden, weil diese als Schutzschicht in der Halbleiterindustrie zur Anwendung kommen. In Abbildung 6 ist die Struktur eines üblichen aromatischen Polyimids dargestellt.

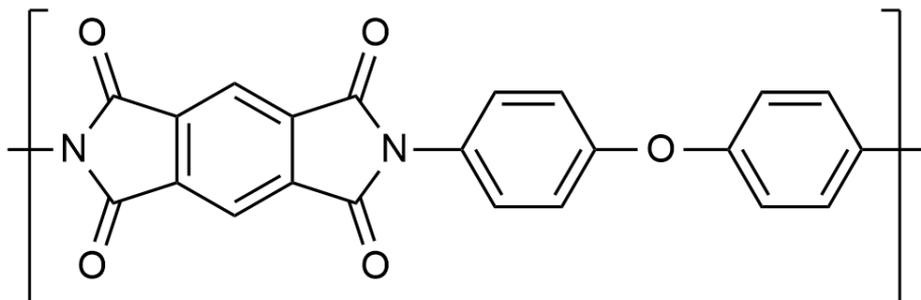


Abbildung 6: Grundstruktur eines üblichen Polyimids

2.2.1.1 Eigenschaften der Polyimide

Die chemische Widerstandsfähigkeit der Polyimide reicht über eine weite Bandbreite. Beständigkeit zeigen sie gegen verdünnte Säuren, Treibstoffe, Fette, Öle und organische Lösemittel. Nicht beständig erweist sich die Substanzklasse gegenüber Basen sowie konzentrierten Säuren, Aminen, Wasserdampf und auch Heißwasser.

Das Aussehen der Substanzklasse ist von bernsteinfarben über dunkelbraun bis schwarz. Polyimidfolien können durchsichtig von glasklar bis gelbbraun erscheinen.

Polyimide können je nach Struktur als Duroplaste oder als Thermoplaste eingeteilt und zum Einsatz gebracht werden.

So oder so sind sie aufgrund ihres molekularen Aufbaues besonders hitzebeständig. Ein Dauereinsatz bei Temperaturen von zirka 200 °C oder ein kurzzeitiger Temperaturanstieg über 400 °C sind für diese Polymerklasse grundsätzlich kein Problem.

Polyimide weisen hohe Festigkeiten, sehr hohe Steifigkeiten und eine gute Spannungsrisssbeständigkeit auf. Auch eine geringe Kerbschlagzähigkeit, ein gutes Verschleiß- und Gleitverhalten sowie hohe Witterungs- bzw. Strahlungsbeständigkeit können beobachtet werden. Weiteres zeigen sie mittlere Wasseraufnahmewerte, sowie eine geringe Ausgasung und sie besitzen die Eigenschaft, dass sie nach dem Anzünden nicht von selbst weiterbrennen. Zuletzt sei noch erwähnt, dass Polyimide sehr gute elektrische Isoliereigenschaften aufweisen. [25] [8]

2.2.1.2 Verarbeitung der Polyimide

Die ursprünglich einzige Verarbeitungsmethode der Polyimide lag in der Technik des Pulversinterns. Durch Strukturelle Anpassungen sind, wie im vorigen Kapitel schon erwähnt, thermoplastische Eigenschaften zugänglich geworden, wodurch sich das Bearbeitungsprofil maßgeblich erweitert hat. Dadurch wurden sämtliche Ver- und Bearbeitungsverfahren auch für diese Art von Polymerklasse möglich. [8]

So ist es zum Beispiel heute möglich, Polyimide mittels Spincoating für besonders dünne aber dennoch stabile Isolierungen von mikroelektrischen Bauteilen anzufertigen. Als Lösungsmittel dienen meist sehr polare organische Lösemittel wie DMF, NMP oder DMSO³. [9] [26]

Der derzeitige Trend zeigt, dass eine Entwicklung weg von der normal üblichen thermischen Aushärtung der Imidgruppen hin zur photochemischen Vernetzung stattfindet. [27] [28]

2.2.1.3 Anwendung der Polyimide

Polyimide finden Anwendung im Bereich der Luft- und Raumfahrt, sowie in der Kfz- und Maschinenindustrie oder für Spezialanwendungen wie zum Beispiel feuerfeste Schutzanzüge. Vor allem die erwähnte Hitzebeständigkeit, geringe Ausgasung, Strahlungsbeständigkeit sowie elektrisch isolierende Eigenschaften machen die Polyimide sehr interessant für die

³ DMF – Dimethylformamid, NMP - N-Methyl-2-pyrrolidon, DMS - Dimethylsulfoxid

elektronische Industrie, besonders für die Industriesparte der Halbleiter. Dort werden sie als Verbindungselemente, Spulenkörper, Kabel- und Drahtummantelungen, Basismaterial für Leiterplatten und als Isolierungen von mikroelektrischen Bauteilen eingesetzt. [8] [9]

2.3 Problem der Verunreinigungen

Ein großes Problem mit dem die Halbleiterindustrie zu kämpfen hat, ist die Reinheit der erzeugten Produkte. Aus diesem Grund wurde dahingehend viel Forschung und Mühe investiert, Verunreinigungen so weit wie möglich zu vermeiden. Reinräume sind dafür eine unumgängliche Notwendigkeit, aber dennoch kommt es zu einem nicht unbedeutenden Ausfall bei der Produktion, vor allem bei Produkten wie MOSFETs. Ein schwerwiegendes Feld an potentiellen Verunreinigungen stellen die sogenannten mobilen Ionen dar. Als mobile Ionen werden Lithium (Li^+), Natrium (Na^+), Kalium (K^+), Magnesium (Mg^{2+}), Kalzium (Ca^{2+}) und Wasserstoff-Ionen (H^+) bezeichnet. Vor allem Natrium bereitet aufgrund zweier Eigenschaften große Probleme. Erstens besitzt das Natriumkation einen geringen Ionenradius von nur $1,02 \text{ \AA}$ und ist dadurch sehr mobil. Mit anderen Worten, es kann im Substrat sehr gut diffundieren. Zweitens kommt Natrium mit einer hohen natürlichen Häufigkeit vor, wodurch eine mögliche Verunreinigung potentiell leichter zustande kommen kann. Wichtig ist zu wissen, dass sich als Konsequenz einer Verunreinigung von halbleitenden elektronischen Bauteilen mit mobilen Ionen die Eigenschaften der besagten Bauelemente drastisch verändern und nicht mehr für eine Verwendung zur Verfügung stehen. Dies ist besonders schwerwiegend, wenn die Änderung der Eigenschaften erst im Laufe der Einsatzzeit eintritt und damit zum Beispiel die Lebenszeit des Transistors bestimmt.

Wird das Problem, das durch die Natriumkationen verursacht wird, genauer betrachtet, so kann festgestellt werden, dass sich durch zunehmende Anlagerung der besagten Ionen im Gateoxid die Schwellspannung immer mehr und mehr in den negativen Volt-Bereich verschiebt. Unter der Schwellspannung wird im Wesentlichen jene Spannung verstanden, bei der sich zum Beispiel im p-Substrat durch Inversion der leitende n-Kanal ausbildet. Mit der Erklärung im vorigen Kapitel wird somit schnell klar, dass wenn sich die Schwellspannung immer mehr in den negativen Bereich verschiebt, irgendwann der Transistor nicht mehr selbstsperrend sondern selbstleitend wird und dies stellt logischerweise ein großes Problem dar. In Abbildung 7 ist das Verhalten von Siliziumwafern während eines künstlichen Alterungsprozesses, durchgeführt über eine Wärmebehandlung der Wafer mit einer Dauer

von mehreren Stunden, aufgezeigt. Es ist zu sehen, dass vor dem Temperaturstress die Schwellspannung im positiven Bereich der x-Achse zu finden ist. Nach der Behandlung, welche als Resultat eine Wanderung der Na^+ -Ionen ins Gateoxid zur Folge hat, kann die Verschiebung des Schwellenwerts erkannt werden.

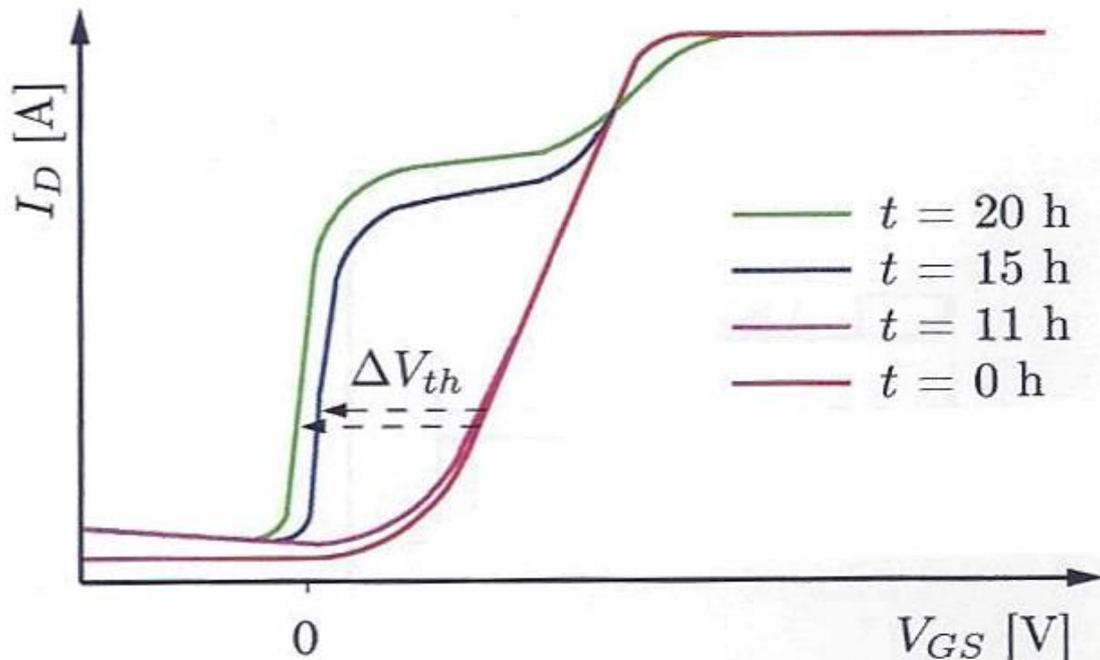


Abbildung 7: n-MOSFET Schwellspannung mit und ohne den Einfluss von Na^+ im Gateoxid [5]

Vor allem im Anreicherungstyp des n-MOSFET ist dies ein Problem, da die zwischen dem Gate und der Source angelegten positiven Spannungen den Prozess der Diffusion der mobilen Ionen durch das Gateoxid hin zum Inversionskanal zusätzlich unterstützen. Die ehemals verwendete p-MOSFET waren aufgrund ihrer negative Gate-Spannungen logischerweise weitaus weniger empfindlich betreffend dieses Effektes. Woher, die Verunreinigungen genau kommen, ist gegenwärtig noch nicht genau geklärt. Einen potentiellen Kontaminationsherd stellen jedoch die Polyimid-Schutzschichten dar. Aber nicht nur die Vorhersage, woher genau das Natrium stammt, sondern auch die Konzentrationsbestimmung erweist sich als schwierig. Darum ist die Entwicklung einer geeigneten Quantifizierungsmethode sinnvoll. [5] [6] [7] [29]

2.4 LA-ICP-MS

Wie schon erörtert, ist mit den meisten, gängigen Festkörperanalyse-Techniken eine korrekte Bestimmung von Verunreinigungen im Spurenbereich nicht möglich. So kann zum Beispiel die Technik der RFA nicht genutzt werden, weil mit dieser Methode nur Hauptbestandteil bzw.

max. Spuren bis etwa mg/g im Feststoff nachweisbar wären. Die wahrscheinlichen Konzentrationen werden aber im $\mu\text{g/g}$ Bereich erwartet. Die **Sekundärionen-MassenSpektrometrie**, kurz SIMS, entspräche zwar in den Punkten Messempfindlichkeit und laterale Auflösung den Anforderungskriterien, allerdings ist die generelle Quantifizierung bei der SIMS-Technik ein großes Problem, weshalb auch diese Methode für die Fragestellung nicht geeignet erscheint.

LA-ICP-MS ist die Kurzform für „**L**aser **A**blation **I**nductive **C**oupled **P**lasma **M**ass **S**pectrometry“ und die verwendete Analysetechnik zum Nachweisen der Natriumkonzentration in dieser Arbeit. Bei diesem Messprinzip handelt es sich um ein Multielementverfahren, welches neben einer sehr hohen Empfindlichkeit auch eine Ortsauflösung von wenigen μm ermöglicht.

Das Geräteprinzip teilt sich grundlegend in drei wichtige Bereiche auf, welche schon im Namen voneinander abgegrenzt sind. Die erste Sektion gliedert sich in den Probenabtrag bzw. Probeneintrag und wird durch einen Laser, der die Probe abträgt (ablatiert), realisiert. Der zweite Abschnitt ist das ICP. Dort wird das eingetragene Aerosol der Probe atomisiert sowie zusätzlich ionisiert und anschließend im dritten Bereich, nach ihrem Verhältnis von Masse zu Ladung aufgetrennt. Im Laufe der nächsten Kapitel soll auf die in Abbildung 8 skizzierten Aufbau eines LA-ICP-MS genauer eingegangen werden.

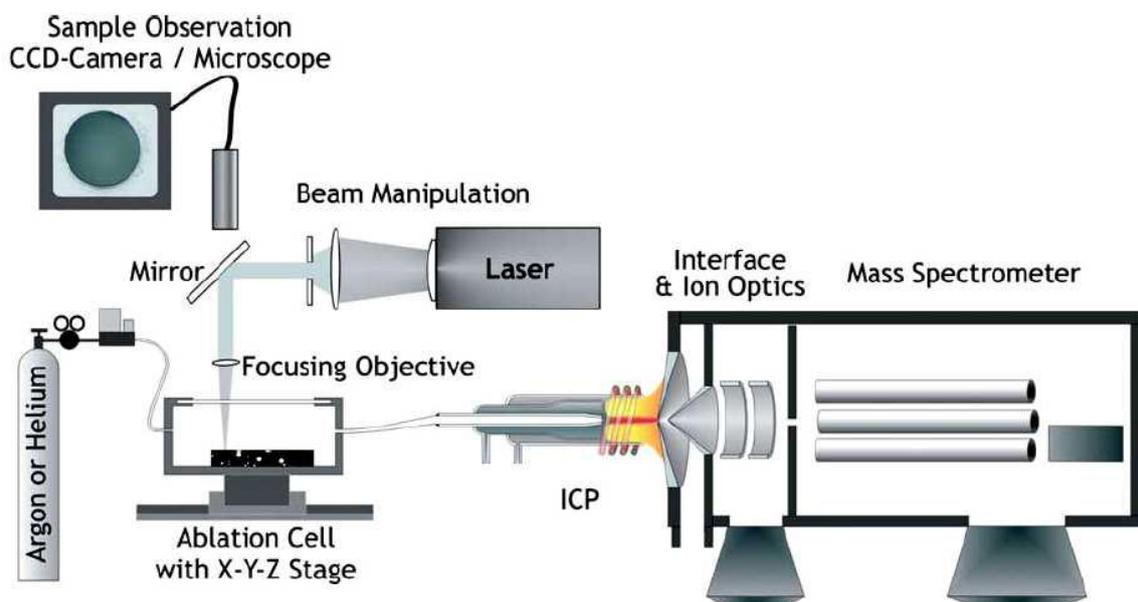


Abbildung 8: Schematischer Aufbau eines LA-ICP-MS [30]

2.4.1 Laser Ablation

In den 60er Jahren des vorigen Jahrtausends wurde die Technik des Lasers zugänglich [31], welche mittlerweile aus unserem heutigen Lebensstandard nicht mehr wegzudenken ist. Aber es sollte noch über 20 Jahre dauern, bis dieses Konzept Einzug als möglicher Probeneintrag für ein ICP-System genutzt werden sollte. Heute ist die Laserablation eine hervorragende Methode um Feststoffe in das Plasma einzubringen, welche einige Vorteile gegenüber der konventionellen Flüssigmessung mit sich bringt.

2.4.1.1 Prinzip der Laser Ablation

Normalerweise müssten die Feststoffe aufgeschmolzen und in einen flüssigen Zustand überführt werden. Dies ist nicht nur zeitaufwendig, sondern birgt auch ein großes Potential an Einbringung von Verunreinigungen bzw. Verlust von leichtflüchtigen Analyten in sich. Vor allem für das Quantifizieren von Natrium kann dies sehr entscheidend sein. [32] Zusätzlich ist mit dem Aufschluss keine Ortsauflösung möglich und die Probe wird irreversibel zerstört. Dies ist bei LA-ICP-MS nicht so, denn hierbei werden kurze Laserpulse auf eine Probe abgegeben. Durch den Beschuss mit dem Laser kommt es zu einer Interaktion zwischen Photon und Probenoberfläche, wodurch ein feines Aerosol erzeugt werden kann. Grundsätzlich können mit dem Laser sehr genau definierte Stellen abgetragen werden, wodurch sich auch die Ortsauflösung erklären lässt. Diese Messmethode entspricht jener der Mikrobereichsanalyse. Ebenso ist es möglich, den Spot entlang der Probe zu bewegen, wodurch ein Durchschnitt (=Bulkanalyse) über das gesamte Analyseexemplar getroffen werden kann. Durch die geringen Durchmesser des Ablationsspots von einigen μm zählt die Laser Ablation zu den quasi zerstörungsfreien Analysetechniken. Wie bei allen Verfahren der direkten Festkörperanalyse ergeben sich die Vorteile der Zeitersparnis und ein geringeres Risiko, dass das Ergebnis durch Verunreinigungen oder Verlust von Analyten verfälscht werden könnte.

2.4.1.1 Aufbau und unterschiedliche Systeme einer Laser Ablation

Zum Abtrag der Probe wird diese in die Ablationskammer, welche normalerweise mit Helium gespült ist, eingebracht. Da die Probenkammer mit einer mechanisch verstellbaren Bühne gekoppelt ist, ist eine Translation in alle drei Raumrichtungen (x, y, z) gegeben. Die Feinjustierung der Bühne ist auf nur wenige μm genau einstellbar, wodurch eine genau definierte Ablation mit sehr kleinen Lasersport im μm -Bereich zu verwirklichen ist. Der Laserspot-Durchmesser kann durch verschiedene Linsen zwischen wenigen bis hin zu

mehreren hundert μm [33] ebenfalls eingestellt werden. Das durch den Laserbeschuss resultierende Proben aerosol wird mit einem Transportgas (üblicherweise Helium) in das Plasma geleitet. Das Helium bewirkt, dass ein feineres Proben aerosol erzeugt wird, wodurch höhere Analysesignale ermöglicht werden. Außerdem wird die Partikelgrößenverteilung minimiert und weniger Aerosol auf der Probenoberfläche abgeschieden. [34] Im vergangenen Jahrzehnt erfuhr die Entwicklung der Lasertechnologie einen starken Aufschwung. Dies führte dazu, dass sich die Eigenschaften der Laser maßgeblich verbesserten und sich einige neue Anwendungsmöglichkeiten damit ergaben.

In Folge soll auf zwei, für die LA wichtigen Parameter eingegangen werden.

Erstens auf die verwendete Wellenlänge des Lasers. Diese ist deswegen so wichtig, weil je kürzer die Wellenlänge ist, desto unabhängiger wird die Interaktion zwischen dem Laser und dem abzutragenden Material. Laser im Bereich des IR oder sichtbaren Spektrums des Lichts können nur einen limitierten Bereich von Materialien für die chemische Analyse brauchbar ablatieren. Da unter anderem die Farbe der Probe eine wichtige Rolle spielte, war der Nutzungsbereich der Methode sehr eingeschränkt. Eine wesentliche Verbesserung stellen die entwickelten UV-Laser dar, welche in den heutigen Geräten als Festphasenlaser wie z.B. Nd:YAG zum Einsatz kommen. Die typisch emittierte Wellenlänge liegt dabei bei 1064 nm, welche im Infrarot angesiedelt ist und sich eigentlich nicht für die Ablation eignet. Durch geeignete Frequenzvervielfacher sind die Wellenlängen 266 nm (4-fach verstärkt) und 213 nm (5-fach verstärkt) zugänglich. Aber auch Gasphasenlaser (ArF-Excimer) mit Wellenlängen von 193 nm werden zeitweise eingesetzt. Allerdings ist das Handling und die Wartung dieses Typs um einiges umständlicher.

