

**emdpa**  
GD - TOF - MS



 **Leibniz  
Gemeinschaft**

***Projekt EMDPA - Fortschritte in der  
GDMS mit  
Flugzeitmassenspektrometrie***

**R. Dorka und N. Jakubowski**

**ISAS – Institute for Analytical Sciences**



A European Project supported within the sixth Framework Programme for Research and Technological Development

# New Elemental and Molecular Depth Profilng Analysis of Materials by Pulsed Radio Frequency Glow Discharge Time of Flight Mass Spectrometry (**EMDPA**) (a)

The EMDPA project aims to generate radically new knowledge for the development of an innovative ultra fast, easy to use and low cost pulsed or  $\mu$ -modulated radio frequency glow discharge time of flight mass spectrometer (TOF-MS) dedicated to the depth profiling of new materials with **conductive and non-conductive** thin layers down to the **nanometre scale** - including **metal/inorganic/organic multilayers**, self assembled monolayers, **doped polymers** and **bio materials**. Analysis time will be in the range of seconds to a couple of minutes. Moreover, EMDPA will provide an affordable (less than the half of the price of current TOF SIMS apparatus) "multi-dimensional" advanced material characterization allowing direct **simultaneous elemental and molecular measurement** with a **sensitivity down the 100 ppb** in depth profiling mode for all elements of the periodic table, on observed zones in the mm range. [www.emdpa.eu](http://www.emdpa.eu)

# New Elemental and Molecular Depth Profilng Analysis of Materials by Pulsed Radio Frequency Glow Discharge Time of Flight Mass Spectrometry (**EMDPA**) (b)

Analyse leitfähiger und isolierender Materialien  
-Schichten im Nanometerbereich

