

Simultane thermische und chemische Analyse mit STA-MS

Alexander Schindler, Adolf Götz

Durch die Kopplung von simultaner thermischer Analyse (STA) und Massenspektroskopie (MS) entsteht ein äußerst schlagkräftiges Instrument zur Untersuchung der verschiedensten Materialien. In diesem Artikel werden die Vorzüge dieses Verfahrens aufgezeigt, die technischen Grundlagen der Kopplungstechnik skizziert sowie Anwendungsbeispiele vorgestellt.

Simultane thermische Analyse (STA) und Massenspektroskopie (MS) sind jeweils leistungsfähige Methoden zur Charakterisierung von Materialien. Bereits bei der STA werden zwei Analysetechniken, meist handelt es sich dabei um Thermogravimetrie (TG) und Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrie bzw. Differential Scanning Calorimetry (DSC), gleichzeitig auf die selbe Probe angewandt, die dabei einem definierten Temperatur-Zeit-Programm unterzogen wird [1]. Mit Hilfe der STA lassen sich zahlreiche Phänomene wie die Temperaturstabilität bzw. die Zersetzung eines Stoffes, Oxidation oder Pyrolyse, Adsorption und Desorption, Umwandlungstemperaturen und -enthalpien sowie generell Reaktionsabläufe und sogar die Reaktionskinetik untersuchen.

Aus einer STA-Messung ergeben sich zwar Hinweise über die mengenmäßige Zusammensetzung einer Probe, allerdings ist eine eindeutige chemische Identifikation der Probe bzw. der während der Messung entweichenden Gase nicht möglich. Diese Informationslücke kann jedoch durch die Kopplung der STA-Apparatur mit einem Massenspektrometer mehr als geschlossen werden: Die Kopplung STA-MS ermöglicht zusätzlich eine bessere Aufklärung von Reaktionsabläufen z.B. bei sich überlappenden Zersetzungsprozessen, da das MS verschiedene gleichzeitig von der Probe entweichende Gase qualitativ – und nach Kalibrierung – auch quantitativ detektieren kann. Darüber hinaus lassen die mit dem MS messbaren Partialdruckverhältnisse im Probenraum auch Rückschlüsse darüber zu, inwieweit die Probe beispielsweise

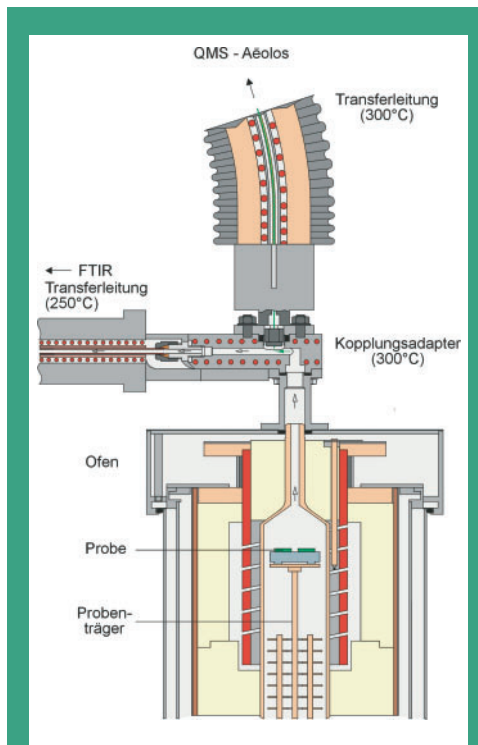


Abb. 1: Kopplung einer Apparatur zur simultanen thermischen Analyse (STA Typ Netzsch) an das Netzsch Quadrupol-Massenspektrometer QMS 403 C Aëolos über einen beheizten Adapter und eine beheizte Kapillare (schematische Darstellung). An den Kopplungsadapter kann gleichzeitig auch ein FTIR-Spektrometer angeschlossen werden.