Das zweite wichtige Kriterium ist die Dauer des Laserpulses. Auch hier gilt wie schon zuvor das Weniger ist mehr Prinzip. Je kürzer der Puls andauert, desto schärfer ist der erzeugte Strahl. Ist er kurz genug, so können thermische Effekte wie das Aufschmelzen des Materials verhindert werden. Auch sinkt die Wahrscheinlichkeit des Fraktionierungseffekts. Darunter wird verstanden, dass von ein und derselben Probe nicht alle Elemente mit der gleichen Effizienz abgetragen werden, wodurch eine Quantifizierung erschwert werden kann. Derzeit werden in den meisten Geräten standardmäßig Nanosekundenlaser eingesetzt. Wie der Name schon vermuten lässt, befindet sich die Pulsdauer im unteren ns-Bereich. Der derzeitige Stand der Technik ermöglicht allerdings auch den Einsatz von Laser, die fs-Pulse erzeugen. Der Vorteil liegt eindeutig in ihren wesentlich verbesserten Ablationseigenschaften. Thermische

Effekte oder Fraktionierung kommen hier gewöhnlicherweise nur mehr in geringem Ausmaß zum Tragen, dies hat aber im wörtlichen Sinne seinen Preis.

2.4.1.2 Probleme der Laser Ablation

Im vorangegangenen Kapitel wurde erläutert, dass verschiedene Entwicklungen dazu beitragen, das Ablationsverhalten zu verbessern. Es sei jedoch erwähnt, dass selbst mit den besagten kurzen Wellenlängen und Pulsen, generelles Problem der LA, die Matrixabhängigkeit nicht beseitigt werden kann. Darunter wird verstanden, dass es nicht egal ist ob z.B. Natriumspuren in einer Metall-, Glas- oder Kunststoffprobe untersucht werden. Dieselbe Menge des Analyten, würde in den oben genannten Materialien, aufgrund des differenten Abtrages, signifikant unterschiedliche Signale erzeugen. Selbst zwischen verschiedenen Polymeren würden noch signifikante Differenzen in den Signalen feststellbar sein. Um diese Probleme zu beseitigen, ist deshalb die Verwendung von matrixangepassten Standards unumgänglich. Aus diesem Grund wurden sogenannte zertifizierte Referenzmaterialien (CRM) entwickelt. Da jedoch nicht für jede mögliche Substanzklasse CRM's existieren (vor allem bei Polymeren stellt dies ein großes Problem dar), wird im Normalfall oft auf selbsthergestellte Standards zurückgegriffen. Genauere Erläuterungen diesbezüglich sind in Kapitel 2.3.3. Quantifizierung angeführt. [35] Nichts desto trotz ist die LA in der Feststoffspurenanalytik, vor allem in Verbindung mit der ICP-MS ein mächtiges Tool und erlangt einen immer höheren Bekanntheitsgrad. [36] [16] [37] [17] [11] [38]

2.4.2 ICP-MS

Unter der induktiv gekoppelten Plasma Massenspektrometrie kurz ICP-MS, wird eine qualitative sowie quantitative Multielementanalysemethode verstanden, die weitgehendst zur Ultrapurenanalyse verschiedener Elemente verwendet wird und aufgrund folgender Eigenschaften sehr häufig zum Einsatz kommt. Der erste wichtige Aspekt ist, dass eine sehr sensitive Messung für eine Vielzahl von Elementen möglich ist. Bei einem flüssigen Eintrag ist sogar die Erfassung von Spuren im ppt (parts per trillion – 10^{-9} – ng/l) möglich ist. Der zweite zu nennende Aspekt ist der hohe dynamische Bereich der Methode. So ist zum Beispiel möglich von dem eben genannten ng/l bis hin zu g/l zu messen. Damit ist ein Bereich von mehr als neun Potenzen möglich. Außerdem ist mit der ICP-MS das Feld der Isotopenanalyse zugänglich, wobei die niedrigen Nachweisgrenzen von weiterem Vorteil sind. [35]

2.4.2.1 Probeneintrag

Wie im oberen Kapitel kurz erwähnt, benötigt die ICP-MS eine Probenezufuhr. Im Normalfall, also im Fall der Routineanalyse, wird die zu untersuchende Probelösung über einen Zerstäuber in ein Aerosol übergeführt und über eine Zyklon-Kammer flüssig in das Plasma eingebracht, aber auch die elektrothermische Verdampfung (ETV) oder die schon diskutierte Laserablation kommen immer mehr und mehr zum Einsatz. [35]

2.4.2.2 Induktiv gekoppeltes Plasma - Erzeugung der Ionen

Der Sinn des ICP ist, egal ob die Probe als flüssiges Aerosol (Nebel) oder trockenes Aerosol (Rauch) in das Plasma eingebracht wird, eine Atomisierung wie auch Ionisierung der Bestandteile. Dazu ist eine Vorrichtung mit der das Plasma in Form gehalten wird, von Nöten. Dieses Bauteil wird auch Plasmafackel genannt. Sie besteht, wie in Abbildung 9 dargestellt ist, aus drei konzentrisch geformten Rohren, welche standardmäßig aus Quarzglas bestehen. Die Rohre haben den Zweck, dass durch sie Gasströme fließen, welche in Summe die Funktion des Plasmas gewährleisten und erhalten sollen. Über das innerste Rohr wird das ICP mit dem Analyten sowie dem Trägergas gespeist, während das mittlere Rohr als Versorgungsleitung dient. Über das äußerste Rohr wird letztendlich noch das Kühlungsgas zugeführt. Dieses sorgt, wie der Name schon vermuten lässt, für die nötige Kühlung der Fackel wie auch für die restliche Umgebung und hält das Plasma in Form.

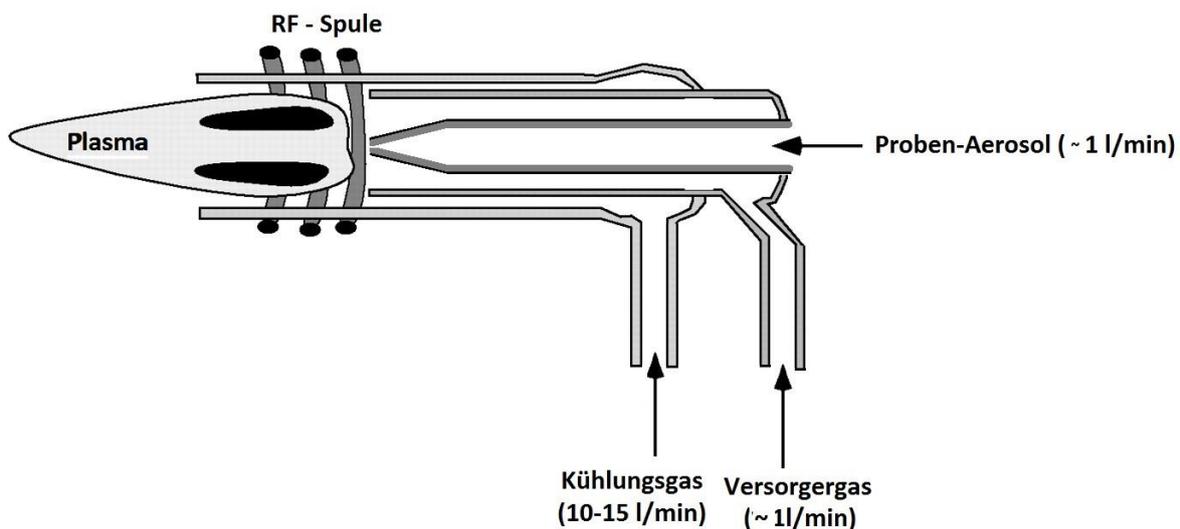


Abbildung 9: Plasmafackel [36]

Als Trägergas wird bei der Laserablation meist Helium verwendet, wohingegen das typische Versorgungsgas Argon ist. Die Gasflüsse betragen in etwa 1 l/min für den Transport des Aerosols sowie 12 l/min für das Kühlen des Geräts. Um das Plasma zu zünden wird ein

elektrischer Funke durch Hochspannung erzeugt. Dieser Funke ionisiert die ersten paar Gasmoleküle, wodurch das Plasma zum Brennen gebracht wird. Um die Fackel herum ist eine Hochfrequenz-Spule (HF-Spule) angebracht, welche durch ein hochfrequentes elektrisches Feld mit den erzeugten Ionen interagiert. Als Folgerung werden immer mehr und mehr Argon-Atome ionisiert und schließlich auch das entstandene Plasma stabilisiert und in Form gehalten. Je nach Einstellung bezüglich der Gasflüsse oder der eingespeisten Leistung der Spule, kann die Temperatur des Plasmas verändert werden. Zu erwähnen ist noch, dass ohnedies die Temperatur über die verschiedenen Bereiche des Plasmas zwischen 6.000 bis 10.000 °K variiert. Der Unterschied ergibt sich durch die unterschiedlichen Abstände von der Ringspule, wodurch das wirkende Magnetfeld ein anderes ist.

Bei eben diesen Temperaturen findet die Atomisierung und Ionisierung der einzelnen Moleküle des Probenaserosols statt. Die Ausbeute der Ionen korreliert damit, wie gut die Atome ionisiert werden können und dies ist unter anderem von der ersten Ionisierungsenergie der Elemente abhängig. Je leichter einem Atom, ein Elektron entwendet werden kann (= niedrige Ionisierungsenergie), desto besser ist auch die Ausbeute der erzeugten Ionen. Metalle werden demnach fast zu 100% ionisiert, während dies bei den Nichtmetallen nicht mehr zu beobachten ist. So können zum Beispiel die Elemente Schwefel oder Phosphor nur zu etwa 10% ionisiert werden.

Zu weiteren unterschiedlichen Ionenausbeuten kann eine inhomogene Partikelgröße des Aerosols beitragen. Werden zu große Partikel bzw. zu viele auf einmal in das Plasma eingebracht, kann die Energie nicht ausreichen, um alle Analyten vollständig zu atomisieren und zu ionisieren. [35] Dieser Tatsache zufolge ist eine sorgfältige Optimierung des Probeneintrags von großer Notwendigkeit.

2.4.2.3 Vakuum Interface

Das Vakuum Interface ist einerseits das so ziemlich wichtigste Bauteil der ICP und gleichzeitig auch jenes welches am schwersten zu realisieren ist. Die Analyten werden zwar bei Umgebungsdruck erzeugt, aber bei diesen Bedingungen können die erzeugten Ionen viel zu schnell mit andern Ionen, Atomen, Wänden, ... stoßen und dabei ihre Ladung wieder abgeben. Dies hätte zur Folge, dass nur ein geringer Prozentsatz der ursprünglich erzeugten Ionen zur Analyse zur Verfügung stünde, wodurch die Sensitivität der Methode massiv einbräche. Der einzige Ausweg aus dieser Misere ist, die mittlere freie Weglänge zu vergrößern. Da eben diese in einem indirekt proportionalen Verhältnis zum Druck steht, kann die Ionenausbeute am

Detektor durch Erniedrigung des Drucks erhöht werden. Der typische Bereich liegt etwa bei $10^{-7} - 10^{-8}$ mbar. An dieser Zahl ist auch erkennbar, warum eben dieser Bereich für die ICP-MS eine so große Herausforderung darstellt, denn schon das kleinste Leck hätte einen katastrophalen Vakuumeinbruch zur Folge.

Realisiert kann die Erniedrigung des Drucks über ein zweiteiliges Schleusen-System werden. Dabei werden die Ionen durch Metallringe, auch Cones genannt, geleitet, welche Öffnungen von weniger als 1 mm besitzen. In den meisten Fällen, bis auf wenige Spezialanwendungen kommt Ni als Metall zum Einsatz. Nickel hat eine gute Wärmeleitfähigkeit und kann die Hitze des Plasmas sehr schnell an die angelegte Wasserkühlung abgeben. Allerdings reagiert es mit CO sehr schnell zum $\text{Ni}(\text{CO})_5$. Für solche Spezialfälle könnten dann Pt-Cones zum Einsatz gebracht werden, welche aber erheblich teurer sind. Zwischen dem ersten und zweiten Metallring befindet sich ein Vakuum von etwa 1 mbar, welches üblicherweise durch eine Drehschieberpumpe realisiert wird. Die Öffnung des Skimmercones ist um einiges dünner als jene des Samplers. Dies ist auch notwendig, um mit einer Turbomolekularpumpe das Hochvakuum zu erzeugen.

In Abbildung 10 ist zur besseren Vorstellung eine schematische Übersicht des Interfaces dargestellt. [35]

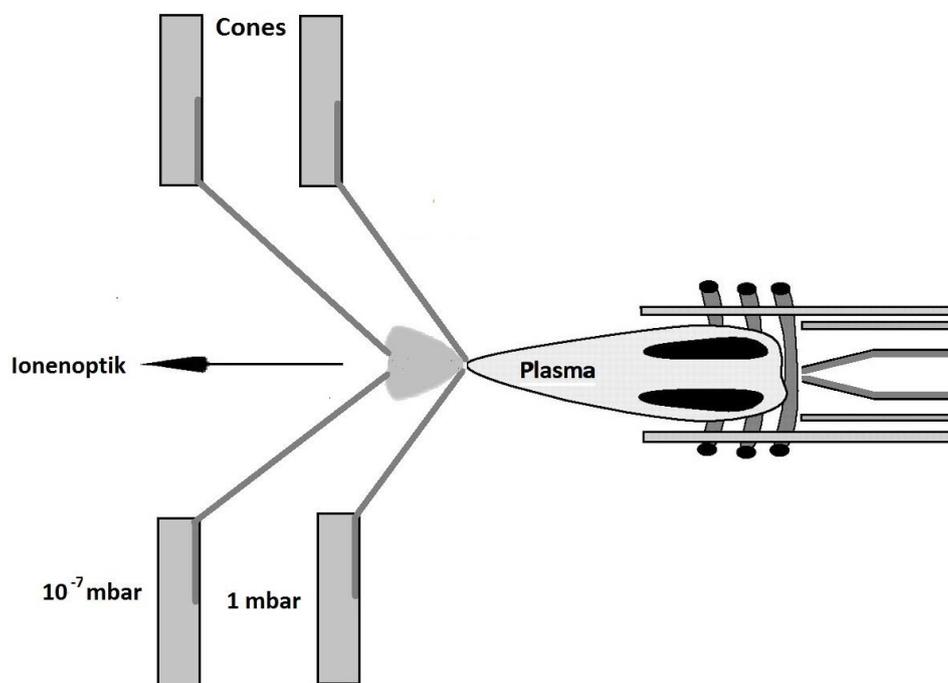


Abbildung 10: Aufbau eines ICP-MS Vakuum Interfaces

2.4.2.4 Ionenoptik

Der Hauptaspekt der Ionenoptik besteht in dem Refokussieren dessen, im Vakuum expandierenden Ionenstrahls. Die Fokussierung der geladenen Teilchen erfolgt über elektrische Felder, welche die Ionen auf vorgegebene Bahnen zwingen. Eine zweite wichtige Aufgabe der Ionenoptik ist die Abtrennung von Neutralteilchen, welche je nach verwendetem System aufgrund von Patentrechten variiert. Besonders wichtig ist die Abtrennung der Photonen. Denn ohne Ableitung dieser könnte ihr Auftreffen auf den Detektor ein so großes Signal erzeugen, dass es zur Sättigung kommt und die vorhandenen Analyten nicht mehr registriert werden könnten. Da sich neutrale Teilchen jedoch nicht durch elektrische Felder ablenken lassen, muss eine andere Strategie angewandt werden. Eine Möglichkeit wäre die erzeugten und zu analysierenden Ionen durch die Ionenoptik abzulenken und somit zu separieren. Dies kann z.B. unter einem Winkel von 90° geschehen. Eine andere Möglichkeit wäre die Ionen über elektrischen Felder auf eine Bahn zu zwingen und um einen „Beam-stop“ herum zu lenken. [35]

2.4.2.5 Ionentrennung und Detektion

Die Aufgabe dieses Bereiches der ICP-MS ist, die erzeugten und abgelenkten Ionen nach ihrem m/z -Verhältnisses aufzutrennen. Nur durch diese Separation können die Analyten am Detektor getrennt voneinander als Signal aufgefasst werden.

Zum Trennen der Ionen stehen prinzipiell drei verschiedene Bautypen zur Auswahl: der Quadrupol, das Sektorfeld und der Flugzeitanalysator (TOF, englisch für „time of flight“). Da für diese Arbeit ein Quadrupol-Analysator eingesetzt wurde, soll auf die letzteren zwei nicht vertiefend eingegangen werden. Es sei dennoch erwähnt, dass einige Vor und Nachteile der verschiedenen Ionentrennungsarten gegeben sind. Das Sektorfeld hat zum Beispiel im Vergleich zum Quadrupol eine wesentlich höhere Massenauflösung, wodurch spektrale Interferenzen keine so große Rolle spielen. Der Nachteil hingegen ist das wesentlich größere Platzaufgebot, welches der Analysator benötigt und die längere Scanzeit. Der TOF kann, wie auch das Sektorfeld, wesentlich besser auflösen, und er kann bei einem gepulsten Betrieb das ganze Periodensystem gleichzeitig erfassen. Das hat den Vorteil, dass im Vorhinein kein Vorwissen über gesuchte Elemente vorhanden sein muss. Allerdings ist der gepulste Eintrag von Ionen nicht ganz so leicht zu realisieren. Ein weiterer Nachteil beider Methoden schlägt sich zusätzlich im Preis nieder. Der Quadrupol hingegen ist eine einfach schnell scannende

Bauweise, welche weder viel Platz noch viel finanzielles Kapital benötigt, dafür ist allerdings die Massenauflösung signifikant schlechter.

In Abbildung 11 ist der schematische Aufbau eines Quadrupol-Massenanalysators aufgezeigt und soll in Folge erklärt werden.

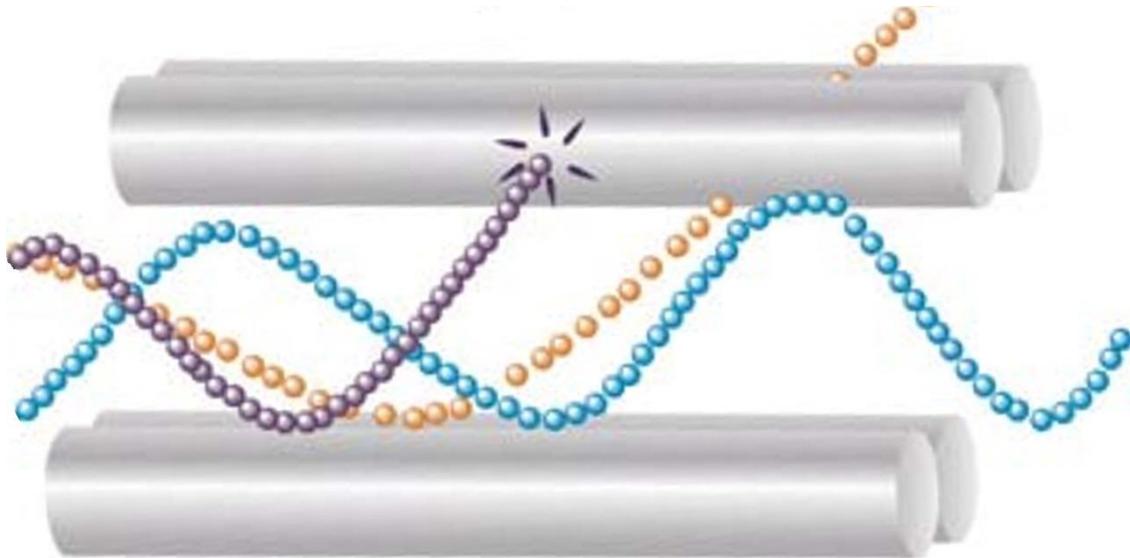


Abbildung 11: Schematische Abbildung der Bau- & Funktionsweise eines Quadrupols [39]

Der Quadrupol besteht wie schon im Namen enthalten aus vier zylindrischen Metallstäben. An den jeweils gegenüberliegenden Stäben wird entweder eine Gleich- oder Wechselfeldspannung angelegt. Die Spannungen an den Metallstäben werden allerdings konstant umgepolt, weshalb sich ständig wechselnde Felder ergeben, welche die Ionen auf bestimmte Bahnen lenken. Anhand von Abbildung 11 kann erkannt werden, dass diese vorgegebenen Bahnen für jedes Ion etwas variieren. Durch eben diese Variation ist es möglich, immer nur Ionen von einem bestimmten m/z -Verhältnis zu selektieren. Durch Variation der Spannung kann der Durchlass eines anderen m/z -Verhältnis eingestellt werden und somit der gesamte Massenbereich gescannt werden.