-Metallische/organische/anorganische Mehrschichtsysteme

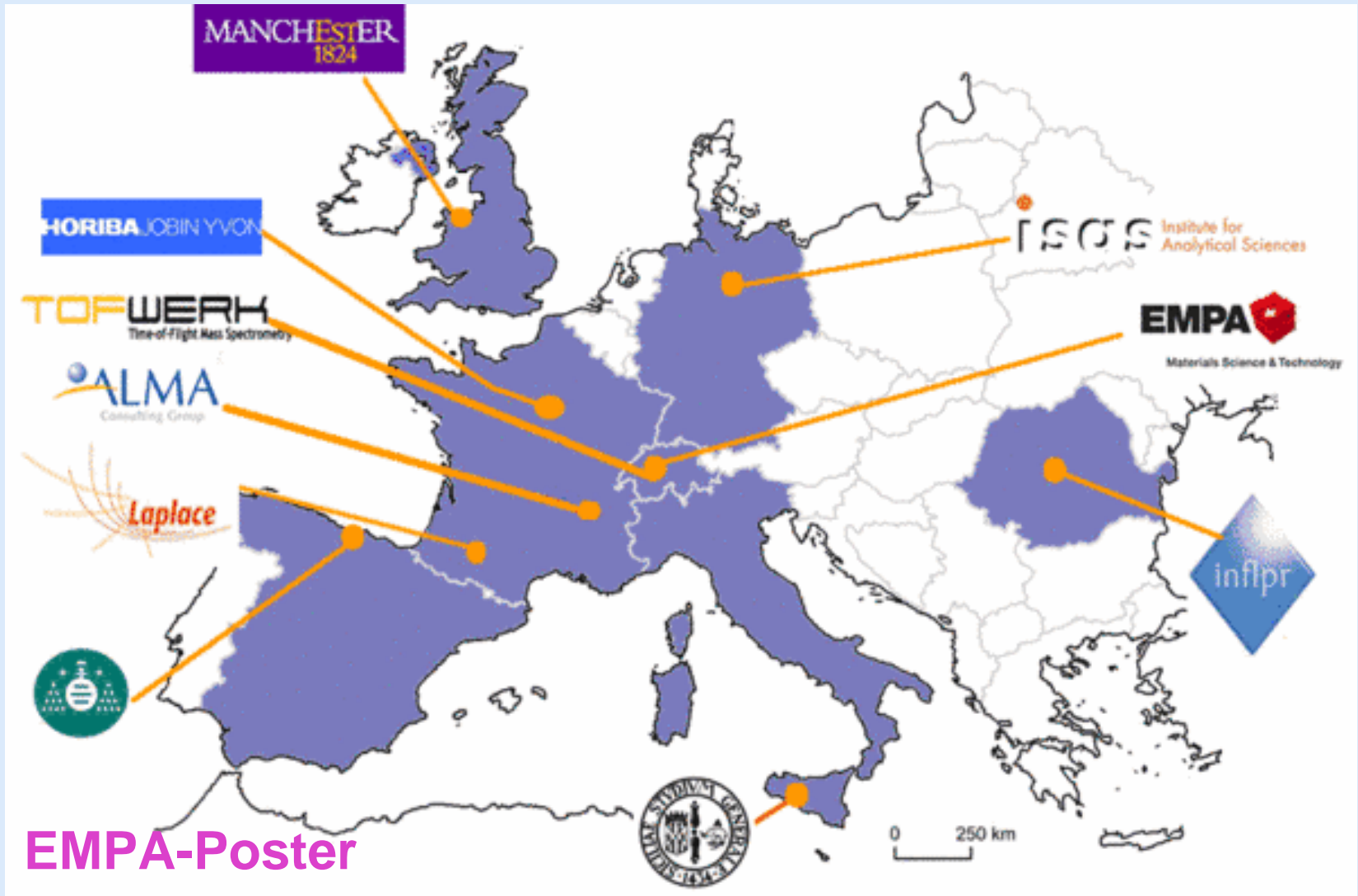
-Angereicherte Polymere

-Biomaterialien

-Simultanbestimmung von Elementen und Molekülen

-Empfindlichkeit ausreichend für den ppb-Bereich

# Projektpartner (a)



**Der Vortrag enthält Material, das von den folgenden Projektpartnern zur Verfügung gestellt wurde:**

**N. Tuccitto, I. Delfanti, A. Licciardello**

*Chemistry Department, University of Catania, Italy*

**C. Gonzalez, J. Pisonero, N. Bordel, L. Lobo, A.C. Muñiz, R. Pereiro**

*University of Oviedo, Spain*