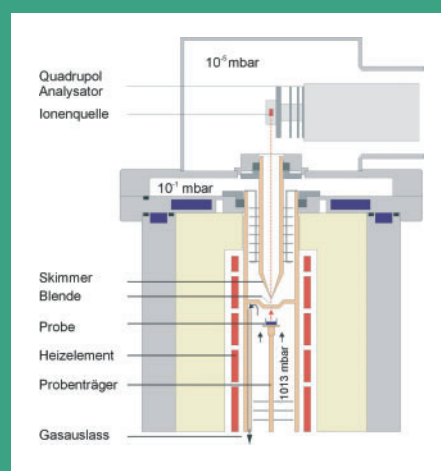


Abb. 2: Beim Netzsch Skimmer (schematische Darstellung) erfolgt die Kopplung zwischen der STA und dem Quadrupol-Massenspektrometer über eine Lochblende und der Skimmer-Blende.

während einer Oxidation Sauerstoff verbraucht hat. Umgekehrt erhöht die STA natürlich auch die Leistungsfähigkeit eines reinen Massenspektrometers zur Fragmentidentifikation, indem die Probe durch wohldefinierte Umgebungsparameter (Temperatur, Reaktionsgas) schrittweise zersetzt werden kann. Weiterhin lässt sich das TG-Signal der STA auch zur Kalibrierung der MS-Signale heranziehen.

Anwendungsgebiete von STA-MS umfassen z.B. die Umweltanalytik (z.B. Identifikation und schließlich Vermeidung gesundheits- und umweltschädlicher Stoffe bei der Müllverbrennung) oder die Analyse von Tabakmischungen bzw. Zigarettenrauch oder Reinheitsanalysen im Rahmen der Halbleiterentwicklung und -fertigung (s.u.) [2–4].

Kopplungstechnik

Die Kopplungsschnittstelle zwischen einer Apparatur zur thermischen Analyse (TA) und einem Massenspektrometer [5] hat vor allem zwei Anforderungen zu erfüllen: Einerseits sollen die von der Probe entweichenden Gase möglichst effizient in das Massenspektrometer transferiert werden. Andererseits muss entlang der Kopplungsschnittstelle auch eine erhebliche Druckreduzierung stattfinden, da sich die Probe innerhalb der TA-Apparatur bei Atmosphärendruck befindet, wohingegen innerhalb des Massenspektrometers ein Druck von etwa 10^{-5} mbar herrscht. Dieses Hochvakuum ist erforderlich, um Stöße der zu analysierenden Atome und Moleküle untereinander und mit dem Restgas zu vermeiden.

Die bisher bekannten Techniken zur Kopplung einer TA-Apparatur mit einem Massenspektrometer arbeiten meist mit einstufiger- oder zweistufiger Druckreduzierung. Bei der in Abbildung 1 schematisch gezeigten Kopplung zwischen einer Netzsch Thermowaage und einem gemeinsam von den Firmen Netzsch und InProcess entwickelten Massenspektrometer QMS 403 Aëolos (benannt nach dem griechischen Gott der Lüfte) wurde auch das Einlaßsystem entsprechend den speziellen Anforderungen der TG-MS Analyse neu konzipiert. Die Druckreduzierung erfolgt dabei einstufig über eine speziell behandelte Quarz-Kapil-