Die Detektion der erzeugten und separierten Ionen erfolgt in der Regel über Sekundärelektronenvervielfacher (SEV). Bei einem SEV können sogar einzelne Ionen bzw. Elektronen detektiert werden. Dies ist ein wichtiger Schritt um die niedrigen Nachweisgrenzen des ICP-MS zu ermöglichen. Realisiert wird dies letztendlich durch einen diskret arbeitenden Dynodendetektor (auch „dual mode detector“). Diese besondere Art von SEV ermöglicht einerseits das Auslesen von sehr geringen als auch hohen Ionenkonzentrationen. Wenn ein auftreffendes Ion genügend Energie besitzt, können aus der Dynode Elektronen mit bestimmter Energie herausgeschlagen werden. Diese werden wiederum beschleunigt und

treffen ihrerseits erneut auf eine Dynode und versuchen damit eine Kaskadenreaktion, da die erneut freigesetzten Elektronen denselben Vorgang durchlaufen. Am Ende der Kaskade wird der Strom ausgelesen und als Signal ausgegeben. Sollten zu viele Ionen auf den SEV treffen, kann die Totzeit des Detektors länger als die Zeit zwischen zwei Impakten sein. Für diesen Fall wird der Strom früher ausgelesen. Im Falle des Dualsystems wird ständig geprüft ob ein gewisser Schwellenwert überschritten ist und somit in einen anderen Modus umgeschaltet werden muss. Wenn genau im Schwellenbereich gearbeitet wird ist eine Kreuzkallibration der beiden Moden nötig um korrekte Ergebnisse liefern zu können. [35] [40]

2.4.1 Störung der ICP-MS Analyse durch Spektrale Interferenzen

Durch die im Plasma hohen vorherrschenden Temperaturen können die einerseits schon angesprochenen Atomisierung- und Ionisierungseffekte auftreten. Andererseits ist es aber möglich, dass Moleküle entstehen, die unter Normalbedingungen nicht zu erwarten wären. Als Beispiel können die Edelgase angeführt werden. Diese sind für gewöhnlich äußerst reaktionsträge und grundsätzlich bis auf wenige Ausnahmen für keine Verbindungen dieser Gruppe im Periodensystem bekannt. Wenn sie Bindungen eingehen, dann nur mit äußerst elektronegativen Elementen wie Fluor oder Sauerstoff als z.B. ArF, welches wie schon diskutiert, in Excimer-Gasphasenlasern verwendet wird. Im heißen Plasma gilt diese Gesetzmäßigkeit jedoch nicht mehr. Denn dort können sich Polyatomare Ionen bilden die eine Molarmasse besitzen, welche der eines Analyten auf mehrere Kommastellen gleicht (siehe Tabelle 1). So bilden zum Beispiel Argon und Chlor das ArCl, welches eine Masse von 75 u aufweist. Mit 75 u ist im Periodensystem auch das Element As angegeben. Ar und O bilden hingegen das ArO, welches auf der Masse von Fe interferiert ein drittes Beispiel wäre das ArAr-Dimer, welches auf der Masse des Elements von Selen interferieren würde. Als viertes Beispiel soll die Verbindung zwischen ${}^7\text{Li}$ und ${}^{16}\text{O}$ zu ${}^7\text{Li}^{16}\text{O}$ angeführt werden, welche auf der Masse des einzigen Isotops des Elements Natriums (${}^{23}\text{Na}$) interferieren würde. Da in der Massenspektrometrie das Verhältnis von Masse zu Ladung aufgezeichnet wird, besteht auch die Möglichkeit, dass ein Atom zweifach ionisiert werden könnte und dann ebenfalls ein anderes Element vortäuschen könnte. Dies wäre im Falle des Natriums zum Beispiel durch ${}^{46}\text{Ca}^{2+}$ und ${}^{46}\text{Ti}^{2+}$ gegeben. Zuletzt bleibt auch noch die Möglichkeit, dass zwei Atome aufgrund ihrer Isotope dieselbe Masse (isobare Interferenz) besitzen. Als Beispiele hierfür können die Atome aus Tabelle 1 herangezogen werden.

Tabelle 1: Atomare Interferenzen [41]

Element	Atommasse [u]	Interferenz	Atommasse [u]
⁴⁰ Ar	39,96238	⁴⁰ Ca	39,96259
⁵⁸ Ni	57,93535	⁵⁸ Fe	57,93328
⁶⁴ Zn	63,92915	⁶⁴ Ni	63,92797
¹¹⁶ Sn	115,90174	¹¹⁶ Cd	115,90476

All diese Arten von potentiellen Interferenzen werden unter dem Begriff, Spektrale Interferenzen zusammengefasst. Dieses Problem kann allerdings grundsätzlich umgangen werden, wenn die Massenauflösung groß genug ist.

2.4.2 Quantifizierung

Da mit den Signalen der ICP-MS keine direkten Konzentrationen, sondern nur relative Beziehung aufgestellt werden, ergo ist die ICP-MS keine absolute Methode zur Quantifizierung, müssen immer Standards zur Bestimmung herangezogen werden. Im Falle von flüssigen Proben können zertifizierte Multielement-Standards gekauft und zum Einsatz gebracht werden. Mit Hilfe einer externen Kalibration erfolgt im Standardfall die Auswertung und somit die Ermittlung der gewünschten Konzentration. Für Feststoffproben, die mittels LA eingebracht werden, ist diese Lage etwas diffiziler und soll folglich genauer erklärt werden. Im Grunde kann die Quantifizierung über eine „externe Standardkalibration“, „Standardkalibration mit internem Standardzusatz“ oder in etwas spezielleren Fällen mit einer „Standardaddition“ durchgeführt werden.

2.4.2.1 Externe Standardkalibration

Bei der externen Standardkalibration handelt es sich um die einfachste und schnellste Kalibrationsmethode. Dabei werden die zu bestimmenden Analyten in ansteigenden Konzentrationen mit Flüssigkeiten, Gasen oder Feststoffen vermischt und anschließend vermessen. Die ermittelten Datenpunkte können nun in einen mathematischen Zusammenhang gebracht werden, wobei das Gerätesignal auf der y-Achse und die Konzentration auf der x-Achse aufgetragen wird. Im einfachsten Fall ist das Modell der linearen Regression zulässig. Dafür müssen allerdings folgende drei Kriterien erfüllt werden: Homoskedastizität, Normalverteilung der Residuen und keine bestehende Korrelation

zwischen den Residuen. [42] Wird jede Voraussetzung erfüllt ist durch das Signal, welches die Probe erzeugt leicht auf die Konzentration rückzurechnen.

Wie bei allen Kalibrationsmethoden ist es wichtig darauf zu achten, dass das Signal der gemessenen Probe in etwa im mittleren Feld der Signalintensität der Kalibration liegt. Befindet sich der gemessene Wert zum Beispiel zu nah am unteren Ende der Kalibration, so kann ein geringer Fehler der höchsten Messpunkte, vor allem im Falle der linearen Regression aufgrund des Hebeleffekts, schnell zu einer massiven Fehlkalkulation führen.

Die externe Kalibrationsmethode wird dann eingesetzt, wenn sehr viele Proben gemessen werden müssen, mehrere Analyten gleichzeitig vermessen werden sollen, systematische Fehler (wie z.B. Verunreinigung, Verdampfen, Volumenfehler, ...) vernachlässigbar klein sind, eine hohe Reproduzierbarkeit jedes einzelnen Schritts im Verfahren gegeben sind und grundsätzlich sehr ähnliche Probenmatrizen vorhanden sind. Vor allem letzteres ist im Fall von Feststoffproben sehr schwer zu realisieren. Ein großer Nachteil dieser Kalibrationsart ist, dass systematische Fehler nur sehr schwer erkennbar sind und dass ein auftretender Matrixeffekt nicht korrigiert werden kann. Wie oben schon erwähnt, treten bei LA-ICP-MS Messungen grundsätzlich Matrixeffekte auf, weshalb diese Technik in Summe nur unter der Verwendung von geeigneten Standards zur Quantifizierung von Feststoffproben zu empfehlen ist. [43]

2.4.2.2 Standardaddition

Das Verfahren der Standardaddition findet dann Einsatz, wenn eine unbekannte, sehr komplexe oder eine häufig wechselnde Probenmatrix vorliegt und das Verhalten des Analyten so maßgeblich beeinflusst, dass die anderen Methoden keine sinnvolle Auswertung ermöglichen. Im Gegensatz zu der vorangegangenen externen Kalibration wird bei der Standardaddition keine separate Verdünnungsreihe erstellt. Vielmehr wird der vorhandenen Probe eine bestimmte Menge der zu untersuchenden Substanz einfach bzw. mehrmals addiert, wodurch sich auch der Name dieser Technik ergibt. Das Resultat ist quasi eine interne Standardreihe.

Wie auch bei der externen Kalibration, ist auch diese Quantifizierungsmethode an diverse Bedingungen geknüpft. So ist ein linearer mathematischer Zusammenhang zwischen Signal und Konzentration eine homogen teilbare Probe, sowie die Möglichkeit der reproduzierbaren Dosierung des zugesetzten Analyten unabdingbar.

Die Auswertung der Standardaddition erfolgt ebenfalls etwas anders als bisher erklärt. Es werden wie zuvor auf den Achsen y und x die Intensitätssignale gegen die Konzentration

aufgetragen. Das Signal, welches bei der Konzentration null erhalten wird, entspricht jenem Signal, welches durch den vorhandenen Analyten der Probe hervorgerufen wird. Um nun die Konzentration ablesen zu können, muss die Gerade mit der x-Achse geschnitten werden. Der Betrag eben jeden Schnittpunktes gibt schließlich die Konzentration der Probe wieder. In Abbildung 12 ist die Methode der graphischen Auswertung bildlich dargestellt.

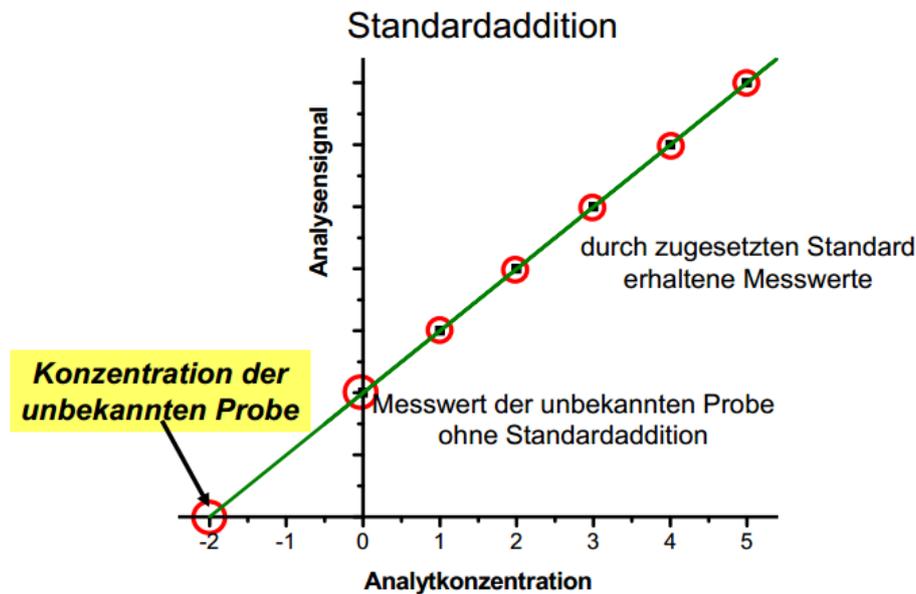


Abbildung 12: Graphische Auswertung einer Standardaddition [44]

Um den Fehler der Analyse so gering wie möglich zu halten, ist ein zusätzlicher wichtiger Punkt, dass die Standards in äquidistanten Abständen zugegeben werden. Da bei der graphischen Auswertung zusätzliche Fehler beim Ablesen entstehen können, ist es günstig, das Ergebnis nach folgender Gleichung zu berechnen. Der Gleichung einer Gerade liegt folgender mathematischer Zusammenhang zugrunde

$$y = kx + d$$

Gleichung 1: Geradengleichung einer Standardaddition

Das Ergebnis ist der Schnittpunkt der x-Achse. Somit muss der y-Wert auf null gesetzt, der x-Wert aus der Gleichung ausgedrückt und der Betrag gebildet werden. Der Betrag ist deswegen notwendig, weil eine negative Konzentration ein physikalisch sinnloses Ergebnis wäre.

$$x = \left| -\frac{d}{k} \right|$$

Gleichung 2: Mathematische Ermittlung der Probekonzentration mittels Standardaddition

Obwohl die Methode der Standardaddition viele Vorteile, wie die Korrektur von Matrixeffekten mit sich bringt, so ist sie dennoch sehr zeitaufwendig. Außerdem kann der lineare Bereich der Messung schnell überschritten werden. [43]

2.4.2.3 Interne Standardkalibration

Die Verwendung eines internen Standards zur Erstellung einer Kalibrierung bietet den Vorteil, dass auftretende Unterschiede während der Messung ausgeglichen werden können. Das Prinzip dieser Methode beruht darauf, dass der interne Standard im Idealfall genauso beeinflusst wird wie der zu untersuchende Analyt. Da die Konzentration des internen Standards immer gleich und im Optimalfall auch bekannt ist, kann durch Normalisierung des Analysesignals auf das Signal des internen Standards ein Ausgleich von wechselnden Messbedingungen gewährleistet werden. So ist es zum Beispiel möglich eine Veränderung der Plasmabedingungen über einen gesamten Messtag oder Unterschiede bei der Ablation durch einen Laser auszugleichen

Um diese Auswertungstechnik anwenden zu können, muss also zu jedem Standard sowie zur Probe ein zusätzlicher Analyt definierter Konzentration beigemischt werden. Im Falle der Feststoffe kann unter der Voraussetzung der homogenen Verteilung, sowie gleichem Gehalt in Standard und Probe, auch ein Matrixbestandteil als interner Standard dienen. Eine andere Möglichkeit besteht darin einen Analyten zu finden, welcher ohne Konzentrationsänderung in allen Messungen vorliegt. Damit ein Element als interner Standard zulässig ist, muss jedoch das Kriterium erfüllt sein, dass der Standard ähnliche chemische und physikalische Eigenschaften wie der gesuchte Analyt aufweist. Dies hat den Zweck, dass die Elemente bezüglich z.B. Probenvorbereitung (Verdampfen, Absorption), Probeneintrag, bei geänderten Plasmabedingungen usw. gleich reagieren. So kann folglich bei Verlust bzw. Zunahme von internem Standard, auf das selbige bezüglich des Analyten gefolgert werden. Weiters sollte darauf geachtet werden, dass es durch den Zusatz des internen Standards nicht zu spektralen Interferenzen kommt und dass das zugesetzte Element in der Probe noch nicht vorhanden sein darf.

Aus diesem Grund wird in der ICP-MS sehr gerne Indium als interner Standard verwendet. Dieses Element besitzt ein Ionisierungspotential, sowie eine Größe bzw. Masse, welche in etwa im Mittel aller Elemente liegt. Außerdem ist sein natürliches Vorkommen in Proben äußerst selten. Für Kunststoffproben würde sich das Kohlenstoffisotop ^{13}C anbieten. Ist die

genaue chemische Zusammensetzung (Summenformel) bekannt, so kann sogar auf die vorhandenen Konzentrationen rückgeschlossen werden, selbst wenn sich die Polymere einander nicht gleichen. Es sei erwähnt, dass in der Literatur diese Methode ausreichend beschrieben ist. Allerdings ist die Normierung auf den Kohlenstoff nicht immer die geeignetste Methode der Wahl, da der Transport des Kohlenstoffs sehr davon abhängig ist, ob und wie viel Sauerstoff in der Matrix vorhanden ist. Bei Anwesenheit von Sauerstoff wird der Kohlenstoff als gasförmige Kohlensäurestoffverbindung transportiert, wodurch sich eine wesentlich bessere Transporteffizienz ergibt. [45]

Die Auswertung erfolgt für die externe Kalibration bzw. Standardadditionsmethode, wie oben beschrieben, bis auf die Ausnahme, dass diesmal nicht die reinen Signale, sondern das Verhältnis von Probe zu internem Standard auf der y-Achsen und Konzentrationen auf der x-Achse aufgetragen werden.

Zusammengefasst kann erwähnt werden, dass mit dieser Methode die Möglichkeit besteht, eine Vielzahl von systematischen Fehlern zu korrigieren und auch viele verschiedene Proben ohne Zusatzaufwand zu messen. Allerdings kann nicht immer ein geeigneter Standard gefunden werden und vor allem das Einbringen und Homogenisieren ist im Falle der Feststoffproben oft problematisch. [43]

2.4.2.4 Zertifizierte Referenzmaterialien (CRM)

Eine weitere Möglichkeit zur Konzentrationsbestimmung wäre, sogenannte zertifizierte Referenzmaterialien heranzuziehen. Diese können zum Beispiel von der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), dem Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM) in Geel (Belgien) oder dem in der USA angesiedelten National Institute of Standards and Technology (NIST) erworben werden. Der Vorteil der CRM liegt darin, dass keine Standards selbst hergestellt werden müssen und die Konzentrationen der Analyten im Material durch Ringversuche mehrmals untersucht und bestätigt wurden. Durch eben diese Ringversuche gelten die Analysewerte als besonders zuverlässig. Wie schon erläutert wurde, ist bei ICP-MS Messungen die Verwendung von Standards unumgänglich. Betreffend der Flüssigmessung besteht im Regelfall nicht das Problem geeignete CRM's zu finden. Für Feststoffproben ist dies eine andere Situation. Da wegen der schon erwähnten Matrixabhängigkeit für jede Substanzklasse ein eigenes CRM entwickelt werden müsste, besteht hier ein großes Leck an geeigneten Standards.

2.5 Standardherstellung

Wie im vorangegangenen Kapitel erläutert ist Quantifizieren von Feststoffproben nicht immer einfach. Vor allem aufgrund der Tatsache, dass oft keine geeigneten CRM's zur Verfügung stehen. Im Regelfall werden deswegen selbsthergestellte Standards verwendet. Wie diese Herstellung aussieht ist von Fall zu Fall verschieden. Im Falle von Kunststoffen wäre zum Beispiel ein Extrusion [13] oder das Verfahren des Spincoatings zum Herstellen geeignet. [6] [46]. Generell ist es in der Halbleiterindustrie üblich, die Wafer mittels Spincoating mit den Polyimiden zu überziehen [28] [47], weshalb auf dieses Verfahren genauer eingegangen wird.

2.5.1 Spincoating

Unter dem Begriff Spincoating (englisch für „Rotationsbeschichtung“) wird in der Industrie eine Verarbeitungsmethode verstanden, mit jener gleichmäßige Filme und Schichten von diversesten Materialien (z.B. Fotolacke) auf ein Substrat (z.B. Wafer) aufgebracht werden. Ein schematischer Einblick in das Verfahren des Spincoatings soll durch Abbildung 13: Spincoating aufgezeigt werden.



Abbildung 13: Spincoating [48]

Wie in der schematischen Darstellung erkennbar ist, wird das Substrat auf den Drehteller (Chuck) des Geräts gelegt. Durch ein kleines Loch in der Drehscheibe kann ein Vakuum angelegt werden, welches verhindern soll, dass der Wafer in weiterer Folge während der Rotationsphase vom Teller geschleudert wird. Der Prozess des Spincoatings lässt sich im Grunde in drei Teilschritte unterteilen.

Im ersten Schritt, dieser wird auch „Dispense“ genannt, erfolgt die Aufgabe einer bestimmten Menge an Resist (aufzutragendes Material) auf die Substratoberfläche. Bei den Materialien handelt es sich in der Regel um Kunststoffe, Lacke oder Flüssigkristalle, die in einem möglichst leichtflüchtigen Lösungsmittel gelöst vorliegen. Nach der Aufgabe wird im zweiten Teilschritt der Chuck auf eine bestimmte Drehzahl beschleunigt, der Resist dadurch gleichmäßig über die Oberfläche verteilt und überflüssiges Material abgeschleudert. Da sich bei diesem Vorgang die

Lösung auf dem Wafer ausbreitet, kann dieser Abschnitt auch als „Spreading“ bezeichnet werden. Im letzten Prozessschritt, dem Drying, verdampft das vorhandene Lösungsmittel zum Großteil und die schwerflüchtigen Komponenten werden auf dem Substrat deponiert. Um feste, stabile Filme zu erhalten ist es also notwendig, dass das Lösungsmittel entfernt wird. Dies kann durch Beheizen des Probenhalters zusätzlich erleichtert werden. Dies wird oft auch als „pro bake“ oder auch „soft bake“ bezeichnet.

Grundlegend können über dieses Verfahren verschiedene Schichtdicken mit der Drehzahl eingestellt werden. Wie in Abbildung 14 dargestellt, nimmt die Schichtdicke mit der Drehzahl ab.