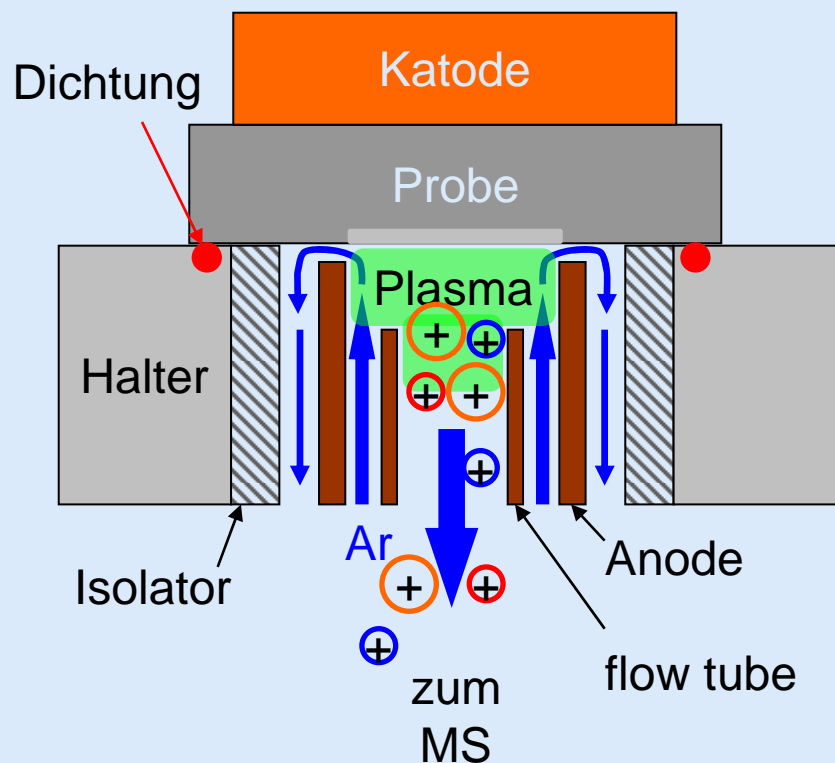
**A. Tempèz, P. Chapon**

*Jobin Yvon, Horiba Group, France*

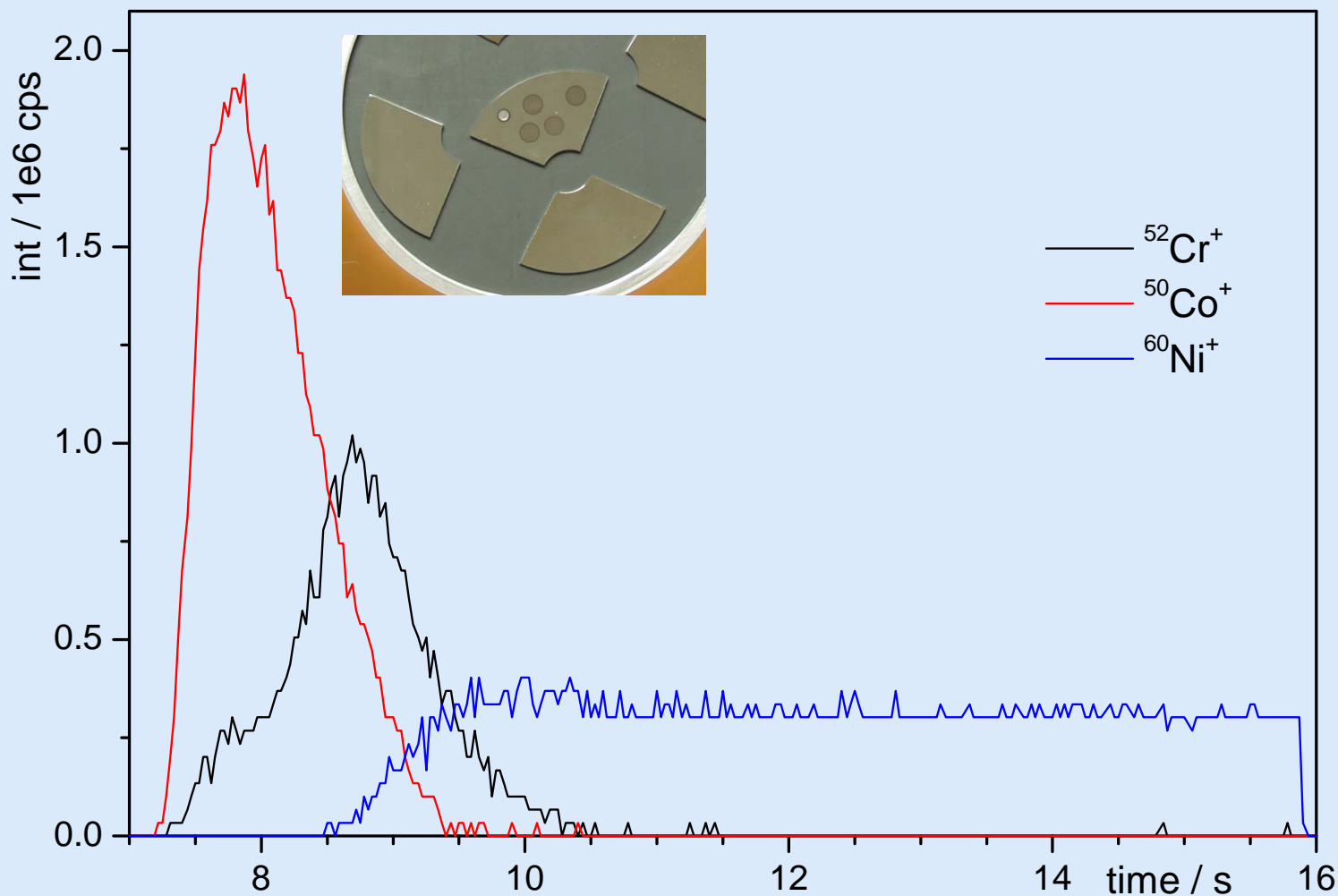
## EMPA-Poster

# Die „fast flow“ Glimmentladungsquelle

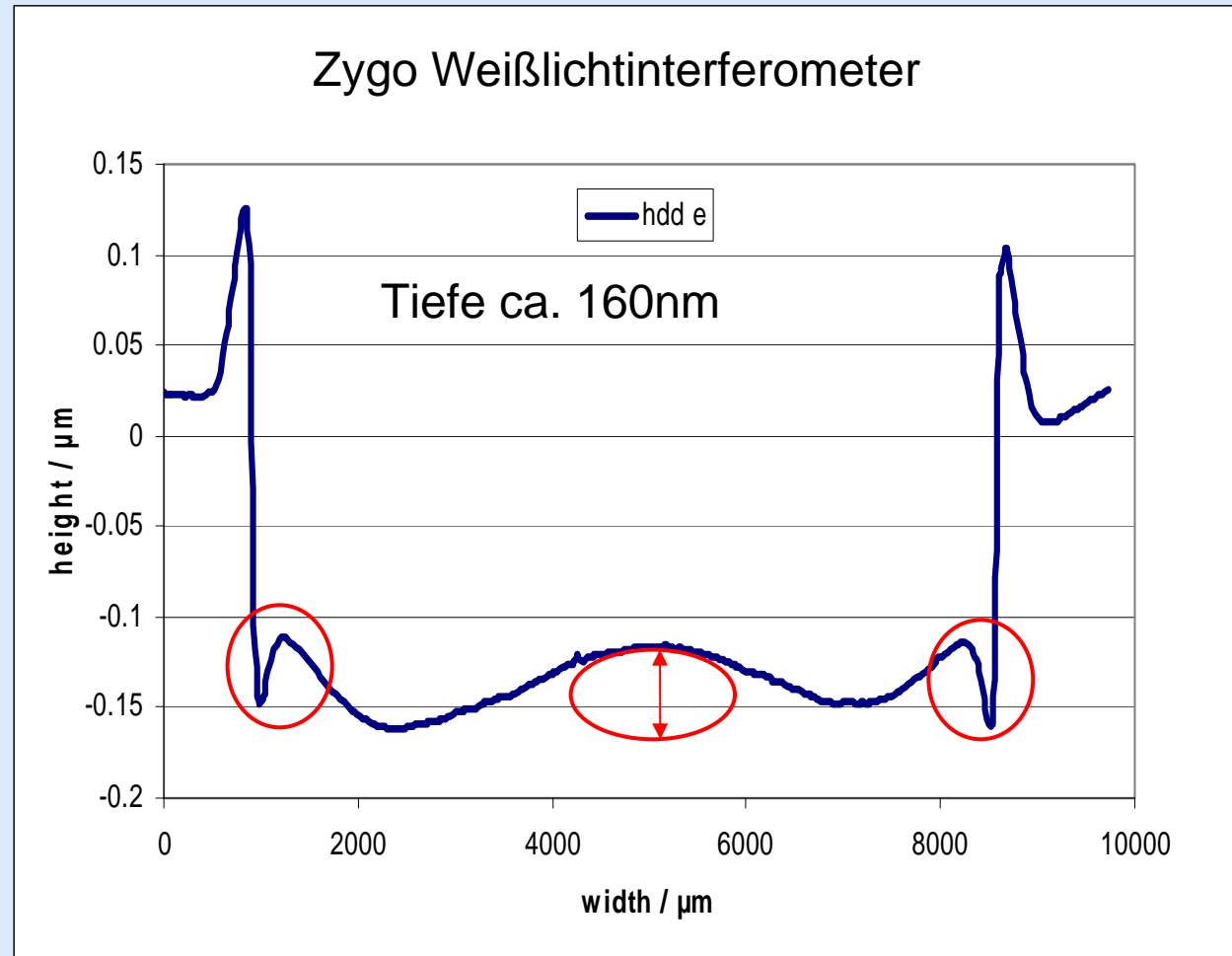
- 8mm und 4mm Variante mit flow tube
- Grimm'sche Anordnung
- dc-Betrieb (typ. 500-1000V, bis zu 100mA)
- rf gematchtes System (typ. 20-50W)
- min. Gasfluss 120 sccm Ar, typ. 180-220sccm
- Matrixintensität und Zeitauflösung bestimmen die Bedingungen
- QuadrupolIMS VG PQ2