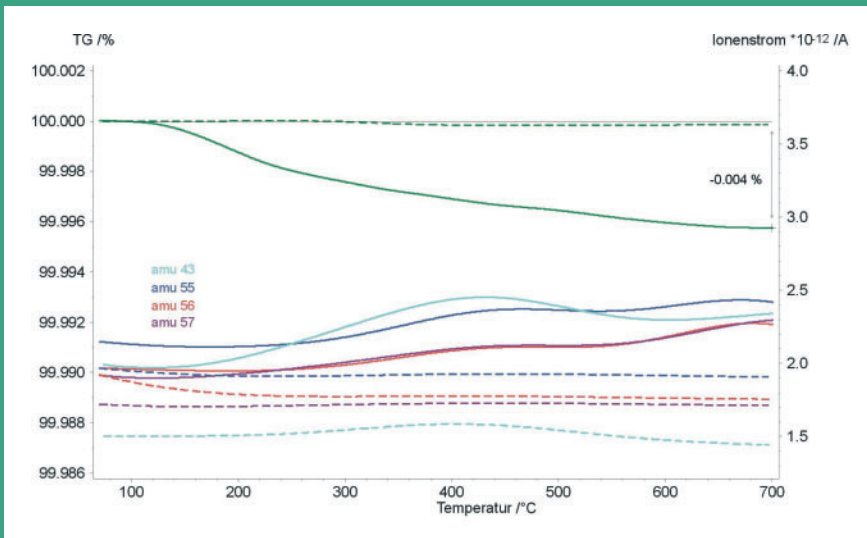


Abb. 3: Massenänderung (TG, grüne Kurven) verschiedener Sensor-Substrate und die zugehörigen, mit dem gekoppelten Netzsch Quadrupol-Massenspektrometer QMS 403 C Aëolos simultan gemessenen Ionenstromkurven (für Massenzahlen 43, 55, 56 und 57) in Abhängigkeit von der Temperatur. Die durchgezogenen Kurven beziehen sich auf Proben der Charge A, die gestrichelten Kurven auf Proben der Charge B.

lare, die sich im Innern einer bis auf 300 °C heizbaren Transferleitung befindet. Der Kopplungsadapter auf der Thermowaage sowie der Einlassbereich auf der MS-Seite sind ebenfalls bis auf 300 °C heizbar. Durch diese konsequente Beheizung wird der Nachweis kondensierbarer Verbindungen deutlich verbessert und gleichzeitig auch einem möglichen Verstopfen oder Blockieren der Kapillare entgegengewirkt. Wie in Abbildung 1 erkennbar ist, lässt sich an den Kopplungsadapter gleichzeitig auch ein FTIR-Spektrometer zur zusätzlichen Charakterisierung der von der Probe entweichenden Gase anschließen. Interessant ist hierbei, dass dem Massenspektrometer nur wenige Prozent des gesamten Gasstroms (der sich aus Spülgas und von der Probe entweichendem Gas zusammensetzt) zugeführt werden müssen, während der größte Teil entweder in das FTIR-Spektrometer- oder direkt durch den Gasauslass strömt.

Die zweistufige Skimmer-Kopplung ist in Abbildung 2 angedeutet. Wie bei der oben beschriebenen Kapillar-Kopplung steigen in der vertikalen Anordnung von der Probe entweichende Gase wie in einem Kamin nach oben. Wiederum nur ein geringer Teil des Gases strömt zunächst durch eine Lochblende mit etwa 100 µm Durchmesser mit Überschallgeschwindigkeit in ein Zwischenvakuum (ca. 0,1 mbar) und schließlich durch eine zweite Blende (Skimmer) ins Hochvakuum, wo der somit erzeugte parallele Molekularstrahl in das Massenspektrometers eintritt. Die im Vergleich zur Kapillarkopplung aufwändigere Skimmer-Kopplung hat den Vorteil, dass Kondensationsprobleme weitgehend eli-

miniert sind, da der Übergang zwischen Proben- und Massenspektrometerraum noch innerhalb des Ofens der TA-Apparatur erfolgt. Darüber hinaus ermöglichen die kompakte Anordnung und die idealen Gasflussbedingungen eine um etwa eine Größenordnung höhere Nachweisempfindlichkeit des Massenspektrometers (ca. 0,1 ppm bzw. 10-15 mbar Partialdruck) im Vergleich zum kapillarkoppelten System.

Den Verunreinigungen auf der Spur

Das im folgenden ausführlicher diskutierte Anwendungsbeispiel von TG-MS kann als Reinheits- bzw. Verunreinigungsanalyse bezeichnet werden und betrifft die Automobilelektronik. Dieser Bereich gewinnt in zunehmendem Maße an Bedeutung, wenn man bedenkt, dass mittlerweile ein Auto wertmäßig zu etwa einem Viertel aus Elektronik besteht. Elektronische Komponenten befinden sich vor allem in Steuergeräten für Motor oder Airbag aber auch in den zugehörigen Sensoren für Druck oder Beschleunigung. Bei der Herstellung der integrierten Schaltungen bzw. bei den dafür eingesetzten Halbleiterprozessen kommt es unter anderem auf eine sehr glatte- aber auch hochreine Substratoberfläche an. Ziel der TG-MS Messungen war daher, metallische Sensor-Substrate auf Oberflächen-Verunreinigungen hin zu untersuchen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3 gezeigt.