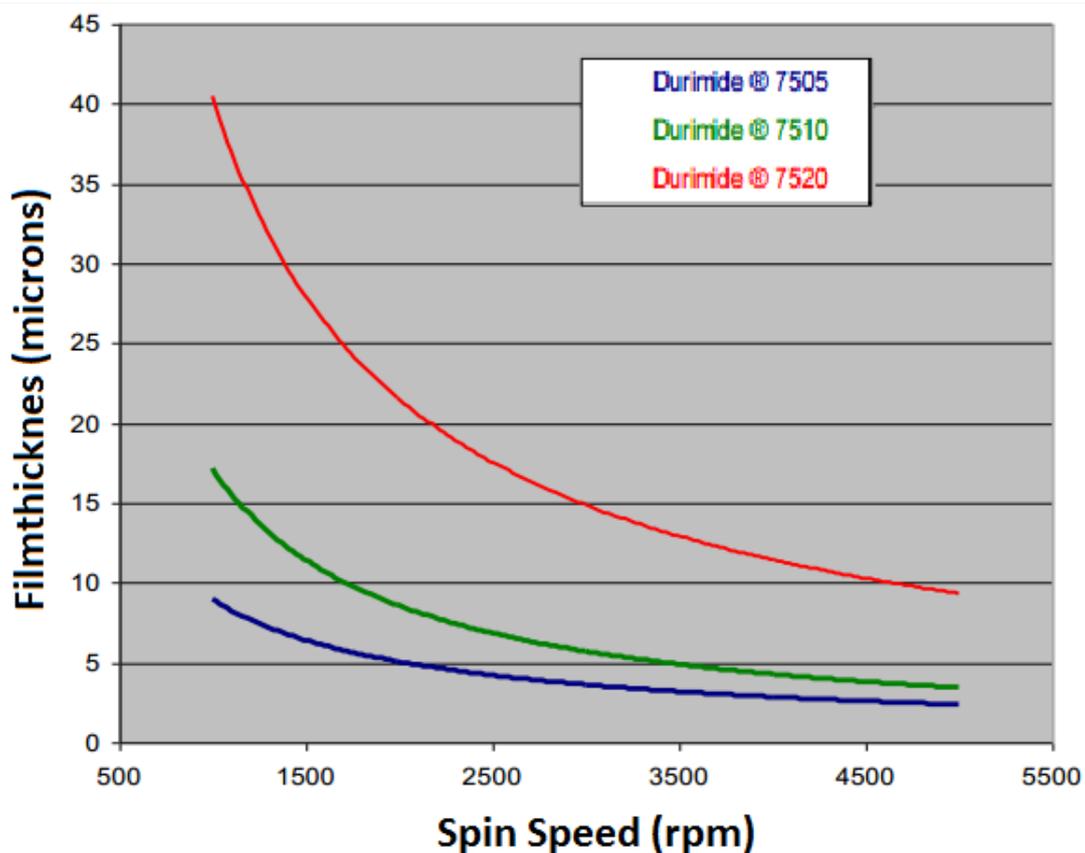


Abbildung 14: Abhängigkeit der Schichtdicke von der Drehzahl am Beispiel eines Polyimids

Es sei zusätzlich erwähnt, dass nicht nur die Drehzahl, sondern auch die molare Masse, Viskosität, Oberflächenspannung, Benetzbarkeit, Lösungsmittel, Temperatur und noch einige andere Faktoren die Schichtdicken sowie die Homogenität der Verteilung maßgeblich beeinflussen. [47] [50] [51]

3 Entwicklung einer LA-ICP-MS Methode zur Quantifizierung von Natrium in Polymerdünnfilmen

3.1 Herstellung der Standards

Wie schon im Theorieteil festgehalten, ist für eine quantitative Bestimmung mit einem ICP-MS Instrument die Verwendung eines geeigneten Standards unumgänglich. Da für die meisten Polymere keine geeigneten Referenzmaterialien zur Verfügung stehen und der vorhandene NIST 612 ein Spurenelementstandard aus Glas ist, konnte dieser nicht als Vergleich herangezogen werden. Dem zugrunde wurde entschieden, eigens hergestellte Standards zur Quantifizierung heranzuziehen. Die selbst präparierten Quantifizierungshilfen sollten in weiterer Folge zuerst mit Platin und später mit dem zu untersuchenden Element Natrium gespiket werden. Der Grund für die Verwendung von Platin lag darin zu testen, ob mit dem erstellten Verfahren überhaupt geeignete Standards erstellt werden können. Aufgrund der größeren Masse dieses Elements ist ein stärkeres Signal zu erwarten. Zusätzlich ist die Wahrscheinlichkeit einer Platin-Kontamination äußerst unwahrscheinlich.

Folglich ergaben sich die Fragen nach den zu verwendenden Reagenzien bzw. Herstellungsmethoden, welche in den nächsten Kapiteln diskutiert und erläutert werden sollen.

3.1.1 Auswahl des geeigneten Polymers

Die grundlegende Überlegung zum Quantifizieren der Analyten war, ob das Model der Kalibration mit einem internen Standard zu verwenden ist. Wie in Kapitel 1.1 angesprochen, wäre es günstig, die Klasse der Polyimide als Substanzklasse für die Standardherstellung heranzuziehen. Wie die Literatur zeigt, bietet sich das Kohlenstoffisotop ^{13}C als eventueller interner Standard für organische Polymere an. [13], [12], [18]

Da Polyimide typischerweise thermisch ausgehärtet werden müssen und dies einen zusätzlichen Prozessschritt darstellt, der potentiell für Kontamination sorgen könnte, wurde nach einer eleganteren Lösung gesucht. Schon 1990 berichtete die Firma Lenzing, dass es gelungen war, Polyimide so zu verändern, dass diese im fertigen Zustand gelöst werden können. [52], [53] Da ein gelöstes, auspolymerisiertes Polyimid einen wesentlich leichteren Umgang ermöglicht, wurde aufgrund dessen das P84-Polyimid „SGG“ (Solution Grad Granulate) von der Firma HP-Polymer bezogen. Wie schon angesprochen, besitzt dieses

Polymer die Eigenschaft, sich in stark polaren organischen Lösungsmitteln wie N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP), Dimethylsulfoxid (DMSO) oder Dimethylformamid (DMF) zu lösen. Da NMP von der besagten Firma zur Anwendung empfohlen wurde, sollte in Folge auch weitgehendst nur mit diesem Lösungsmittel gearbeitet werden.

Um weiters zu bestätigen, dass die Kalibration mit ^{13}C als internem Standard auch zur Quantifizierung angewandt werden kann, wurden zum Vergleich noch weitere Polymere heran gezogen. Die eingesetzten Kunststoffe waren der Fotolack EpoGlad, gelöst in γ -Butyrolacton (GBL) sowie Polymethylmethacrylat (PMMA) und Polyvinylpyrrolidon (PVP) gelöst in NMP.

Die Polymere mussten zur Herstellung der Lösungen jeweils einzeln eingewogen werden, mit der entsprechend gewünschten Menge Lösungsmittel versetzt und dann für 48 Stunden konstant geschüttelt werden, um ein vollständiges Lösen zu gewährleisten.

3.1.2 Auswahl des geeigneten Spikereagens

Für die Herstellung eines geeigneten Standards musste zuerst eine Methode entwickelt werden, den gesuchten Analyten in das Polymer einzuarbeiten. Wichtig war darauf zu achten, die Gefahr einer möglichen Verunreinigung mit Natrium so gering wie möglich zu halten. Die einfachste und bequemste Art zum Spiken, würde die Beimengung eines zertifizierten wässrigen Multielement-Standards darstellen. Dazu wurde dieser zuerst mit dem Lösungsmittel 1-Methyl-2-Pyrrolidone (NMP) vermischt, wodurch eine klare Lösung erzielt werden konnte. Bei der anschließenden Zugabe zum gelösten P84-Polyimid fiel dieses jedoch schlagartig aus, wodurch eine weitere Verwendung nicht mehr gegeben war. Auch der Versuch, einen Multielement-Standard auf Öl Basis zu verwenden scheiterte, da dieser ein zweiphasiges Gemisch anstatt eines homogenen Gemenges bildete. Zuletzt blieb nur noch das Einwiegen von Salzen übrig. Christoph Simons beschrieb, dass für die Einbringung der Analyten in Kunststoffe wie ABS die Verwendung von Salzen auf organischer Basis zu favorisieren ist. Der Grund hierfür ist, dass mit anorganischen Salzen eine schlechtere Homogenität zu erwarten ist als mit den organischen Komponenten. [54] Eigene Löslichkeitsversuche mit NMP zeigten außerdem, dass sich anorganischen Salze wie Natriumchlorid im Vergleich zu organischen Salzen wie Natriumacetat, Natriumoxalat oder Natriumtrifluoromethansulfonat oder kurz Natriumtriflat schlechter lösen. Aufgrund dessen wurden verschiedene Löslichkeitsversuche mit den diversesten organischen Salzen

durchgeführt. Dabei konnte festgestellt werden, dass das beste Handling sowie die beste Löslichkeit mit den Gruppen der Acetylacetonaten und Triflaten erzielbar ist. Infolge dessen, wurde für die restliche Arbeit nur noch Platin(II)Acetylacetonat und Natriumtriflat verwendet.

3.1.3 Auswahl der geeigneten Standard-Herstellungsmethode

Da in der Halbleiterindustrie die Technik des Spincoatings ohnedies zum Einsatz kommt und die Verfügbarkeit eines solchen Geräts gegeben war, wurde entschieden, die benötigten Standards mit eben dieser Methode herzustellen. [12], [9], [28], [47], [50]

3.1.3.1 Spincoating

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Herstellung der Standards über das Spincoating-Verfahren und die Optimierung der einzelnen Parameter, um möglichst genaue und reproduzierbare Polymerschichten herzustellen.

3.1.3.1.1 Genereller Herstellungsprozess

Als Substrat wurde ein Siliziumwafer verwendet, der durch thermische Behandlung mit einer 80 nm dicken SiO₂-Schicht überzogen war. Die Entnahme der Wafer erfolge immer aus der Originalverpackung und wurde mittels Plastikpinzette in saubere Polycarbonat-Boxen überführt. Vor der Entnahme musste die Pinzette mit hochreinem Isopropanol gewaschen werden, um das Risiko einer Kontamination der Wafer mit organischen oder sonstigen Verunreinigungen und damit eventuellen Spuren von Natrium zu minimieren. Die jeweils entnommenen Wafer mussten beim Spincoater wiederum einzeln mit der Plastikpinzette auf den Drehteller aufgelegt werden. Um möglichst reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten musste das Gerät zuerst eingeschaltet und in Rotation versetzt werden, bevor die Zugabe der Probelösung über eine kleine Öffnung erfolgte. Der Wafer wurde solange bei konstanter Geschwindigkeit gedreht, bis keine optische Veränderung der Oberfläche mehr zu erkennen war, was darauf hindeutete, dass das Lösungsmittel weitgehendst verdampft war. Bevor die Wafer wieder in die Polycarbonat-Box gelangten, erfolgte noch ein drei minütiges Ausheizen auf einer Heizplatte bei 100°C. Dies sollte das Austreiben von noch vorhandenen Lösungsmittelresten so weit wie möglich gewährleisten. Der Fotolack EpoClad musste zusätzlich noch mit UV-Licht bestrahlt werden. Dies war notwendig, da diese Polymere erst durch eben diese Behandlung auspolymerisierten. Dazu wurden die fast fertigen Standards

nach dem Trocknen für 40 Sekunden unter eine Quecksilber-Dampflampe bei maximaler Leistung entwickelt.

Um speziell bei der Verwendung des P84-Polyimids das zeitweise auftretende Problem der fehlenden Reproduzierbarkeit zu beseitigen, musste während des Coatings ein minimaler N₂-Strom über den Wafer geleitet werden. Damit konnte das milchige Ausfallen aufgrund der Luftfeuchtigkeit verhindert werden. Schon die Firma Lenzing beschrieb in ihrem Bericht 1989 von diesem Problem. [53] Dipcoating-Versuche in und außerhalb des Exsikkators mit Argon-Atmosphäre stützten die Vermutung zusätzlich, weil die Coatings unter Ar-Atmosphäre klare, leicht gelbliche Filme bildeten, während jene unter Luft-Atmosphäre milchig waren.

3.1.3.1.2 Variation des Aufgabevolumens

Der erste Parameter der zur Optimierung der Herstellungsmethode verändert wurde, war die Menge des benötigten Aufgabevolumens. Grundsätzlich sollte die Menge des aufgegebenen Volumens keinen signifikanten Unterschied auf das Coatingverhalten aufweisen. Deswegen wurde versucht ein Optimum zu finden, bei dem ein gutes Handling, eine vollständige Benetzung, aber ein so geringer Überschuss wie möglich erzielbar war. Dies war notwendig, da NMP ein sehr aggressives Lösungsmittel ist, das die meisten organischen Polymere auflöst. Vor allem, wenn das Lösungsmittel aufgrund eines zu hohen Überschusses in das Schlauchsystem des Spincoaters gelangt, stellt dies ein großes Problem dar, weil die Schläuche dadurch aufgelöst würden und der Spincoater im schlimmsten Fall dauerhaft beschädigt werden könnte. Die Aufgabevolumina betragen anfangs 25, 50, 75, 100 und 200 µl. Es stellte sich schnell heraus, dass ein Volumen größer 75 µl nur dazu führt, dass sehr viel Lösung abgeschleudert und somit verschwendet wurde. Bei der Aufgabe von 25 µl bestand die Problematik, dass zu wenig Polymer auf das Substrat gelangte und die Erzeugung eines homogenen Layer nicht erreicht werden konnte. Das Optimum des Aufgabevolumens lag nach einigen weiteren Versuchen bei 35 µl, weil bei dieser Menge immer genug Material für eine homogene Beschichtung zur Verfügung stand und andererseits nur wenig NMP abgeschleudert wurde, welches in den Coater gelangen könnte.

3.1.3.1.1 Variation der Drehzahl

Der zweite zu optimierende Parameter des Spincoating war die Drehzahl. Als wichtige Kriterien wurden ein geringer Randeffect und eine optische Homogenität der Schicht gewählt. Der Gedanke eines minimierten Randeffects sollte die zur Verfügung stehende Messfläche so

groß wie möglich gestalten, während die optische Homogenität dafür sorgen sollte, dass die Schichtdicke über den Wafer halbwegs konstant ist. Die Drehzahl wurde dabei in 500 rpm (englisch für „round per minute“) Schritten von 1000-4000 rpm variiert.

Bei 1000 rpm stellte sich heraus, dass die Umdrehungsanzahl nicht ausreichte, um die Lösung ausreichend über den Wafer zu verteilen. Bei 1500 rpm war die Rotation zwar stark genug, allerdings stellte sich ein sehr breiter Randeffekt ein, weshalb diese Umdrehungszahl nicht geeignet erscheint. Ab 2000 rpm war eine wesentliche Besserung des Randeffektes ersichtlich, wobei zwischen 3000-4000 rpm bezüglich des Randeffektes kein Unterschied mehr festzustellen war. Mit der optischen Homogenität verhielt es sich ebenfalls ähnlich. Ab 2000 rpm stellte das Erzielen homogener Schichten keine Probleme dar, weshalb für die Prüfung der Homogenität mittels LA-ICP-MS die Drehzahlen 2000, 2500, 3000, 3500 und 4000 rpm gewählt wurde.

3.1.3.1.2 Variation der Viskosität

Der Sinn hinter der Veränderung der Viskosität war die zusätzliche Möglichkeit zur Änderung der Schichtdicke unabhängig von der Drehzahl. Wobei die Viskosität der Lösung über die Menge des eingewogenen Polymers eingestellt werden konnte. Insgesamt wurden drei verschiedene Lösungen des P84-Polyimids erstellt, welche sich auf 5%, 10% und 15% Einwaage bezogen.

Anhand der Abbildung 15 sowie Abbildung 16 soll der optische Unterschied der Standards vor bzw. nach der Optimierung der Parameter bezüglich Randeffekt, Kometen & Schichtdicke verdeutlicht werden. In Abbildung 15 ist klar ersichtlich, dass ein starker Randeffekt auftritt. Außerdem sind etliche Kometen ersichtlich sowie keine konstante Schichtdicke.



Abbildung 15: Standards vor der Optimierung

Wird hingegen Abbildung 16 betrachtet, so ist ersichtlich, dass nach der Optimierung eine einheitliche Schichtdicke weniger Kometen sowie ein geringerer Randeffekt auf den Standards vorherrschten.

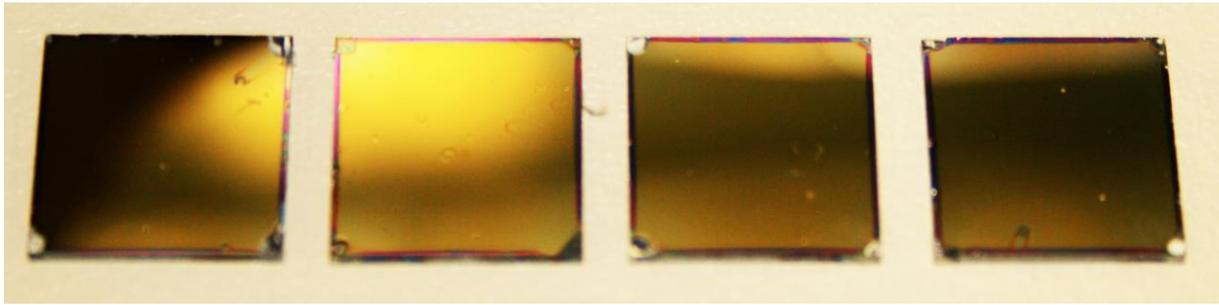


Abbildung 16: Standards nach der Optimierung

3.2 LA-ICP-MS- Messungen

Die hergestellten Standards wurden mit einem NWR213 Laser Ablation System der Firma ESI, der mit einem fünffachen frequenzvervielfachtem Nd:YAG (1064 nm) Laser ausgestattet ist, vermessen. Bei jeder Messung wurde ein „Ablations cup“ direkt über der Probe platziert, um das entstandene Aerosol schnellst möglich mit Helium aus der großen Probenkammer auszuwaschen. Über Teflon-Schläuche gelangte die Probe zum ICP-MS Thermo iCAP Q der Firma ThermoFisher Scientific mit integriertem Quadrupol. In Abbildung 17 ist der gesamte instrumentelle Aufbau mit einem originalen Foto aus dem Labor aufgezeigt.

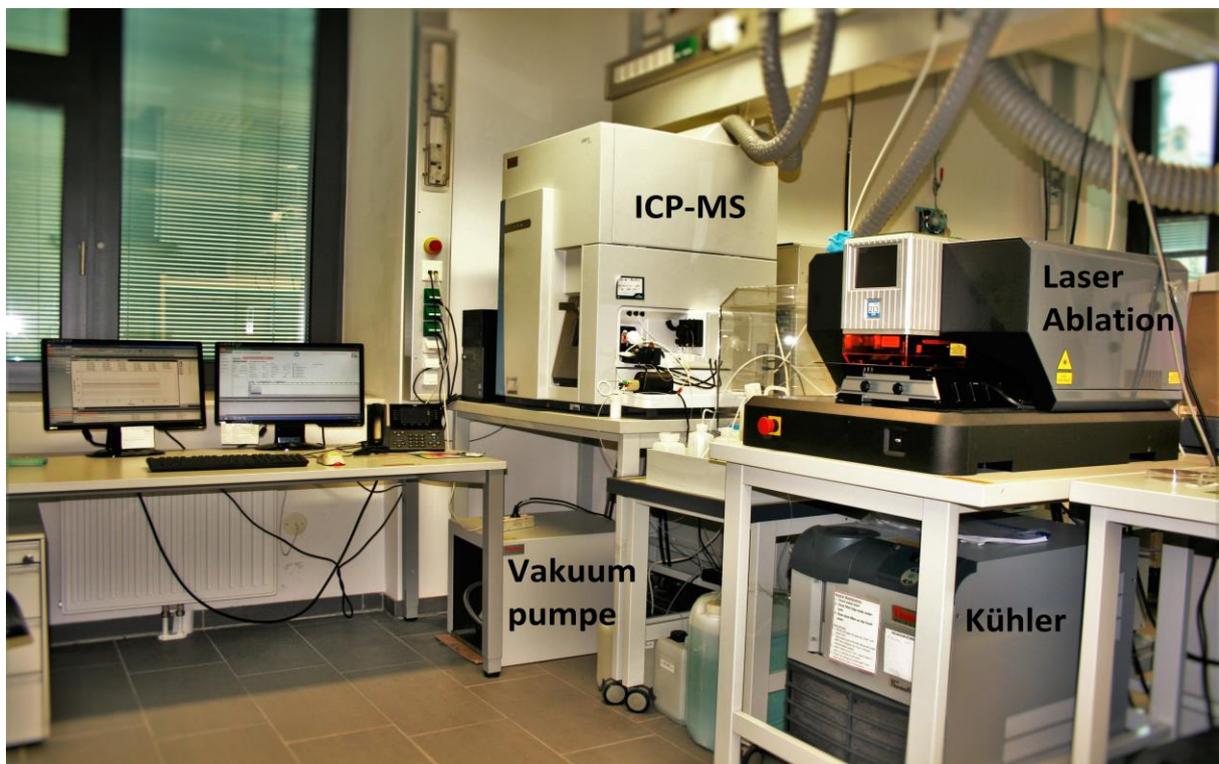


Abbildung 17: Instrumenteller Aufbau des LA-ICP-MS-Systems

Die Datenerfassung sowie Verarbeitung erfolgte mit der zum iCAP Q zugehörigen Qtegra-Software, welche ebenfalls von der Firma ThermoFisher Scientific stammt. Vor jeder Messung

wurde mit einem NIST 612 – Spurenelementstandard aus Glas die Performance der Geräte überprüft und bei Bedarf über ein Autotune-Setup der Qtegra-Software neu kalibriert. Dazu wurde ein Linienscan über den NIST-Standard gezogen. Die für die Kalibration verwendeten Parameter sind in Tabelle 2 aufgelistet.