## Tiefenprofil einer Festplatte

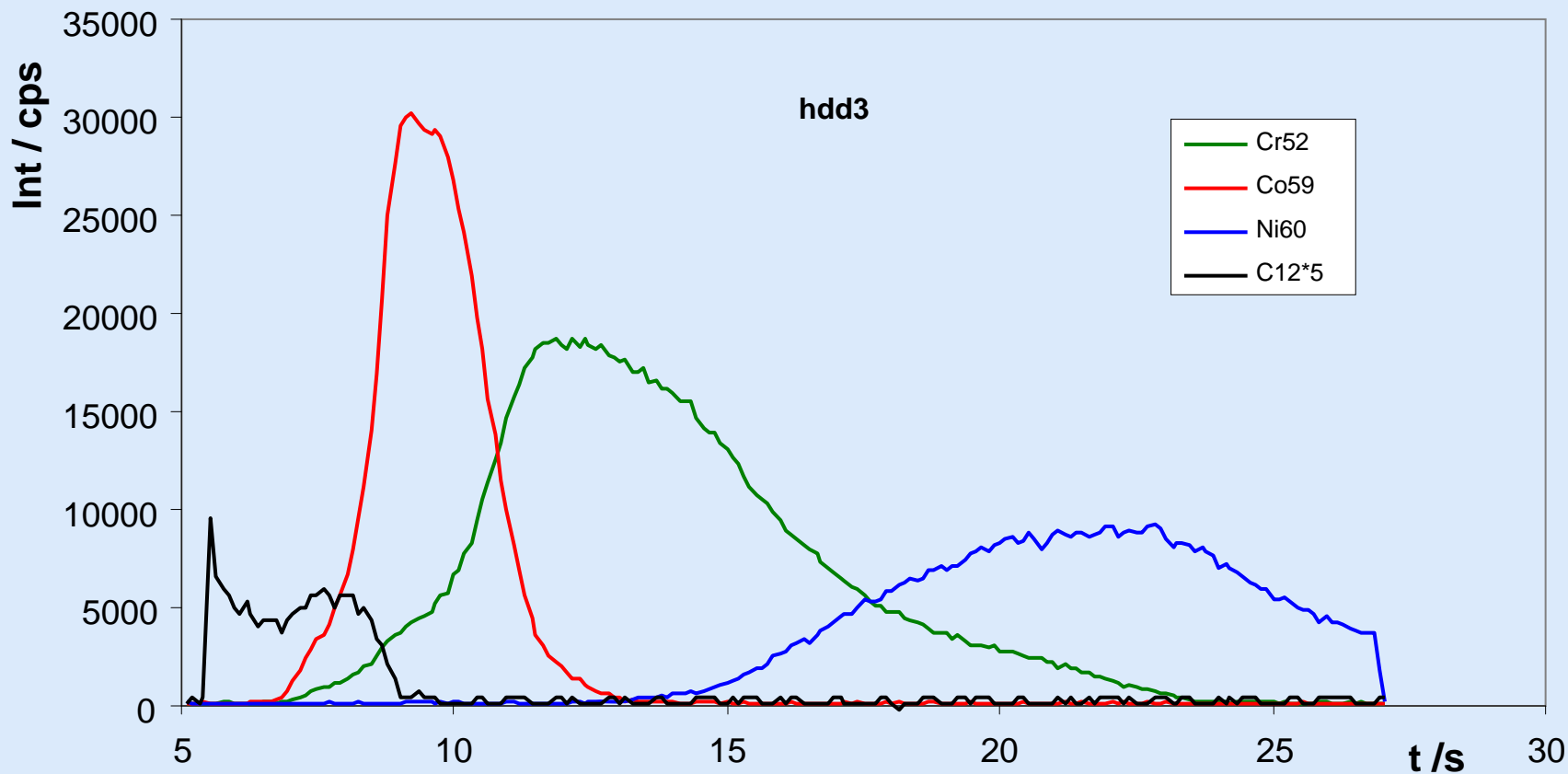


## Kraterprofil der Messung

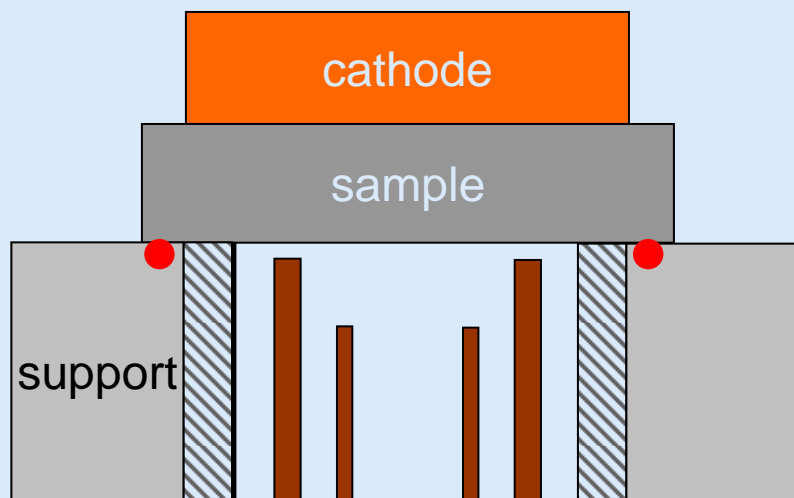




## 700nm Kratertiefe

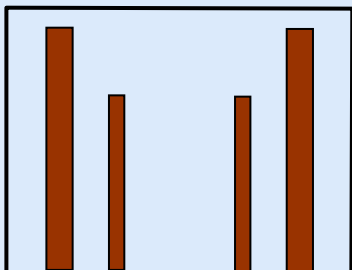


- **Kommerzielle Simulationssoftware**



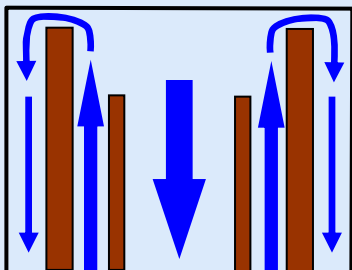