Die Messungen der Massenänderung wurden mit einer Netzsch STA 449 Jupiter in dynamischer Argon-Atmosphäre (Flussrate 50 ml/min) durchgeführt; die

Ausgangs-Probenmasse betrug etwa 4,64 g. In Abbildung 3 ist ersichtlich, dass eine Gruppe von Proben (Charge A) beim Aufheizen auf ~700 °C eine Massenabnahme von 0,004 % zeigt, was absolut etwa 190 µg entspricht. Gleichzeitig wurden im Massenspektrometer signifikante Signaländerungen für Ionen mit Massenzahlen 43, 55, 56 und 57 detektiert. Diese sind höchstwahrscheinlich auf Alkyl- und Carbonyl-Fragmente wie C₃H₇, CH₃CO, C₄H₇, C₂H₃CO, C₄H₈, C₂H₄CO, C₄H₉ oder C₂H₅CO zurückzuführen. Erklären kann man die experimentellen Befunde mit dem Verdampfen und der Zersetzung von organischen Oberflächen-Verunreinigungen wie z.B. Wachsrückständen mit einer abgeschätzten Schichtdicke von 1–2 µm. Für die Aufbringung von Halbleiterschichten auf das Substrat stellen die gefundenen Verunreinigungen sicherlich ein Problem dar, so dass die Präparation dieser Substrate noch weiter optimiert werden muss.

Zum Vergleich sind in Abbildung 3 auch die entsprechenden TG-MS-Untersuchungsergebnisse für weitere Sensor-Substrate (Charge B) mit einer anderen Vorbehandlung als die der Charge A gezeigt. Es traten keine signifikanten Massenänderungen (die gemessene Signaländerung ist kleiner als 8 µg !) sowie nur sehr geringe Änderungen der Massenspektrometer-Signale auf. Das MS-Signal für Massenzahl 43 deutet jedoch die höhere Sensitivität des Massenspektrometers im Vergleich zur Thermowaage an. Schließlich sei noch angemerkt, dass die experimentelle Herausforderung für die Detektion kleinster Massenänderungen nicht ausschließlich im Auflösungsvermögen der Thermowaage liegt (es beträgt bei der in Abbildung 3 gezeigten Messung 0,1 µg), sondern ebenso in der Stabilität und der Reproduzierbarkeit des TG-Signals. Die recht großen Substrat-Proben erfahren nämlich beim Aufheizen auf 700°C eine abnehmende Auftriebskraft, die einer effektiven Gewichtszunahme während der Messung von etwa 600 µg entspricht! Dieser „Auftriebseffekt“ wurde durch Untergrundmessungen berücksichtigt und vom Gesamtsignal subtrahiert.

Literatur

- [1] Hemminger, W.F.; Cammenga, H.K.: Methoden der Thermischen Analyse, Springer Verlag, 1989
- [2] Rampke, T.; Emmerich, W.-D.; Post, E.; Gierzig, L.: Journal of Thermal Analysis 47, 633-642 (1996)

- [3] Emmerich, W.-D.; Post, E.:
Journal of Thermal Analysis 49,
1007–1012 (1997)
- [4] Bosley, N.: Materials World,
20–21 (Juni 2000)
- [5] Kaisersberger, E.; Post, E.:
Thermochemica Acta 295,
73–93 (1997)

Die Autoren

Dr. rer. nat. Alexander Schindler

Physikstudium sowie Promotion auf
dem Gebiet der experimentellen Fest-
körperphysik an der Universität Bay-
reuth. Seit 2003 im Bereich Applikation
bei der

Netzsch Gerätebau GmbH

Wittelsbacherstr. 42

95100 Selb

Fax: 09287/881144

a.schindler@ngb.netzsch.com

www.ngb.netzsch.com

Dr. rer. nat Adolf Götz

Studium der anorg. Chemie an der Uni-
versität Regensburg und 1989 Promoti-
on bei Prof. Heumann auf dem Gebiet
der Analyt. Chemie. Danach Scientific
Visitor des IRMM (Institute for Refer-
ence Materials and Measurements).
1990 Eintritt in die Balzers AG. Die
Gruppe Prozessgasmassenspektrome-
trie wurde 1997 unter seiner Federfüh-
rung zur InProcess Instruments GmbH
ausgliedert. Seit 1998 führt Götz
diese Leitungsfunktion bei der

IPI InProcess Instruments Gesellschaft
für Prozessanalytik mbH

Otto-Lilienthal-Str. 16

28199 Bremen

Fax: 0421/5259310

mail@in-process.com

www.in-process.com