Tabelle 2: Autotune Laserparameter

Laserintensität	Schussrate	Speed	Durchmesser	He
70%	10 Hz	5 µm/s	75 µm	0,75 l/min

In Tabelle 3 sind die für jede Messung eingestellten Parameter des iCAP Q angeführt.

Tabelle 3: ICP-MS Parameter

Parameter	Wert
Ar-Plasma-Gas	0,8 l/min
Ar-Kühlungs-Gas	15 l/min
Dell time	0,01 s
RF-Power	1550 W
Cones	Ni
Isotope	¹³ C, ²³ Na, ¹⁹⁵ Pt

Die verwendeten Lasereinstellungen werden extra im Kapitel 3.2.1.1 Laserparameter angeführt und diskutiert.

3.2.1 Linienscanverfahren

Um eine Durchschnittsanalyse über den gesamten Wafer zu erhalten, wurden zwei Ideen ins Auge gefasst. Einerseits die Verwendung von Punktmessungen, welche über den gesamten Wafer verteilt sind, oder über die Messung eines Linienscans, welcher ebenfalls mehrmals an verschiedenen Orten über den Wafer gezogen wird. Da beim Arbeiten mit der Bedienungssoftware des LA-Instruments das Erstellen und Positionieren der Linien einfach und schneller realisiert werden konnte, wurde aufgrund dessen entschieden, auf diese Methode zurückzugreifen und geeignete Bedingungen für die Analyse zu finden. Die Auswertung der aufgezeichneten Messungen erfolgte in dem die Linienscans in mehrere gleich große Regionen aufgeteilt und diese jeweils einzeln integriert wurden. Dies sollte den Effekt erzeugen, dass eventuelle Spikes, die durch Ablagerungen in den Schläuchen, Staubkörner oder sonstiges erzeugt werden können, letztendlich erkannt und aussortiert

werden. Bei der Erstellung der Regionen wurde darauf geachtet, dass Anfang und Ende der Lasermessungen nicht integriert werden. Wird Abbildung 18 betrachtet, so kann schnell erkannt werden, dass die Signalintensität jeweils am Anfang und am Ende einen anderen Verlauf als die restlichen Messungen zeigen.

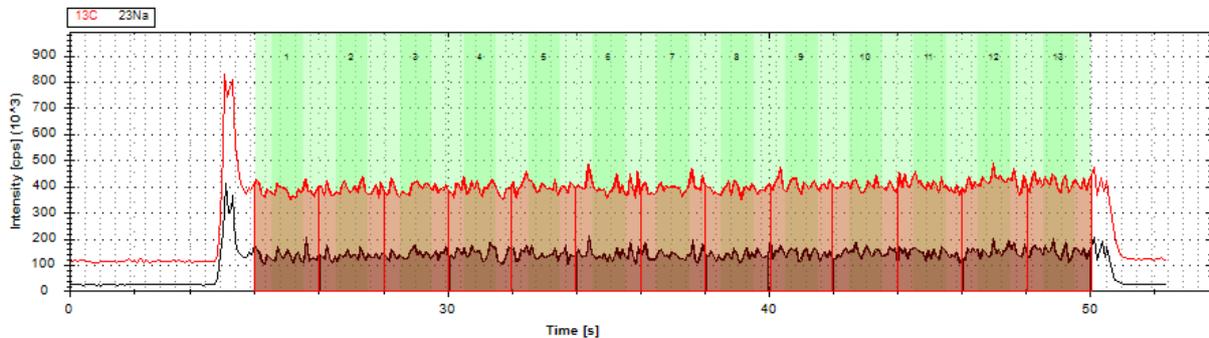


Abbildung 18: Mit der Qtegra-Software aufgezeichneter Linienscan

Aufgrund dessen macht das Erstellen von Integrationsregionen in diesen Bereichen keinen Sinn, weil diese ohnedies als Ausreißer definiert und verworfen werden müssten. Bei der Anzahl der Regionen wurde darauf geachtet, dass je nach Scandauer mindestens fünf bis 10 Integrationsregionen zur Verfügung standen.

3.2.1.1 Laserparameter

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Ermittlung der optimalsten Lasereinstellungen für die Messung und Quantifizierung der Standards und Proben. Wie oben erwähnt, wurde als Messstrategie die Wahl von Linien gewählt. Dazu wurde, wie in Abbildung 19 ersichtlich, jeweils eine Verbindung von dem linken bis zum rechten Rand des gecoateten Wafers gezogen und anschließend verschiedene Bedingungen getestet. Das wichtigste Kriterium war der vollständige Abtrag der Polymerschicht. Dies war deshalb von Bedeutung, weil eine genaue Kenntnis sowie Reproduzierbarkeit der Abtragtiefe von Vorteil wäre. In weiterer Folge sollte die RSD (englisch für „relative standard deviation“) so klein wie möglich gehalten, aber dennoch so viel Probesignal wie möglich erzeugt werden. Der Grundgedanke dabei war, dass je höher das Probesignal ist, desto geringere Natrium-Konzentration können ermittelt werden. In Abbildung 19 ist zur besseren Veranschaulichung eine Skizze mit fünf Linienscans schematisch dargestellt.



Abbildung 19: Linienscan eines gecoateten Wafers

Zur Variation konnten folgende, in Tabelle 4 aufgelistete, Bedingungen ausgewählt werden

Tabelle 4: Zu optimierende Laserparameter

Parameter	Zahlenwert + Einheit
Intensität des Lasers	0-100%
Schussrate	1-20 Hz
Strahldurchmesser	4-250 μm
Vorschub	5-1000 $\mu\text{m/s}$
He-Fluss	1-1000 ml/min

Begonnen wurde mit der Auswahl der Schussrate, wobei die Auswahl zwischen 1, 2, 5, 10 und 20 Hz zur Verfügung stand. Bei konstanter Intensität von 60% der maximalen Laserenergie konnte bei 1-5 Hz beobachtet werden, dass zu wenige Schüsse auf die Probe abgegeben wurden, um eine vollständige Ablation, bei halbwegs akzeptablen Geschwindigkeiten und Strahldurchmessern, durchzuführen. Bei 10 Hz konnten schon Durchmesser von 250 μm bei einem Vorschub von 100 $\mu\text{m/s}$ erreicht werden. Dennoch war die optisch beobachtete Ablation unregelmäßig. Bei der höchsten Schussrate von 20 Hz konnten problemlos Schichten im unteren μm -Bereich bei Durchmesser von 250 μm und bei einem Vorschub von 250 $\mu\text{m/s}$ erzielt werden. Bei eben dieser Schussrate waren zusätzlich die höchsten Probensignale

zugänglich, weshalb beschlossen wurde, mit diesem Wert die weiteren Bedingungen zu optimieren.

Für die Bestimmung der besten He-Flussrate wurden die Flüsse 600, 700, 800, 900 und 1000 ml/min gewählt. An den live dargestellten Signalen der Qtegra-Software konnte erkannt werden, dass bei steigendem Heliumfluss auch die Signalintensität zunahm. Dieses Verhalten, erfüllte auch die grundsätzliche Erwartung, da mit steigender Flussgeschwindigkeit ein besseres Auswaschverhalten gewährleistet wird. Aufgrund dieser Tatsache wurde der maximale Heliumfluss von 1000 ml/min als Optimum bestimmt. Die Festlegung des Strahlendurchmessers erfolgte aufgrund der höchsten Ablationsfläche und den daraus resultierenden höchsten Signalen auf den Wert von 250 µm.

Die restlichen zwei Parameter wurden mit mehreren Linienscans unter Bestimmung der geringsten RSD ausgewählt. Zur Auswahl standen für die Laserintensität die Werte über 45% der maximalen Power, für den Vorschub wurde entschieden Geschwindigkeiten zwischen 100 und 200 µm/s einzusetzen.

Die möglichen Einstellungen sowie Ergebnisse sind in Tabelle 5 angeführt. Die zu sehende Kurzschreibweise xx-xx-xxx-xxx steht dabei für % der Intensität - Schussrate [Hz] - Durchmesser [µm] - Vorschub [µm/s]. Die aufgelisteten Werte sind die ermittelten und auf den Kohlenstoff ¹³C normalisierten Intensitäten mit der Einheit counts/s. Die Ausnahme stellen die Werte der RSD dar, welche das Verhältnis der Standardabweichung (SD) zum Mittelwert in% angibt.

Tabelle 5: Ermittlung der geringsten RSD bei 1000 ml/min He

Messung	50-20-250-100	50-20-250-150	50-20-250-200
Mittelwert	2,40E+04	2,36E+04	2,31E+04
SD	3,77E+02	6,76E+02	5,36E+02
RSD	1,57%	2,87%	2,32%
Messung	55-20-250-100	55-20-250-150	55-20-250-200
Mittelwert	2,34E+04	2,27E+04	2,17E+04
SD	3,76E+02	2,38E+02	2,91E+02
RSD	1,61%	1,05%	1,34%
4Messung	60-20-250-100	60-20-250-150	60-20-250-200
Mittelwert	2,23E+04	2,17E+04	2,15E+04
SD	7,11E+02	4,93E+02	5,10E+02
RSD	3,19%	2,28%	2,38%

Messung	65-20-250-100	65-20-250-150	65-20-250-200
Mittelwert	2,12E+04	2,11E+04	2,10E+04
SD	3,46E+02	4,23E+02	4,75E+02
RSD	1,63%	2,00%	2,27%
Messung	70-20-250-100	70-20-250-150	70-20-250-200
Mittelwert	2,08E+04	2,06E+04	2,02E+04
SD	4,60E+02	5,42E+02	5,04E+02
RSD	2,21%	2,63%	2,49%
Messung	75-20-250-100	75-20-250-150	75-20-250-200
Mittelwert	2,07E+04	2,08E+04	2,04E+04
SD	7,15E+02	4,64E+02	3,44E+02
RSD	3,46%	2,23%	1,69%

Wenn die obige Tabelle betrachtet wird so ist erkennbar, dass mit zunehmender Laserintensität die Signalintensität abnimmt, welche ab einer Intensität von 70% anscheinend ihr Minimum erreicht hat. Außerdem kann gezeigt werden, dass mit steigendem Vorschub die Signalintensität ebenfalls abnimmt. Nur die Messungen mit 75% der maximalen Laserpower können diesen Trend nicht mehr genauso darstellen, wobei auch hier zu sehen ist, dass zwischen 100 und 200 $\mu\text{m/s}$ eine Abnahme besteht. Werden nun die RSD betrachtet, so ist ersichtlich, dass bei den Werten mit 55% die geringste RSD von allen aufwies, wobei die Messung 55/20/250/150 mit 1,05% relativer Standardabweichung am stärksten heraussticht. Aufgrund der akzeptablen Signalintensität und der niedrigsten RSD wurden diese Parameter als optimale Laserbedingungen gewählt.

Die finalen Laserbindungen sind zur Übersicht nochmals in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6: Optimierte Laserparameter

Parameter	Zahlenwert + Einheit
Intensität des Lasers	55%
Schussrate	20 Hz
Strahldurchmesser	250 μm
Vorschub	150 $\mu\text{m/s}$
He-Fluss	1000 ml/min

3.2.2 Prüfung der Homogenität

Für eine zuverlässige Ermittlung der Natriumkonzentration in den Proben ist es notwendig, dass die Analyten in den erstellten Standards gleichmäßig, also homogen, verteilt sind. Dies ist deswegen von Bedeutung, da in einem inhomogenen Verteilungsfall lokal zu hohe oder zu niedrige Konzentrationen ermittelt werden könnten, welche wiederum als Ausreißer definiert würden. Dadurch ergäbe sich eine Verfälschung der Zusammensetzung der Standards und somit auch ein falsches Resultat bezüglich der Probekonzentration. Als Ermittlungsmodell, ob die Standards einer homogenen Analyt-Verteilung unterliegen, wurde die Varianzanalyse (ANOVA – englisch für „ANalysis Of VAriance“) gewählt.

3.2.2.1 ANOVA

Der Grundgedanke der ANOVA beschäftigt sich damit, dass die Varianzen der einzelnen Messungen miteinander verglichen werden. Genau genommen werden die Varianzen zwischen den verschiedenen Integrationsregionen mit den Varianzen innerhalb einer Region verglichen. Letztendlich wird also überprüft, ob zwischen den verschiedenen Mittelwerten der Messung eine Abweichung auftritt oder nicht. Besteht eine signifikante Abweichung der Varianzen, so kann daraus geschlossen werden, dass keine homogene Verteilung der Analyten vorliegt und die Herstellung der Standards oder die Messbedingungen überdacht und angepasst werden müssen. Durchgeführt wurde die ANOVA mit dem Programm Origin, da diese eine Applikation für eine automatisierte Berechnung der ANOVA enthält. Bevor jedoch die Berechnung der ANOVA gestartet werden konnte, mussten immer folgende zwei Voraussetzungskriterien getestet werden: Normalverteilung der Datenpunkte und die Varianzhomogenität (Homoskedastizität) [55]. Ersteres erfolgte über die Analyse der Residuen mit der Software Datalab, während zweiteres automatisch über den Levene-Test in der ANOVA Berechnung ermittelt wurde. Es wurden zur Erfassung der Daten, mit denen die Bestimmung der Homogenität erfolgen sollte, insgesamt zwei verschiedene Methoden ausgewählt. Einerseits wurden fünf Lasergitter mit je neun Spots pro Gitter, andererseits fünf Linien-scans mit je fünf Regionen pro Scan gleichmäßig über den gesamten Wafer verteilt und gemessen. Anschließend mussten die ICP-MS-Rohdaten nur noch in die Origin-Software importiert, neu geordnet sowie ausgewählt werden, um die ANOVA zu starten.

In Tabelle 7 sind die Ergebnisse der ANOVA für die Rastermessungen der Standards bei unterschiedlichen Drehzahlen sowie differenten Gehalten an Polymer in der Aufgabelösung des Spincoatings angeführt.

Tabelle 7: Ergebnisse ANOVA für die Messungen der Laserraster

5%-P84	2000	2500	3000	3500	4000
²³ Na	inhomogen	inhomogen	Homogen	Homogen	Homogen
¹⁹⁵ Pt	Homogen	inhomogen	Homogen	Homogen	inhomogen
10%- P84	2000	2500	3000	3500	4000
²³ Na	inhomogen	inhomogen	Homogen	Homogen	Homogen
¹⁹⁵ Pt	inhomogen	Homogen	Homogen	Homogen	Homogen
15%- P84	2000	2500	3000	3500	4000
²³ Na	inhomogen	Homogen	Homogen	Homogen	inhomogen
¹⁹⁵ Pt	Homogen	inhomogen	Homogen	Homogen	Homogen

Anhand der aufgelisteten Ergebnisse lässt sich zeigen, dass bei Drehzahlen von 3000 und 3500 rpm mit der Rastermethode homogene Ergebnisse erzielt werden können. Ebenso ist ersichtlich, dass, bei den obig genannten Drehzahlen, der unterschiedliche Polymergehalt in der Lösung keinen Einfluss auf die Homogenität ausübt. Dies lässt sich mit den Ergebnissen nach dem Verfahren Linienscan-Methode ebenso bestätigen. Da die Linienscans dieselben Ergebnisse liefern wie die Rastermessungen, dafür aber keine zusätzlichen Messungen notwendig sind, wurde für alle folgenden Auswertungen beschlossen, diese Methode heranzuziehen.

Mithilfe der ausgewerteten ANOVA konnten nun auch die finalen Parameter des Spincoatings festgelegt werden und sind in Tabelle 8 angeführt.

Tabelle 8: Übersicht der beim Spincoating verwendeten Parameter

Wafer	Aufgabevolumen	Drehzahl	Polymeranteil der Lösung
Si + 80 nm SiO ₂ -Schicht	35 µl	3500 rpm	15%

Die Drehzahl wurde auf 3500 rpm festgelegt, das hier tendenziell geringere Randeffekte als bei 3000 rpm zu erwarten sind. Der Grund für die Wahl des höchst möglichen Polymeranteils liegt darin, dass dadurch die dicksten Schichten und höchsten Signalintensitäten erzielt werden können.

3.2.3 Erstellte Kalibrationsgeraden

Da nun geklärt war, unter welchen Bedingungen die Standards hergestellt und mit welchen Parameter diese vermessen werden sollten, wurde versucht, eine erste Standardreihe mit dem Element Pt zu erstellen. Platin wurde deswegen gewählt, da es ein recht schweres Element ist, wodurch tendenziell hohe Signale zu erwarten sind. Zusätzlich ist eine Kontamination während des Herstellungsprozesses ausgeschlossen. Wie in Abbildung 20 ersichtlich ist, ergibt sich unter der Verwendung des Modells der linearen Regression ein schlechtes Bestimmtheitsmaß. Dennoch ist erkennbar, dass bei steigender Konzentration an Analyt, die Signalintensität ebenso zunimmt. Da trotz aller Genauigkeit die Schichtdicken des einzelnen Standards nicht zu 100% ident sind, könnte dies das resultierende Ergebnis der nachfolgenden Abbildung erklären. Somit liegt die Fehlerursache nicht an einem Messfehler, sondern ist auf die Standardherstellung zurückzuführen.

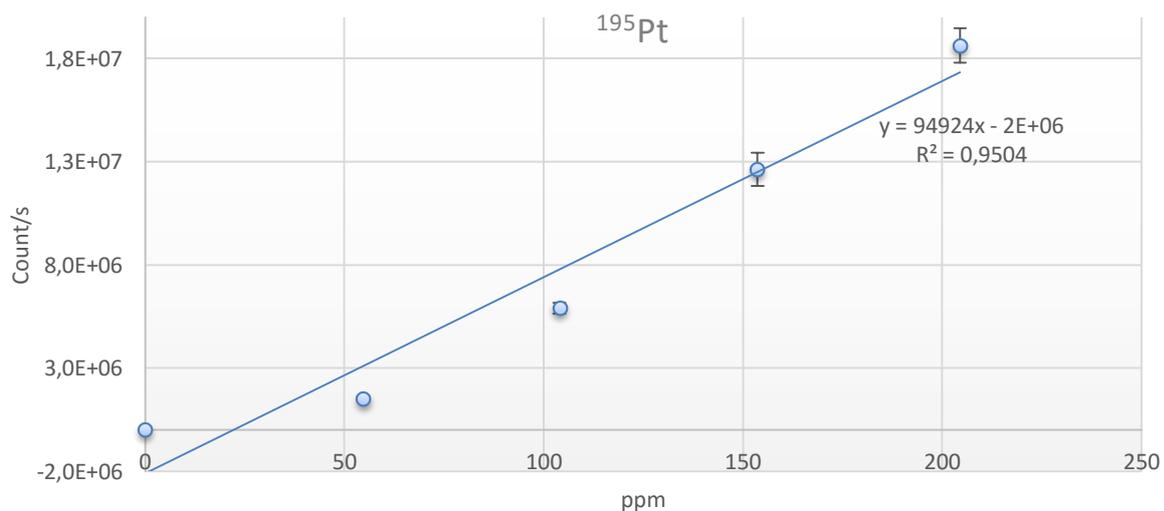


Abbildung 20: Erste Kalibrationsgerade

3.2.3.1 Interner Standard - Kohlenstoffisotop ¹³C

Um die Unterschiede in der Schichtdicke auszugleichen, sollte theoretisch das Messen eines Matrixelementes, das mit der Schichtdicke korreliert, Abhilfe schaffen, wenn eben dieses bei der Auswertung als interner Standard berücksichtigt wird. Wie schon in dieser Arbeit erwähnt, wäre Kohlenstoff ein geeigneter Kandidat für diesen Sachverhalt. Da das Kohlenstoffisotop ¹²C zu hohe Intensitäten erzeugen würde und eventuell den Detektor sättigen könnte, wurde auf das ¹³C-Isotop zurückgegriffen. In Abbildung 21 ist ersichtlich, dass, wie in dem vorliegenden Falle, bei ungleichen Schichtdicken sowohl das ¹³C als auch das ²³Na-Signal schwankt.