# Modellierung der Gasflüsse mit CFD: ESI ACE+ (b)

- **Kommerzielle Simulationssoftware**
- **Modell mit vereinfachter Geometrie**



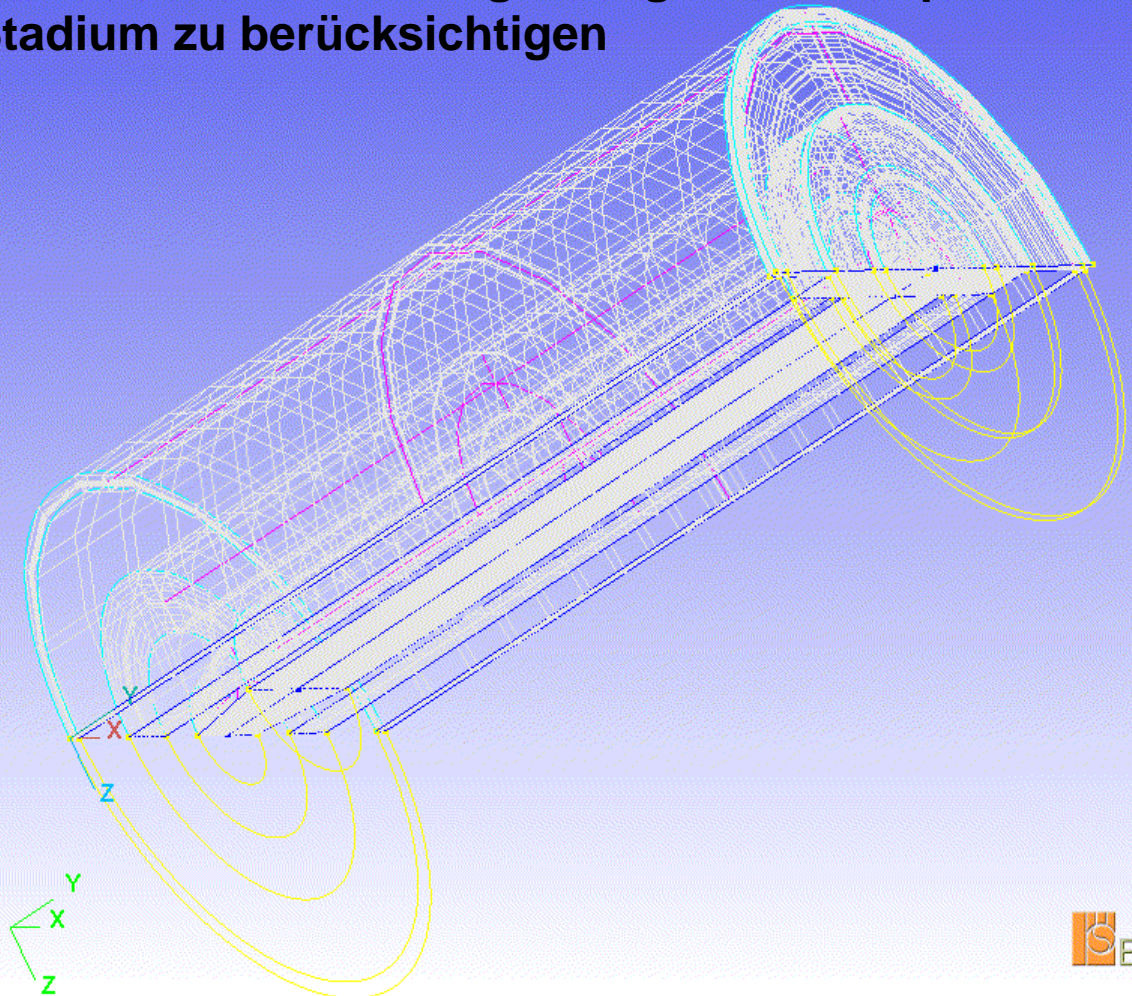
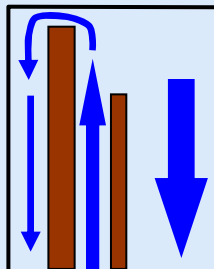
# Modellierung der Gasflüsse mit CFD: ESI ACE+ (c)