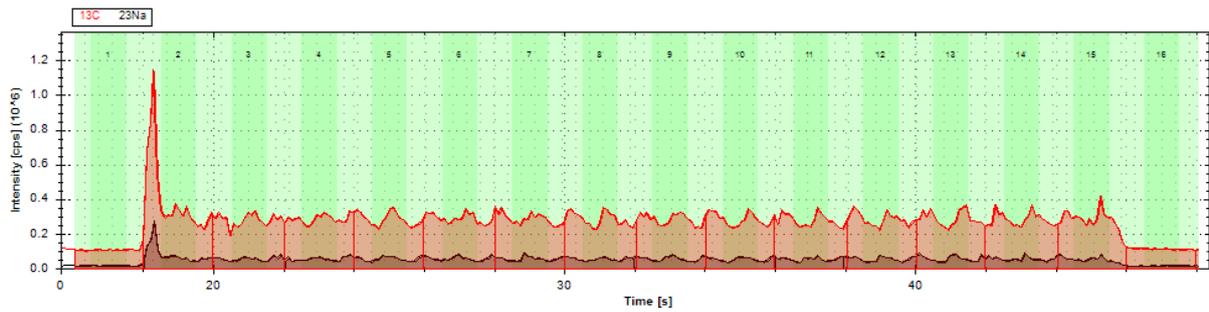


Abbildung 21: Signale von ^{13}C und ^{23}Na korrelieren mit der Schichtdicke

3.2.3.1.1 Schichtdickenkorrelation zwischen Ellipsometrie und LA-ICP-MS

Um zeigen zu können, dass das Kohlenstoffsignal mit der Schichtdicke korreliert, wurde versucht möglichst viele Wafer mit unterschiedlichen dicken Polyimidfilmen zu coat. Für das Erlangen der Kenntnis über die tatsächliche Schichtdicke wurden die präparierten Wafer mit Hilfe der Ellipsometrie vermessen. Für die Messung wurde der Ellipsometer der Forschungsgruppe Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Helmut Hoffmann (Technische Universität Wien - Institut für Angewandte Synthesechemie) verwendet. Die einzige zusätzliche Kenntnis welche zur Bestimmung notwendig war, war der Brechungsindex der vorhandenen Polymerschicht, welche leicht über eine interne Tabelle der Gerätesoftware nachgeschlagen werden konnte. Im nächsten Schritt wurden dieselben Wafer unter den üblichen LA-ICP-MS Bedingungen vermessen und die beiden gemittelten Ergebnisse in einem graphischen Kontext gegenübergestellt (Abbildung 22)

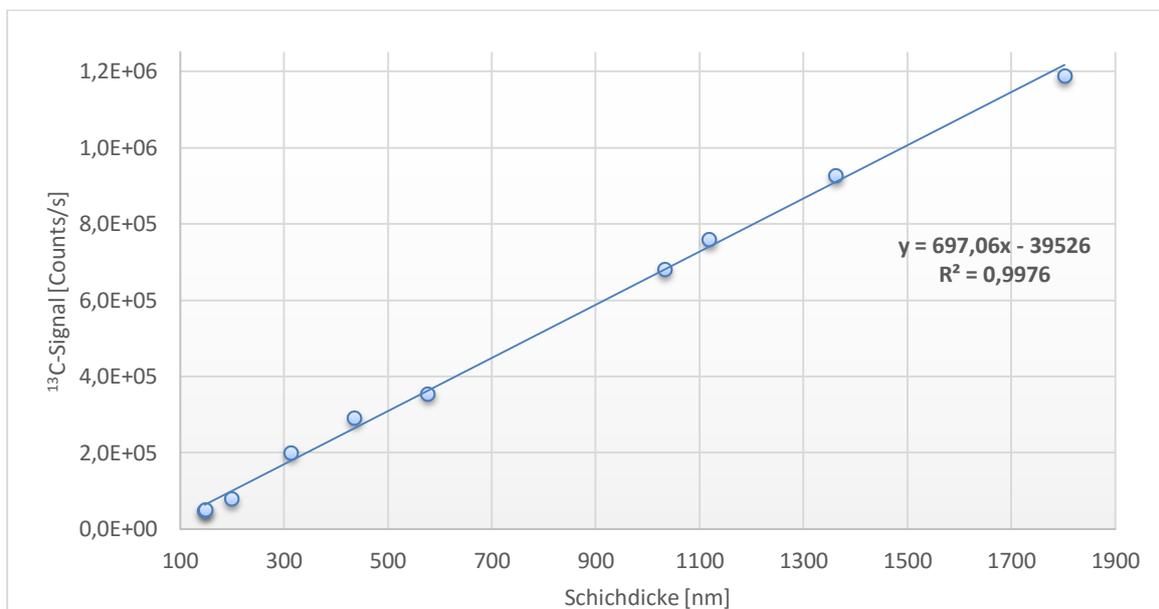


Abbildung 22: Vergleich der Ellipsometrie und LA-ICP-MS Messungen bezüglich der Schichtdicke

Wie zu erkennen ist, zeigt sich in der obigen Darstellung, dass bei steigender Schichtdicke ebenso die Signalintensität des Kohlenstoffs ^{13}C ansteigt. Dieser Zusammenhang steht zudem in einem linearen Verhältnis. Wird das Modell der linearen Regression angewandt so kann eine R^2 von 0,9976 ermittelt werden. Diese Tatsache stützt somit die Hypothese, dass der das ^{13}C -Signal die Schichtdicke ausgleichen und als interner Standard verwendet werden kann.

3.2.3.1.1 Normalisierung der Messung mit dem Kohlenstoffisotop ^{13}C

Wie gezeigt werden konnte, korreliert die Schichtdicke mit dem Kohlenstoffsignal des ^{13}C -Isotops. Da die erste Kalibrationsgerade mit Platin (Abbildung 20: Erste Kalibrationsgerade) ohne Einbezug des internen Standards nicht den erwarteten linearen Zusammenhang aufzeigen konnte, wurden die Daten neu ausgewertet und diesmal auf das ^{13}C -Signal normalisiert.

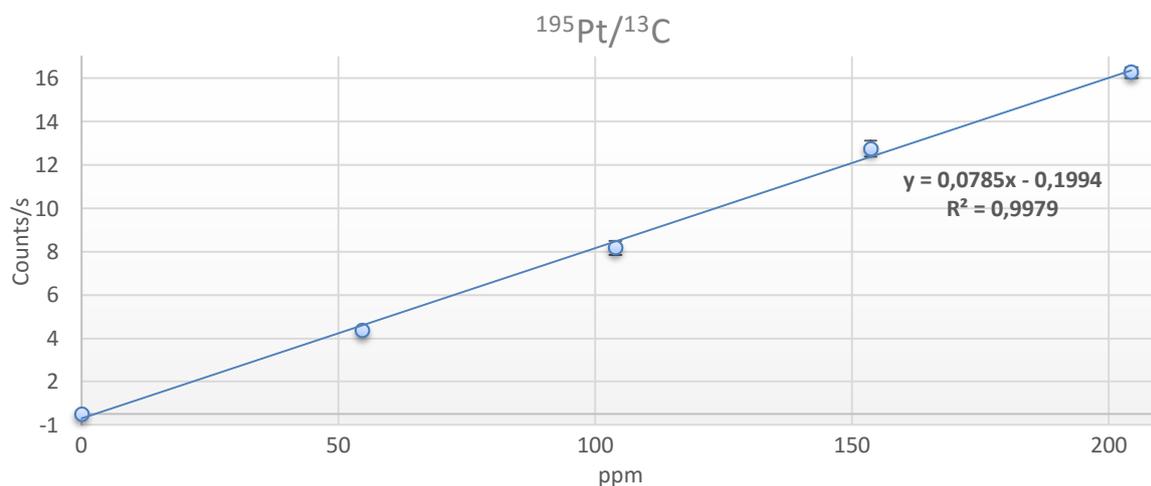


Abbildung 23: Platin-Kalibrationsgerade unter Berücksichtigung des ^{13}C -Signals

In Abbildung 23 ist zu sehen, dass durch den Einfluss des Kohlenstoffsignals nun ein wesentlich besserer linearer Zusammenhang zwischen den Werten gegeben ist als ohne dessen Einbezug. Es konnte außerdem gezeigt werden, dass die Erfassung von Konzentrationen im mittleren ppm Bereich keine Probleme darstellt. Aufgrund dieser Erkenntnisse wurden mit dem Polymer P84 mehrere Standardreihen mit den Elementen Na und Pt erstellt. Die Lösungen enthielten 5%, 10% und 15% Polyimid und wurden mit organischen Salzen versetzt, dass die fertigen Standards zwischen 0-200 ppm an Analyten enthielten. Die damit erstellten Kalibrationsgerade sollen anhand des Beispiels der P84 - 10% Standardreihe in Abbildung 24 veranschaulicht werden.

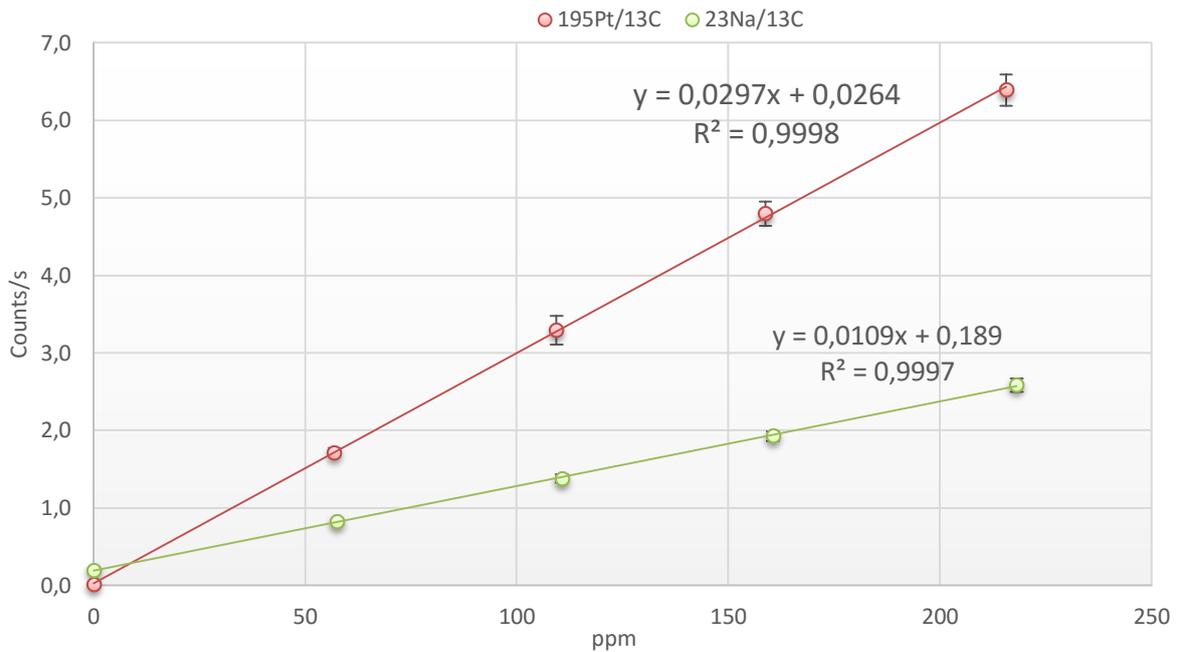


Abbildung 24: Standardreihe für P84 - 10% mit Natrium und Platin

Auch in Abbildung 24 ist zu sehen, dass die Normierung des internen Standards schöne lineare Zusammenhänge mit einem R^2 nahe 1 zu erzielen sind. Auch ist anhand der Fehlerbalken ersichtlich, dass die einzelnen Standards sich signifikant voneinander unterscheiden und deshalb auch zur Quantifizierung verwendet werden können. Der Unterschied in den Steigungen der zwei Analyten kann, wie oben erwähnt, durch die Differenzen der Masse und die dadurch unterschiedlichen Ionisierungswahrscheinlichkeiten erklärt werden. Zuletzt kann noch gezeigt werden, dass im verwendeten Polymer vermutlich Natrium vorhanden ist. Dies ist dadurch ersichtlich, dass der Blindwert, welchem keine Natrium zugesetzt wurde, trotzdem ein Signal erzeugt. Ohne vorhandenem Natriumgehalt müsste die Gerade wie bei der Platin-Kalibration eigentlich durch den Ursprung verlaufen. Diese Tatsache ist jedoch keine allzu große Verwunderung, da schon seitens des Herstellers angegeben ist, dass sich 13,5 ppm Natrium im Polymer befindet (Anhang).

3.2.1 Vergleich der Steigungen

Da es nun gelungen war, Standards herzustellen, mit denen ein lineares Verhältnis der Analytsignale dargestellt werden konnte, wurde versucht, die erstellten P84-Standardreihen miteinander zu vergleichen. Dazu mussten die Standards der 5%, 10% und 15%-Lösungen gemeinsam in die Ablationseinheit gebracht und in einem Messschritt gescannt werden. Die

Daten wurden, wie üblich auf Ausreißer überprüft und anschließend auf das ^{13}C Signal normalisiert. Die Ergebnisse der Messung sind Tabelle 9 angegeben.

Tabelle 9: Vergleich der Geradensteigung der verschiedenen P84-Verdünnungen mit ^{13}C -Normalisierung

	$^{23}\text{Na}/^{13}\text{C}$	$^{194}\text{Pt}/^{13}\text{C}$	$^{195}\text{Pt}/^{13}\text{C}$
P84 - 5%	$1,46 \pm 0,086$	$2,20 \pm 0,091$	$2,27 \pm 0,067$
P84 - 10%	$1,42 \pm 0,054$	$2,24 \pm 0,060$	$2,32 \pm 0,094$
P84 - 15%	$1,51 \pm 0,045$	$2,22 \pm 0,067$	$2,29 \pm 0,091$

Durch Betrachtung der Ergebnisse kann festgestellt werden, dass für alle drei Isotope kein signifikanter Unterschied zwischen den einzelnen Standardreihen besteht. Dies könnte darauf hindeuten, dass der Herstellungsprozess auch bei verschiedenen Viskositäten miteinander vergleichbar ist. Zusätzlich ist der nicht signifikante Unterschied ein weiterer Beweis, dass mit dem Kohlenstoffeinbezug, die Schichtdicken bzw. unterschiede beim Abtragen der Probe ausgeglichen werden können. Vor allem in Abbildung 25 ist deutlich zu sehen, dass ohne internen Standard (rote Säulen) keine Übereinstimmung gegeben ist, während mit Normalisierung (blaue Säulen) keine signifikanten Unterschiede erkannt werden können.

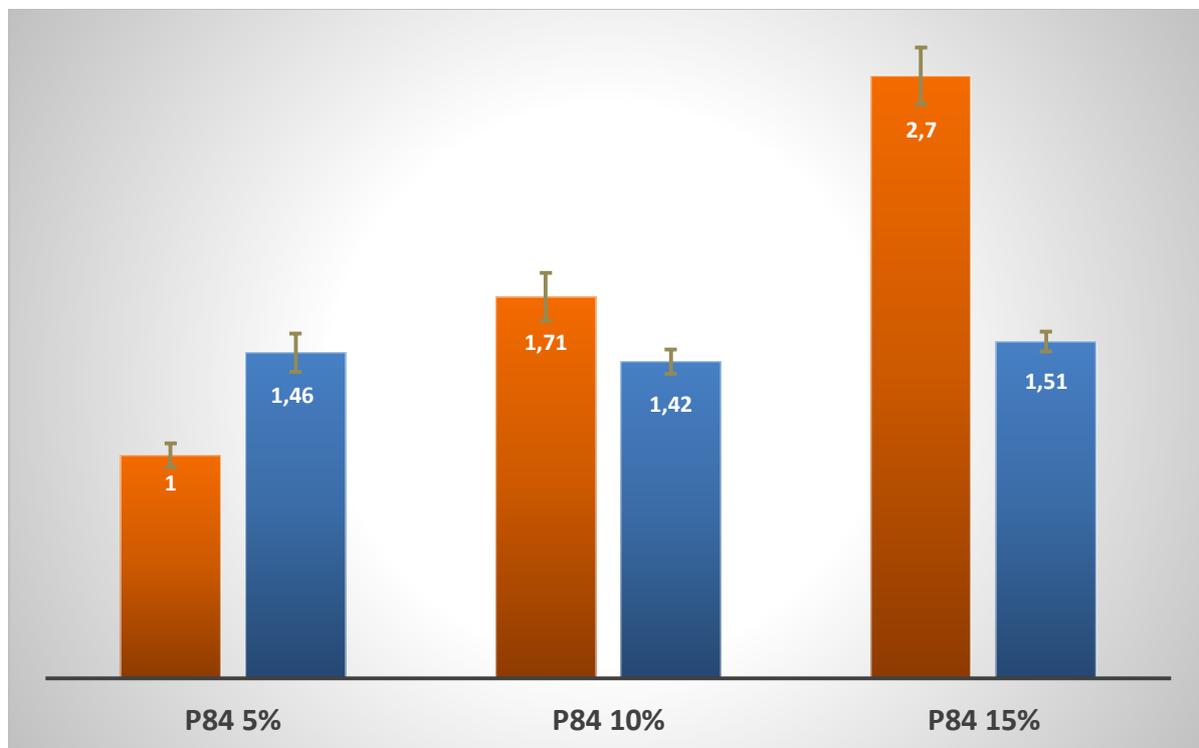


Abbildung 25: Säulendiagramm zum Vergleich der Geradensteigung mit und ohne Normalisierung

Da der Vergleich innerhalb eines Polymers mit verschiedener Viskosität und daraus resultierenden unterschiedlichen Schichtdicken funktioniert, könnte der Vergleich zwischen verschiedenen Polymertypen ebenso funktionieren. In der Literatur ist von De Schijvera ebenso beschrieben, dass ein Vergleich zwischen bestimmten Polymeren funktionieren kann. [18] Um dieser These halt zu verleihen, mussten dafür neue Standards mit unterschiedlichen Polymeren erstellt werden. Die eingesetzten Kunststoffe waren: PMMA, PVP, Fotolack EpoClad, sowie das bereits verwendete Polyimid-P84. Die hergestellten Standards wurden wie schon zuvor gemeinsam die Ablationskammer des NWR213 gelegt und vermessen. Da der Kohlenstoffgehalt zwischen den Polymeren variiert, musste der molekulare Aufbau der Polymere bekannt sein, um bei der Auswertung korrekte Ergebnisse zu erhalten. Dies war bis auf den Fotolack bei allen Kunststoffen der Fall. Deshalb wurde bei der Firma Micro Resist Technology, nach der Strukturformel nachgefragt. Diese durfte zwar nicht verraten werden, dafür konnte ein relativer Kohlenstoffgehalt zwischen 70-73% in Erfahrung gebracht werden. Die Resultate zum Vergleich der Steigungen der Messung sind in Abbildung 26 angeführt.

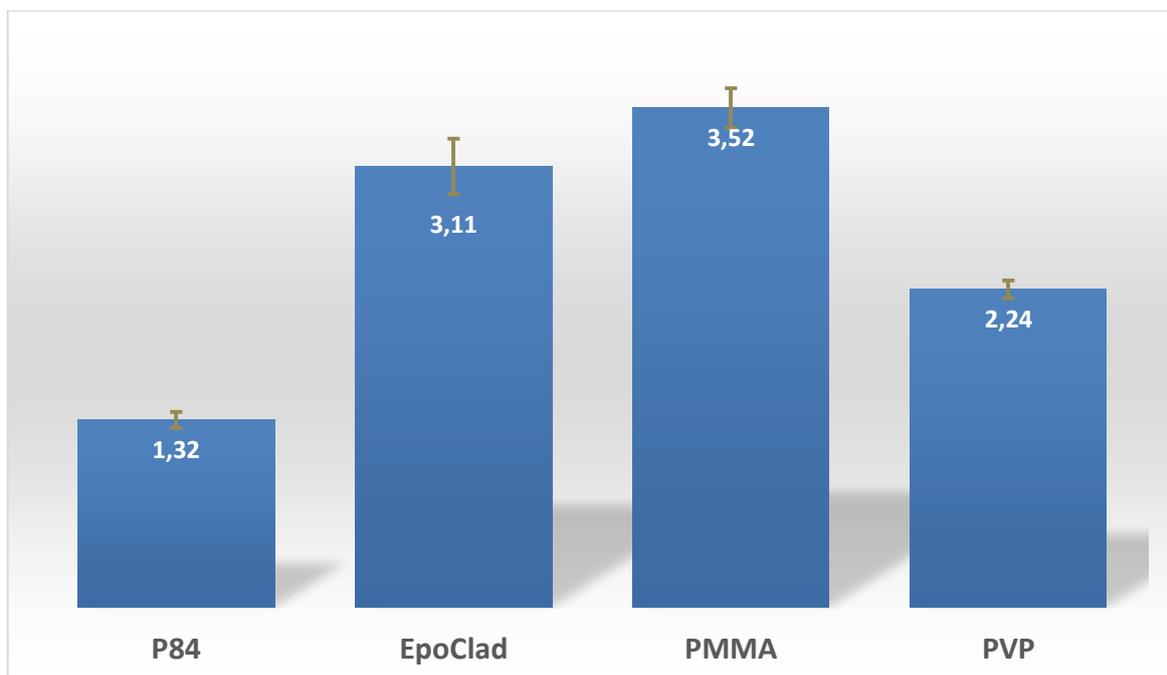


Abbildung 26: Diagramm zum Vergleich der normalisierten Geradensteigungen verschiedener Polymere

Werden die Ergebnisse betrachtet, so fällt auf, dass im Vergleich zur Abbildung 26 signifikante Unterschiede feststellbar sind. Dies bedeutet, dass kein Vergleich zwischen den Kunststoffen vorgenommen werden darf. Eine mögliche Ursache für diese Tatsache könnte der von Daniel A. Frick beschriebene Unterschied im Transportverhalten des Kohlenstoffs, bei unterschiedlichen Sauerstoffverhältnissen, sein. [45] Wenn mehr Sauerstoff vorhanden ist, kann der Kohlenstoff

komplett als CO₂-Gas transportiert werden, wodurch sich eine wesentlich höhere Transporteffizienz ergibt als bei einem festen Kohlenstoff-Probenaerosol, bei dem es zu Ablagerungen kommen könnte. Außerdem müsste im Plasma die festen Kohlenstoff-Partikel erst verdampft werden, wobei dem Plasma Energie entzogen wird, welche anschließend bei der nachfolgenden Ionisierung nicht mehr zur Verfügung steht. All dies führt dazu, dass bei verschiedenen Matrices, selbst bei gleichem Kohlenstoffgehalt, Unterschiede im ¹³C-Signal zu erkennen sind. Als Konsequenz ergibt sich daraus letztlich, dass sich das ¹³C-Isotop nicht wirklich als geeigneter interner Standard herausstellt. Zum Ausgleich der variierenden Dicken der Polymerfilme lässt er sich dennoch heranziehen.