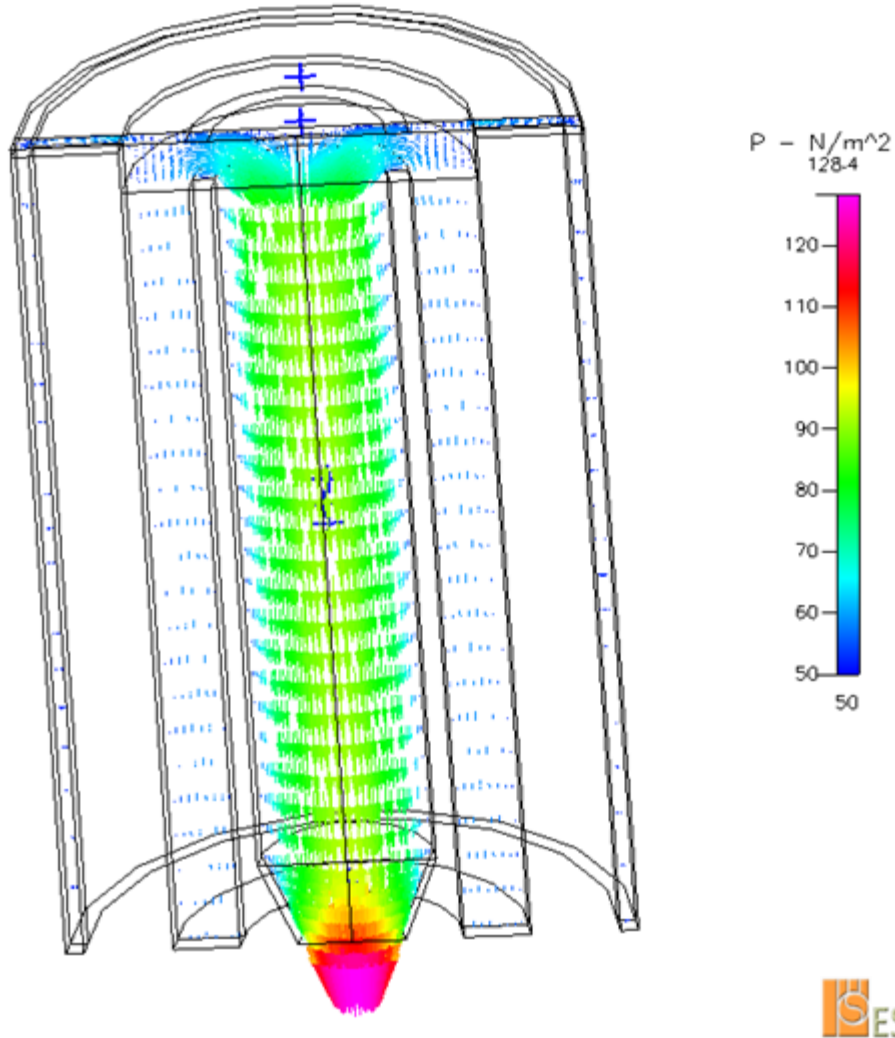
- Kommerzielle Simulationssoftware
- Modell mit vereinfachter Geometrie
- Simulation mit laminarem Fluß