3.2.2 Standardaddition des P84-Polyimids

Da eine Kalibrationsgerade mit internem Standard zum Quantifizieren von Proben unterschiedlicher Probenmatrix, aufgrund der in Kapitel 3.2.1 diskutierten Resultate, zu keinen vertrauenswürdigen Ergebnissen führen kann, musste eine neue Strategie zur Ermittlung der Natriumkonzentrationen entwickelt werden. Im Abschnitt 2.4.2.2 steht beschrieben, dass diese Methode der Standardaddition als Alternative zur Verfügung stünde. Deswegen wurde für das P84-Polyimid versucht, eine Standardadditionsreihe zu erstellen, um die Konzentration des darin enthaltenen Natriums herauszufinden und mit den Herstellerangaben zu vergleichen. Weil aufgrund des Datenblattes bekannt war (siehe Anhang), dass rund 13,5 ppm Natrium im Polymer enthalten seien sollten, wurden die Spikelevels 0, 15, 30, 45 und 60 ppm gewählt und die Standards anhand der beschriebenen Methode gespiket und hergestellt. Die verwendete Verdünnung belief sich auf die 15%-Lösung (Polyimid in NMP), weil sich damit die höchst möglichen Intensitäten erzielen ließen. Durch die LA-ICP-MS Messung ergab sich folgende, in Abbildung 27 angeführte, Gerade.

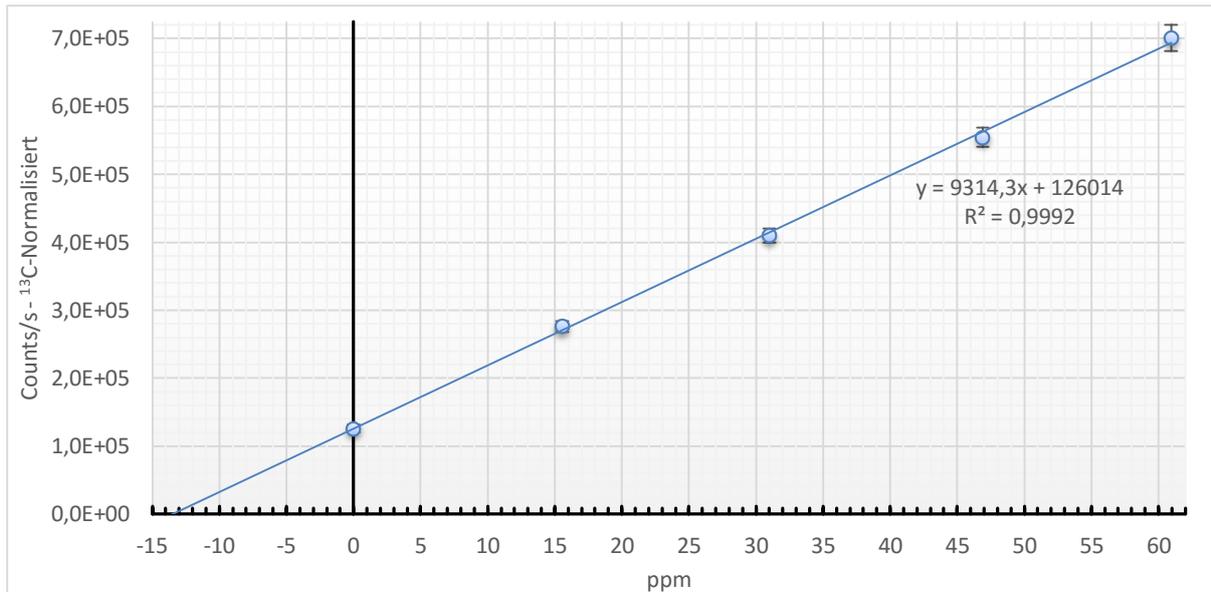


Abbildung 27: Standardaddition mit normalisiertem $^{23}\text{Natrium-}^{13}\text{Kohlenstoff}$ Signal des P84 - 15%

Wie erwartet, ist ein linearer Zusammenhang mit einem Bestimmtheitsmaß nahe 1 zu erkennen. Wird die erstellte Kalibrationsgerade mit der x-Achse unter Einbezug des Geradenfehlers geschnitten, so kann nach Gleichung 2: Mathematische Ermittlung der Probekonzentration mittels Standardaddition, ein Konzentrationswert von $13,53 \pm 0,40$ ppm für Natrium erhalten werden. Da dieser Wert keine signifikante Differenz zur Angabe des Herstellers darstellt, welcher die Probe ebenfalls mit einem ICP-MS Instrument vermessen hat, darf davon ausgegangen werden, dass diese Methode eine akzeptable Alternative zur Quantifizierung darstellt.

3.2.3 Vermessung der Firmen-Proben

Wie anhand des P84-Polyimids gezeigt werden konnte, weist die Analyse der Natriumkonzentration über das Standardadditionsverfahren keine Probleme auf. Dank dieser Information konnten somit die Polyimidproben der eines bekannten Halbleiterkonzerns vermessen werden. Wie alle anderen Standards lagen auch die Proben der Firma als Lösungen vor. Da diese, ähnlich wie der Fitolack EpoClad, noch nicht fertig polymerisiert waren, mussten sie ebenso unter UV-Licht entwickelt werden. Um absolut reine Bedingungen garantieren zu können, wurde die Spincoatings und Entwicklung der Standardlösungen im Reinraum des Fachbereichs für Elektrochemie am Institut für Chemische Technologien und Analytik durchgeführt.

Vorversuche zeigten, dass Konzentrationen von etwa 1 ppm Natrium für die Proben zu erwarten wären. Aufgrund dessen wurden von beiden Lösungen, wie schon zuvor, jeweils fünf Spikestufen (0, 1, 2, 3 und 4 ppm) angefertigt. Insgesamt wurde die gesamte Standardreihe fünfmal hergestellt um den Fehler der Standardherstellung abschätzen und in die Analyse eingehen zu lassen. Nach dem Erstellen wurden die Proben unter den üblichen Bedingungen vermessen und ausgewertet.

3.2.3.1 Polyimidprobe 1

Für die erste der beiden Proben (Probe 1) war es möglich eine Kalibrationsgerade, welche in Abbildung 28 aufgezeigt ist, zu erstellen.

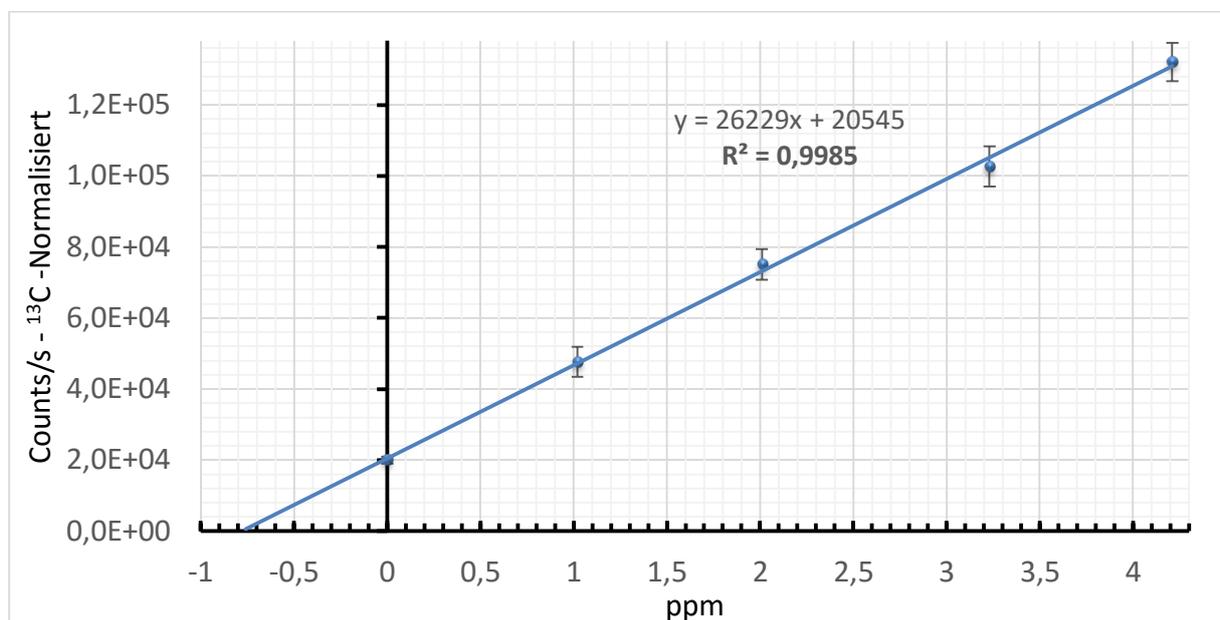


Abbildung 28: Standardaddition-Kalibration der Probe 1

Wie schon bei allen vorangegangenen Kalibrationen wurden auch hier die ²³Na-Signalintensitäten auf die Signalintensitäten der ¹³C-Isotops normalisiert. Zu sehen ist, dass ein sehr gutes Bestimmtheitsmaß von 0,9985 erreichbar ist. Wird der Betrag des Achsenabschnitts durch die Steigung dividiert, so kann folgende Konzentration bestimmt werden: $0,783 \pm 0,040$ ppm. Dies entspricht 783 ± 40 ng Natrium pro g Polyimid. Positiv ist auch der große Zahlenwert für die Steigung der Gerade. Denn je steiler die Gerade ist, desto weniger verursachen Messunsicherheiten einen Fehler in der Konzentration. Dies ist deshalb so, weil eine geringe Signaländerung auch nur eine geringe Änderung der Konzentration zur Folge hat. Wäre die Steigung sehr flach, so würde schon eine geringe Änderung der Intensität eine große Änderung der Konzentration bewirken. Außerdem konnte ein LOD-Wert von 178

ng/g bei einem Strahldurchmesser von 250 µm und ein BEC-Wert von 64 ng/g ermittelt werden.

3.2.3.2 Polyimidprobe 2

Bei der zweiten Firmen Probe (Probe 2), welches ein weiter entwickeltes, durch Licht polymerisierbares Polyimid darstellt. Im Gegensatz zur Probe 1, benötigt dieses Polymer nicht mehr den Einsatz des Lösungsmittels NMP. Als Ersatz kann, stattdessen GBA verwendet werden, das vergleichsweise nicht so aggressiv agiert.

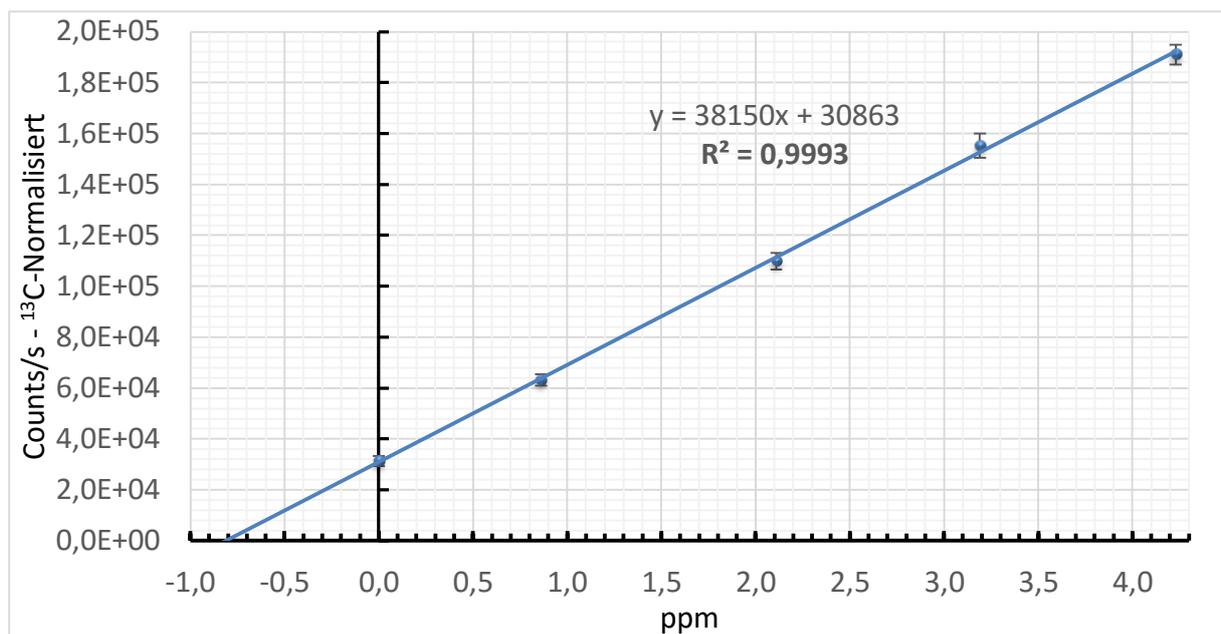


Abbildung 29: Standardaddition-Kalibration der Probe 2

Wie schon bei der vorangegangenen Probe konnte ein linearer Zusammenhang der Messwerte mit einem R^2 von 0,9993 ermittelt werden. Die Auswertung der Kalibration nach der Standardadditionsmethode ergibt demnach eine Natriumkonzentration von 809 ± 27 ng/g Polymere. Weiters ist, wie auch bei Probe 1, eine steile Gerade erkennbar. Wie schon oben erklärt wurde, wirkt sich eine geringe Änderung in der Signalintensität nur marginal auf die Konzentration aus. Der ermittelte LOD-Wert liegt bei 101 ng/g bei einem Strahldurchmesser von 250 µm während der BEC-Wert 12 ng/g beträgt.

4 Zusammenfassung

Da eine Natriumkontamination von Halbleiterbauteilen zu einem deutlichen Einbruch bezüglich der Lebenszeit führt, war das Ziel dieser Arbeit die Ausarbeitung einer LA-ICP-MS Methode, mit welcher Natriumspuren in Polymeren, vor allem Polyimiden, quantitativ nachgewiesen werden kann. Infolge sollte die erarbeitete Methode zum Messen von Natrium in verschiedenen Kunststoffen angewandt werden. Für die korrekte Quantifizierung mittels LA-ICP-MS werden allerdings Matrix angepasste Standards benötigt, um Unterschiede im Abtrag, Transport und Ionisierung zwischen Probe und Standard ausgleichen zu können. Durch das Fehlen von kommerziell verfügbaren Standards war es jedoch von Nöten, eigene matrixangepasste Standards zu erstellen.

Um eben diese herstellen zu können, musste wiederum erst ein prädestiniertes Verfahren entwickelt werden. Zu diesem Zweck wurde ein Spincoater herangezogen, mit welchem im Vergleich zu den in der Literatur verwendeten Bulkstandards, erstmals dünne Polymerfilme auf ein Substrat aufgebracht werden konnten. Als probates Substratmaterial stellten sich Siliziumwafer mit einer 80 nm SiO₂-Schicht heraus, welche von dem Halbleiterkonzern zur Verfügung gestellt wurden. Als adäquate Polymere zum Erzeugen der Dünnschichten erwiesen sich das P84-Polyimid (HP-Polymere), der Fotolack EpoGlad (micro resist technology GmbH), sowie die Polyimidproben. Um die für die Kalibration benötigten Konzentrationen von Natrium einzustellen, zeigten diverse Versuche, dass am besten organische Salze direkt in die Polymerlösung eingewogen werden sollten. Verwendet wurde deshalb Natriumtriflat (Natriumtrifluoromethansulfonat).

Um die Herstellung so genau und reproduzierbar wie möglich zu gestalten, wurden die Parameter: Aufgabevolumen, Drehzahl und der Anteil an gelöstem Polymer optimiert. In weiterer Folge wurden die gecoateten Schichten mit der LA-ICP-MS Methode vermessen. Wie auch beim Herstellungsprozess, mussten jedoch zuerst die idealen Einstellungen bezüglich Laser sowie ICP-MS Bedingungen ermittelt und optimiert werden.

Um überprüfen zu können, ob die erstellten Standards auch zur Erstellung einer Kalibration zweckdienlich sind, mussten diese auf die homogene Verteilung ihrer Analyten geprüft werden. Realisiert wurde dies über den Vergleich der einzeln gemessenen Mittelwerte der Analysensignale. Mit Hilfe der Varianzanalyse konnte bestätigt werden, dass die

eingebrachten Analyten gleich verteilt sind und die Standards zur Aussage einer quantitativen Analyse zulässig sind.

Nachdem dieser Entwicklungsprozess abgeschlossen war, wurde der erste Versuch zur Erstellung einer externen Kalibrationsgerade mit dem Element Natrium in Angriff genommen. Die Auswertung der Ergebnisse zeigte, dass kein linearer Zusammenhang zwischen den Signalen verschiedener Standards bestand. Aufgrund der unterschiedlichen Dicken der Polymerfilme war dies jedoch zu erwarten. Infolgedessen erfolgte das Miteinbeziehen des ^{13}C -Signal als interner Standard, weil dieser mit der Schichtdicke linear korreliert. Durch die Normalisierung der Messdaten mit dem Signal des Kohlenstoffisotops ^{13}C , bestand die Möglichkeit, die Unterschiede in der Schichtdicke auszugleichen. Um zu bestätigen, dass der interne Standard mit der Schichtdicke des Polymers korreliert, wurden eben diese variiert und mit einem Ellipsometer vermessen. Der Vergleich der ermittelten Daten der Ellipsometrie mit den zugehörigen Messdaten der LA-ICP-MS ergab eine lineare Korrelation, wodurch die Annahme, dass der Kohlenstoff die Schichtdicke ausgleichen kann, untermauert wurde.

Im nächsten Schritt erfolgte der Vergleich der Steigungen der Kalibrationsgerade mit unterschiedlichem Gehalt an P84-Polyimid. Dies war wichtig, da der unterschiedliche Gehalt des Polymers in der Lösung die Viskosität beeinflusst, wodurch wiederum die Dicke der Polymerfilme beim Spincoating variiert. Da nur unter Einbezug des Kohlenstoffs keine signifikante Abweichung festgestellt werden konnte, war dies ein zusätzlicher Beweis für die Notwendigkeit der Normierung auf das ^{13}C -Signal. Anschließend wurde die Kalibrationsgerade für verschiedene Polymere miteinander verglichen. Leider zeigte sich, dass zwischen den unterschiedlichen Kunststoffen signifikante Abweichungen der Steigungen bestanden. Auf Grund dessen konnte zur Quantifizierung der Natriumkonzentration von unterschiedlichen Polymeren das Modell der externen Kalibration nicht herangezogen werden, wodurch die Notwendigkeit bestand auf die Methode der Standardaddition zurückzugreifen.

Die Eignung der Methode wurde dahingehend überprüft, dass mit dem P84-Polyimid über Spincoating eine Standardadditionsreihe erstellt wurde und die Messergebnisse auf das ^{13}C -Signal normalisiert wurden. Bei der anschließenden Auswertung konnte gezeigt werden, dass der ermittelte Natriumgehalt im Polymer exakt mit den Angaben des Herstellers (HP-Polymer), der sein Produkt über eine ICP-MS Flüssigmessung quantifizierte, übereinstimmt.

Zum Abschluss der Arbeit wurden noch die Proben der namhaften Halbleiterfirma vermessen, wobei sich ein Feststoffgehalt von 783 ± 40 ng Natrium pro g Polyimid für Probe 1 und 809 ± 27 ng Natrium pro g Polymere für Probe 2 ergab. Die Durchführung bezüglich Herstellung der Standards, sowie die Auswertung der Messdaten war dabei analog zur der des P84-Polyimids. Die ermittelten LOD-Werte betragen 178 ng/g und 101 ng/g bei einem Strahlendurchmesser von 250 μm .