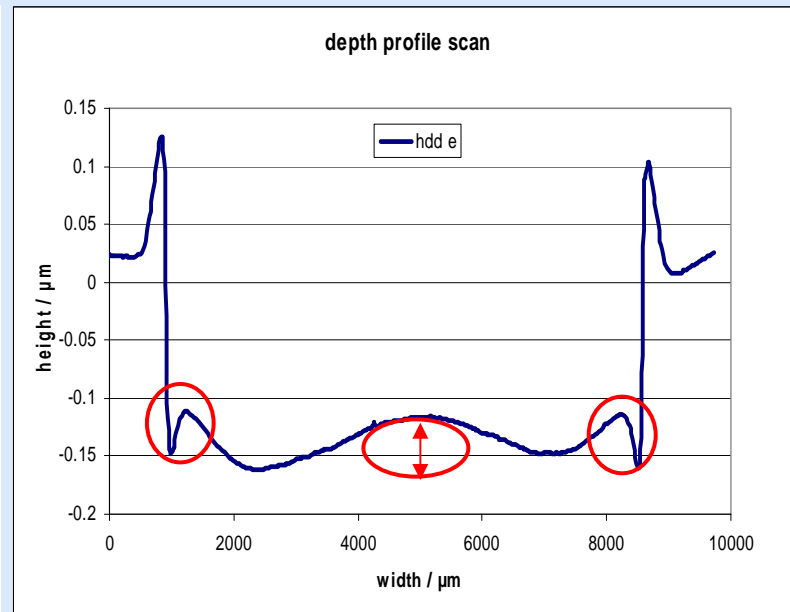
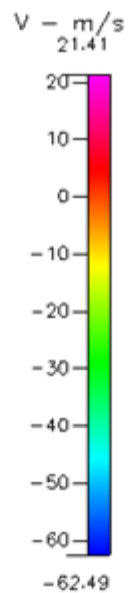
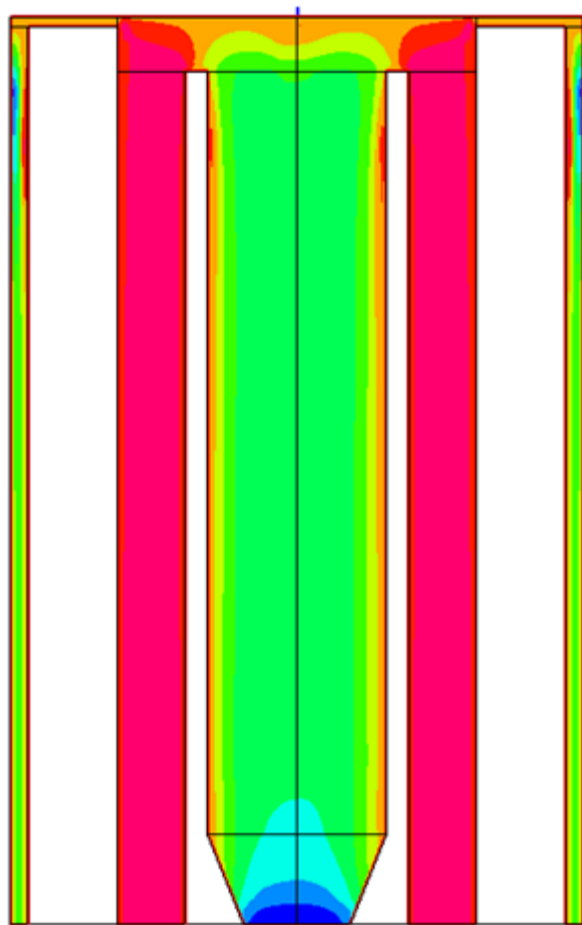
# Modellierung der Gasflüsse mit CFD: ESI ACE+ (d)

- Cor
  - Mo
  - Sim
- 3d Modell um symmetriebrechende Komponenten wie Gaszufuhr / Absaugleitung in einem späteren Stadium zu berücksichtigen





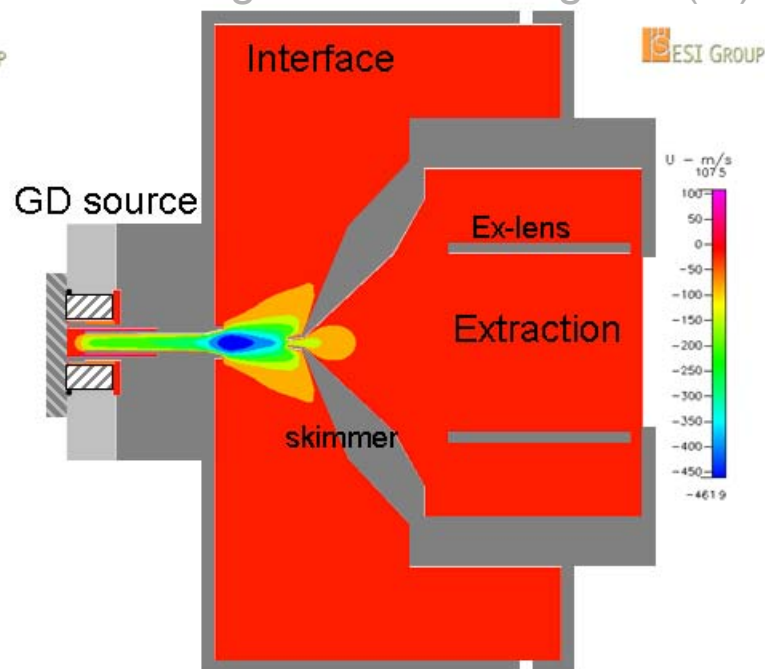
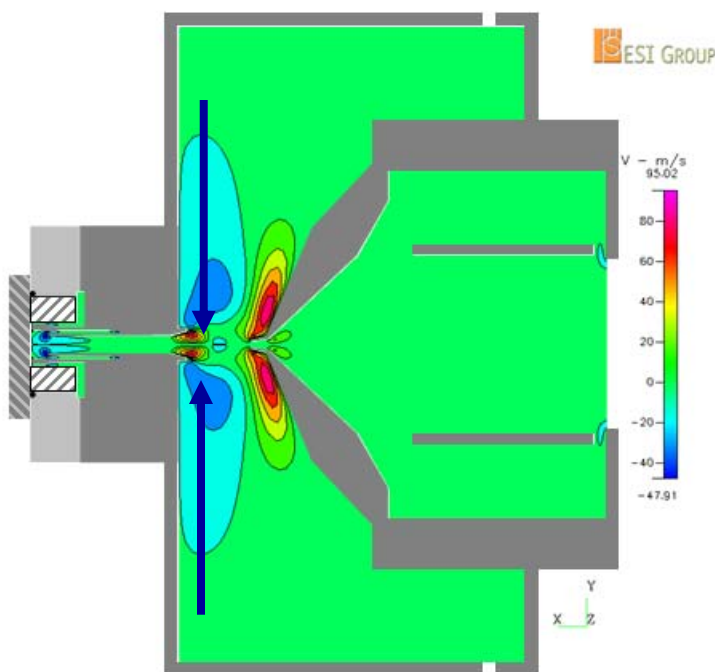
# Simulation results (b)