Eben diese Messung zeigten, dass die Bestimmung von Natriumspuren in Polymeren mittels LA-ICP-MS unter der Herstellung adäquater Standards möglich ist, womit das Ziel der Arbeit (Entwicklung einer LA-ICP-MS Methode zur Quantifizierung von Natrium in Polymerdünnfilmen) erreicht wäre.

5 Ausblick

Obwohl es gelungen war, eine geeignete Strategie zur Bestimmung von Natrium in Kunststoffen zu erarbeiten, bleiben dennoch einige Probleme ungelöst. So ist die Standardadditionsmethode sehr zeitintensiv und arbeitsaufwendig. Eine externe Kalibration unter Verwendung eines passenden internen Standards wäre um ein Vielfaches innovativer. Mit Hilfe einer Tandem LIBS-LA-ICP-MS und multivariater Datenanalyse wäre es eventuell möglich dies zu realisieren.

Nichts desto trotz liefert die erarbeitete Methode eine Zeitersparnis sowie ein geringeres Risiko bezüglich Kontaminationen gegenüber der konventionelle Flüssigmessung, gekoppelt mit dem durch Säuren bewirkten Aufschluss der Kunststoffe. Dem zugrunde wäre die Adaptierung in Richtung Routineanalytik sinnvoll.

Das bisher erstellte Verfahren ist schließlich eine Bulkanalyse. Jedoch wäre eine Verteilungsanalyse durch Verkleinerung des Laserdurchmessers gepaart mit einem Image der Probenoberfläche ebenso interessant, da dadurch genauere Kenntnis über die Variation von Natrium im Polymer im mikroskopischen Bereich und eventuelle Inhomogenitäten gewonnen werden könnten. Unter anderem könnte damit vielleicht die Frage geklärt werden, woher das Natrium im Polymer genau stammt und welche Strategien entwickelt werden könnten, die Einbringung dessen zu verhindern. Erste Versuche zeigten, dass einem Laserdurchmesser von 20 μm immer noch LOD's kleiner 1 $\mu\text{g/g}$ erreicht werden können.

Es ist das, was die Toren Zauber nennen und wovon sie meinen, es werde von Dämonen bewirkt. Nichts wird von Dämonen bewirkt, es gibt keine Dämonen. Jeder kann zaubern, jeder kann seine Ziele erreichen, wenn er denken kann, wenn er warten kann [...].

Herrmann Hesse, Siddhartha

6 Literaturverzeichnis

- [1] P. Rechenberg und G. Pomberger, „Informatik-Handbuch 2. Auflage,“ München, Hanser, 1999, pp. 298-299.
- [2] 2. a. 7. a. Graham Templeton on July 29, „ExtremeTech - What is Moore’s Law?,“ 29 06 2015. [Online]. Available: <http://www.extremetech.com/wp-content/uploads/2015/04/MooresLaw2-640x429.png>. [Zugriff am 27 12 2015].
- [3] R. G. Arns, „The other transistor: early history of the metal-oxide- semiconductor field-effect transistor,“ *Engineering Science and Education Journal (Volume:7, Issue: 5)*, Bd. 7, Nr. 5, pp. 233-240, Oktober 1998.
- [4] J. B. L. G. K. Teal, „Growth of germanium single crystals,“ *Phys. Rev.*, Bd. 78, p. 647, 1950.
- [5] S. Krivec, Dissertation - Investigations of mobile ion transport process in thin layer upon bias-temperature stress, Technische Universität Wien, 2011.
- [6] S. Krivec, M. Buchmayr, T. Detzel, T. Froemling, J. Fleig und H. Hutter, „The effect of bias-temperature stress on Na⁺ incorporation into thin insulating films,“ *Anal Bioanal Chem*, Bd. 400, Nr. 3, pp. 649-657, 2011.
- [7] E. H. Snow, S. A. Grove, T. C. Sah und E. B. Deal, „Ion Transport Phenomena in Insulating Films,“ *Journal of Applied Physics*, Bd. 36, Nr. 5, p. 1664–1673, 1965.
- [8] W. Kaiser, *Kunststoffchemie für Ingenieure Von der Synthese bis zur Anwendung - 3. Auflage*, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2011, p. 607.
- [9] J. A. Samson, „The Rheology and Spin Coating of Polyimide Solutions,“ *Polymer Engineering & Science*, Bd. 23, Nr. 15, pp. 830-834, 1983.
- [10] H. Vanhoe, „A review of the capabilities of ICP-MS for trace element analysis in body fluids and tissues,“ *J Trace Elem Electrolytes Health Dis*, Bd. 7, Nr. 3, pp. 131-139., 1993.
- [11] G. L. S. V. L. D. a. M. A. G. N. Dirce Pozebon, „Review of the applications of laser ablation,“ *The Royal Society of Chemistry - JAAS*, 27th July 2014.
- [12] P.-H. Chi, F.-H. Ko, C.-T. Hsu, H.-L. Chen, C.-K. Yang, Y.-C. Sun und M.-H. Yang, „Direct impurity analysis of semiconductor photoresist samples with laser ablation ICP-MS,“ *J. Anal. At. Spectrom.*, Bd. 17, pp. 358-365, 2002.
- [13] C. Simons, *Polymerbasierte Materialien zur matrixangepassten Kalibrierung bei der Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma nach Laserablation*, Universität Hamburg, 2009.
- [14] C. Mans, C. Simons, S. Hanning, A. Janßen, D. Alber, M. Radtke, U. Reinholz, A. Bühlere und M. Kreyenschmidt, „Newpolymericcandidate referencematerials forXRFandLA-ICP-MS–development andpreliminarycharacterization,“ *X-RaySpectrom.*, Bd. 38, pp. 52-55, 2008.

- [15] B. Fernandez, F. Claverie, C. Pecheyran und O. F. Donard, „Direct analysis of solid samples by fs-LA-ICP-MS,“ *Trends in Analytical Chemistry*, Bd. 26, Nr. 10, pp. 951-966, 2007.
- [16] R. E. Russo und e. al., „Laser ablation in analytical chemistry—a review,“ *Talanta*, Bd. 57, p. 425–451, 2002.
- [17] A. Limbeck und et al., „Recent advances in quantitative LA-ICP-MS analysis: challenges,“ *Anal Bioanal Chem*, 26 March 2015.
- [18] I. De Schrijvera,, M. Aramendia, L. Vincze, M. Resano, A. Dumoulinb und F. Vanhaecke, „Comparison of atomic absorption, mass and X-ray spectrometry techniques using dissolution-based and solid sampling methods for the determination of silver in polymeric samples,“ *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Bd. 62, Nr. 11, p. 1185–1194, 2007.
- [19] J. Rybach, Physik für Bachelors - 2.aktualisierte Auflag, München : Fachbuchverlag Leipzig im Carl Hanser Verlag, 2010.
- [20] J. Pierce, „The naming of the transistor,“ *Proceedings of the IEEE*, Bd. 86, Nr. 1, p. 37–45, 1998.
- [21] H. Beneking, Feldeffekttransistoren, Springer-Verlag GmbH, 1982.
- [22] P. Schnabel, „Elektronik-Kompendium.de,“ 1997-2015. [Online]. Available: <http://www.elektronik-kompendium.de/sites/bau/index.htm>. [Zugriff am 21 November 2015].
- [23] „IUPAC Goldbook,“ [Online]. Available: <http://goldbook.iupac.org/P04735.html>. [Zugriff am 11 11 2015].
- [24] „IUPAC Goldbook,“ [Online]. Available: <http://goldbook.iupac.org/M03667.html>. [Zugriff am 11 11 2015].
- [25] P. E. P. E. u. T. H. Hans Domininghaus, Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften - 6. neu bearbeitete und erweiterte Auflage, Fraunhofer Institut für Chemische Technologie; Joseph-von-Fraunhofer-Straße 7, 76327 Pfinztal (Berghausen): Springer Berlin Heidelberg New York, 2005, p. 1633.
- [26] HP Polymer GmbH, „P84® Polyimide Solution (Technical Information) - HP Polymer Inc.,“ März 1997. [Online]. Available: <http://hppolymer.com/pdfs/P84-%20Polyimide%20Solution1.pdf>. [Zugriff am 11 November 2015].
- [27] „Durimide.pdf - Fujifilm USA,“ Mai 2012. [Online]. Available: <https://www.fujifilmusa.com/shared/bin/Durimide.pdf>. [Zugriff am 11 November 2015].
- [28] S. Vanclooster , „Novel low temperature cure Polyimide materials for enhanced package reliability in advanced packages like fan-in & fan-out CSP and 3D/IC TSV packages.,“ 7-10 Oktober 2014. [Online]. Available: http://semieurope.omnibooksonline.com/2014/semicon_europa/SEMICON_TechARENA_presentations/TechARENA1/3D%20Integration%20Session%20and%20Exhibitor%20Presentations/07_Ste fan%20Vanclooster_Fujifilm.pdf. [Zugriff am 11 November 2015].
- [29] D. Beck, *Disserdation: CMOS auf hochohmigem Silizium für integrierte Mikrowellenschaltungen (MMIC)*, Institut für Halbleitertechnik Universität Stuttgart, 1999.

- [30] D. Günther und B. Hattendorf, „Solid sample analysis using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry,“ *TrAC Trends in Analytical*, Bd. 24, Nr. 3, pp. 255-265, 2005.
- [31] T. Maiman, „Stimulated Optical Radiation in Ruby,“ *Nature*, Bd. 187, Nr. 4736, pp. 493-494, 1960.
- [32] É. M. d. M. Flores, *Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Determination*, Universidade Federal de Santa Maria: Elsevier, 2014.
- [33] I. Electro Scientific Industries, „NWR213 Laser Ablation System,“ Electro Scientific Industries, Inc, 2015. [Online]. Available: <http://www.esi.com/Products/LaserAblation/NWR213.aspx>. [Zugriff am 2015 12 16].
- [34] H. R. Kuhn und D. Günther, „Elemental Fractionation Studies in Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry on Laser-Induced Brass Aerosols,“ *Anal. Chem.*, Nr. 747-753, p. 75, 2003.
- [35] R. J. Thomas, *Practical Guide to ICP-MS: A Tutorial for Beginners*, Second Edition, Boca Raton: CRC Press, 2008.
- [36] M. Bonta, *Diplomarbeit - Elemental imaging using LA-ICP-MS on biological samples*, Alser Straße 10/2/2/24, 30.7.2013.
- [37] J. Koch und D. Günther, „Review of the State-of-the-,“ *APPLIED SPECTROSCOPY*, Bd. 65, Nr. 5, pp. 155-162, 2011.
- [38] C. Phipps, Mitat Birkan, Willy Bohn, Hans-Albert Eckel, Hideyuki Horisawa, Thomas Lippert, Max Michaelis, Yuri Rezunkov, Akihiro Sasoh, Wolfgang Schall, Stefan Scharring und John Sinko, „Review: Laser-Ablation Propulsion,“ *Journal of Propulsion and Power*, Bd. 26, Nr. 4, 2010.
- [39] Waters, „Waters - The Science of what's possible,“ 2015. [Online]. Available: http://www.waters.com/webassets/cms/category/media/other_images/ms_primer_p2_fig1.jpg. [Zugriff am 26 12 2015].
- [40] A. Monataser, *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 1998.
- [41] R. Pesch, *Software: Element 2 - Interference Workshop, Demo Version 3.1*, Bremen, Deutschland: Thermo Finnigan, 1997-2002.
- [42] H. Lohninger, „Grundlagen der Statistik,“ 08 10 2012. [Online]. Available: http://www.statistics4u.info/fundstat_germ/. [Zugriff am 26 12 2015].
- [43] R. Prof. Salzer, S. Dr. Thiele und A. Dr. Zuern, „ChemgaPedia,“ Chemgaroo, [Online]. Available: <http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/3/anc/croma/kalibrierung.vlu.html>. [Zugriff am 26 12 2015].
- [44] J. Warnke und T. Hoffmann, „Quantifizierung in der Analytischen Chemie,“ 2007. [Online]. Available: http://www.ak-hoffmann.chemie.uni-mainz.de/pdf/script/SoSe_07-Statistik-Vorlesung.pdf. [Zugriff am 09 Dezember 2015].
- [45] D. A. Frick und D. Günther, „Fundamental studies on the ablation behaviour of carbon in LA-ICP-MS with respect to the suitability as internal standard,“ *JAAS*, Bd. 27, pp. 1294-1303, 2012.

- [46] C. Austin, D. Hare, T. Rawling, A. M. McDonagh und P. Doble, „Quantification method for elemental bio-imaging by LA-ICP-MS,“ *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, Bd. 25, p. 722–725, 2010,.
- [47] K. Norman, A. Ghanbari-Siahkali und N. B. Larsen, „6 Studies of spin-coating polymer films,“ *Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. C.*, Bd. 101, pp. 174-201, 2005.
- [48] Uni-Muenster, „6. SC: Spin Coating (Rotationsbeschichtung),“ 14 4 2008. [Online]. Available: http://www.uni-muenster.de/imperia/md/content/physikalische_chemie/praktikum/scripts_sc_neu.pdf. [Zugriff am 13 12 2015].
- [49] F. Film, „www.fujifilm-ffem.com,“ 05 2012. [Online]. Available: <https://www.fujifilmusa.com/shared/bin/Durimid>. [Zugriff am 12 12 2015].
- [50] J. H. Lai, „An Investigation of Spin Coating of Electron Resists,“ *Polymer Engineering and Science*, Bd. Vol. 19, Nr. No. 15, pp. 1117-1121, November 1979.
- [51] P. E. a. S. 2. (. 3.-4. B. T. Chen, „Investigation of the Solvent-Evaporation Effect on Spin,“ *Polymer Engineering and Science*, Bd. Vol. 23, Nr. No. 7, pp. 399-403, Mai 1983.
- [52] S. Dipl.Ing. Dr. Seidl und . K. Dipl.Ing. Dr. Weinrotter, „Lenzinger Berichte: Produkte aus aromatischen Polyimiden,“ Dezember 1990. [Online]. Available: http://www.lenzing.com/fileadmin/template/pdf/konzern/lenzinger_berichte/ausgabe_71_1990/LB_1990_06_Seidl.pdf. [Zugriff am 03 01 2016].
- [53] N. Ing. Rossak, „Lenzinger Berichte: Ein neuartiges lösliches Polyimide - Anwendungsmöglichkeiten der Lösung,“ Dezember 1989. [Online]. Available: http://www.lenzing.com/fileadmin/template/pdf/konzern/lenzinger_berichte/ausgabe_68_1989/LB_1989_07_Rosak.pdf. [Zugriff am 03 01 2016].
- [54] C. Simons, S. Hanning, A. Wegner, C. Mans, A. Janßen, M. Kreyenschmidt und J. A. C. Broekaert, „Comparative study on the homogeneity of polymeric calibration materials using LA-ICP-MS,“ *J. Anal. At. Spectrom*, Bd. 23, p. 1038–1041, 2008.
- [55] H. Prof. Lohninger, „Grundlagen der Statistik: ANOVA - Anleitung,“ 25 11 2012. [Online]. Available: http://www.statistics4u.info/fundstat_germ/cc_anova_howto.html. [Zugriff am 06 01 2016].
- [56] I. o. C. T. a. Analytics, „Institute of Chemical Technologies and Analytics: Direct solid sampling,“ 17 Februar 2013. [Online]. Available: http://www.cta.tuwien.ac.at/uploads/RTEmagicC_test_4_white_01.jpg.jpg. [Zugriff am 04 01 2016].

7 Anhang

7.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Gesetz von Moore [2].....	8
Abbildung 2: NPN & PNP Übergänge.....	13
Abbildung 3: Schema des NPN-Transistoreffekts.....	13
Abbildung 4: Aufbau eines n-Kanal Anreicherung MOSFET's	16
Abbildung 5: Einteilung der Polymere.....	18
Abbildung 6: Grundstruktur der Polyimide.....	19
Abbildung 7: n-MOSFET Schwellspannung mit und ohne den Einfluss von Na+ im Gateoxid [5].....	21
Abbildung 8: Schematischer Aufbau eines LA-ICP-MS [30].....	23
Abbildung 9: Plasmafackel [36].....	27
Abbildung 10: Aufbau eines ICP-MS Vakuum Interfaces.....	29
Abbildung 11: Schematische Abbildung der Bau- & Funktionsweises eines Quadrupols [39].....	30
Abbildung 12: Graphische Auswertung einer Standardaddition [44].....	34
Abbildung 13: Spincoating [48].....	37
Abbildung 14: Abhängigkeit der Schichtdicke von der Drehzahl am Beispiel eines Polyimids [49].....	38
Abbildung 15: Instrumenteller Aufbau des LA-ICP-MS-Systems.....	43
Abbildung 16: Mit der Qtegra-Software aufgezeichneter Linienscan	45
Abbildung 17: Linienscan eines gecooteten Wafers.....	45
Abbildung 18: Erste Kalibrationsgerade.....	50
Abbildung 19: Erste Kalibrationsgerade unter Berücksichtigung des ¹³ C-Signals.....	50
Abbildung 20: Standardreihe für P84 - 10% mit Natrium und Platin	51
Abbildung 21: Vergleich der Ellipsometrie und LA-ICP-MS Messungen bezüglich der Schichtdicke.....	52
Abbildung 22: Säulendiagramm zum Vergleich der Geradensteigung mit und ohne Normalisierung.....	53
Abbildung 23: Diagramm zum Vergleich der normalisierten Geradensteigungen verschiedener Polymere	54
Abbildung 24: Standardaddition mit normalisiertem ²³ Natrium- ¹³ Kohlenstoff Signal des P84 - 15%.....	55
Abbildung 25: Standardaddition-Kalibration der Probe 1	57
Abbildung 26: Standardaddition-Kalibration der Probe 1	58

7.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Atomare Interferenzen [41]	33
Tabelle 2: Autotune Laserparameter.....	46
Tabelle 3: ICP-MS Parameter.....	46
Tabelle 4: Zu optimierende Laserparameter.....	48
Tabelle 5: Ermittlung der geringsten RSD bei 1000 ml/min He	49
Tabelle 6: Optimierte Laserparameter.....	50
Tabelle 7: Ergebnisse ANOVA für die Messungen der Laserraster.....	52
Tabelle 8: Übersicht der beim Spincoating verwendeten Parameter.....	52
Tabelle 9: Vergleich der Geradensteigung der verschieden P84-Verdünnungen mit ¹³ C-Normalisierung.....	57

7.3 Analysezertifikat

HP Polymer GmbH -
High Performance Polymers

CUSTOMER: TU Wien

HP Polymer GmbH · Werkstraße 3 · A-4860 Lenzing/Austria

HPP Order No.:	Your Order No.:	Lot No.:	Date:
Muster	email 16.03.15	97908251	26.03.2015

CERTIFICATE OF COMPLIANCE/ANALYSIS

Ordered Product Type: P64 POLYIMIDE POWDER HP -200 mesh STD
Ordered Quantity: 0.2 kg
Delivered on this Certificate: 0.2

TEST RESULTS

Particle Size Distribution
(ASTM Mesh Sieves - microns)

45	53	63	75	90	150	355
% retention:	21.0		1.5	0.3		

LASER Particle-Analysis D 10: 5 microns D 50: 24 microns D 90: 68 microns

IR - Weight Loss
(5 min at 130°C) 2.00 %

Residual Solvent Content
(internal test method) 0.05 %

Bulk Density
(grammes/litre): 270

Bulk-Viscosity 16.7 % solid content in DMF
(Pa*sec) 1.07

Ionic Contamination Analysis: Na (ppm): 13.5 Mg (ppm): 1.1 Fe (ppm): 36.5 Ca (ppm): 0.1
(ICP-method)

Polycondensation Batch No. : PK 97/630 HP

CERTIFIED THAT THE SUPPLIES DETAILED HEREON HAVE BEEN INSPECTED AND TESTED IN ACCORDANCE WITH THE CONDITIONS AND REQUIREMENTS OF THE CONTRACT OR PURCHASE ORDER AND, UNLESS OTHERWISE, NOTED ABOVE, CONFORM IN ALL RESPECTS TO THE SPECIFICATION(S) RELEVANTS THERETO

P64 Polyimide TSCA inventory number: 58698 - 66 - 1

PRODUCTION MANAGER HPP

HP Polymer GmbH
Werkstraße 3
A-4860 Lenzing/Austria
Tel. +43 (0) 76 72 / 701 32 99
Fax +43 (0) 76 72 / 96 8 65
E-Mail: office@hppolymer.at

Bankverbindung:
Oberbank Lenzing, BLZ 15121
Konto 861-0062/11
SWIFT OBKLAT2L
FN 108422 W, LG Weis



V. E. Hubinger