## CFD-Simulation with ACE+

Geschwindigkeit radial zu x,  
y negativ => auf x-Achse zu

Geschwindigkeit in Richtung MS (-x)



Fokussierung am Ausgang der GD-Quelle  
durch Überschallgeschwindigkeit



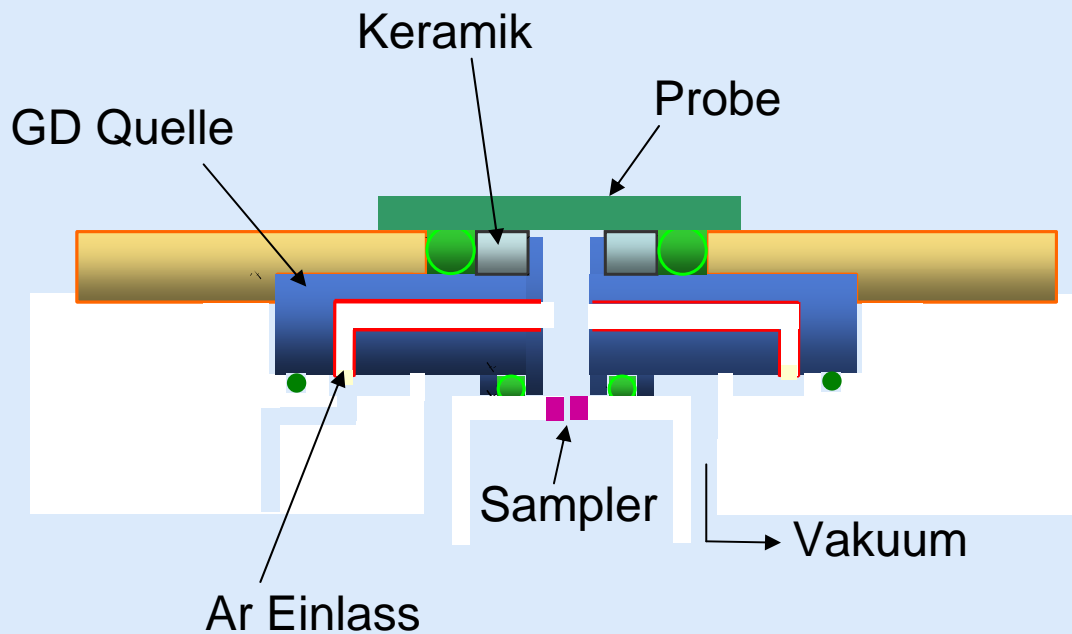
# TOF GDMS : Prototyp HJY Oviedo



## GD-Quelle (Uni Oviedo)

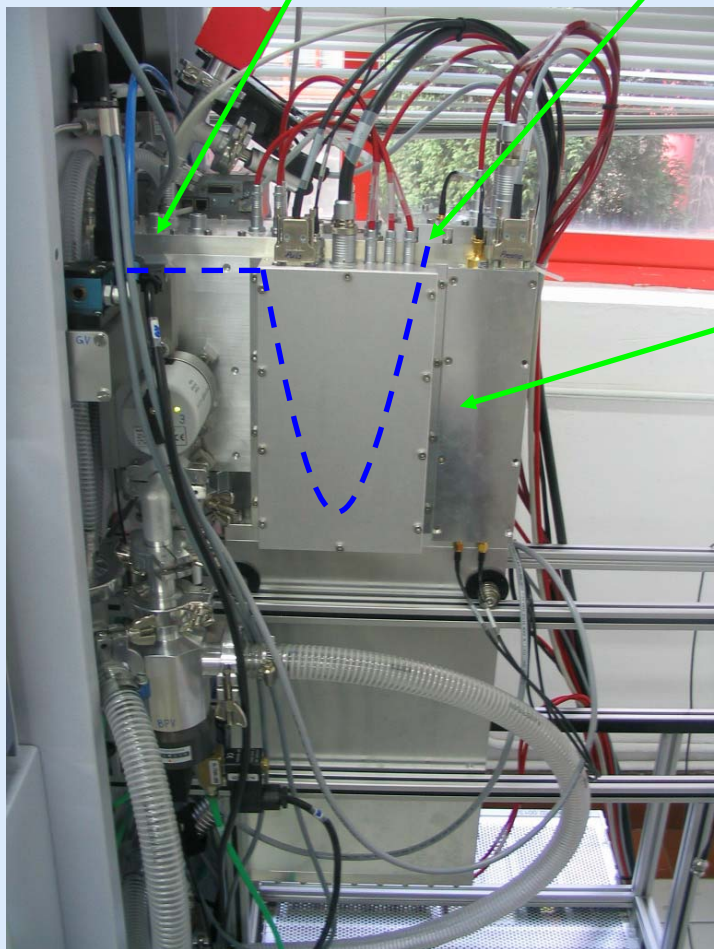


4 mm Anode

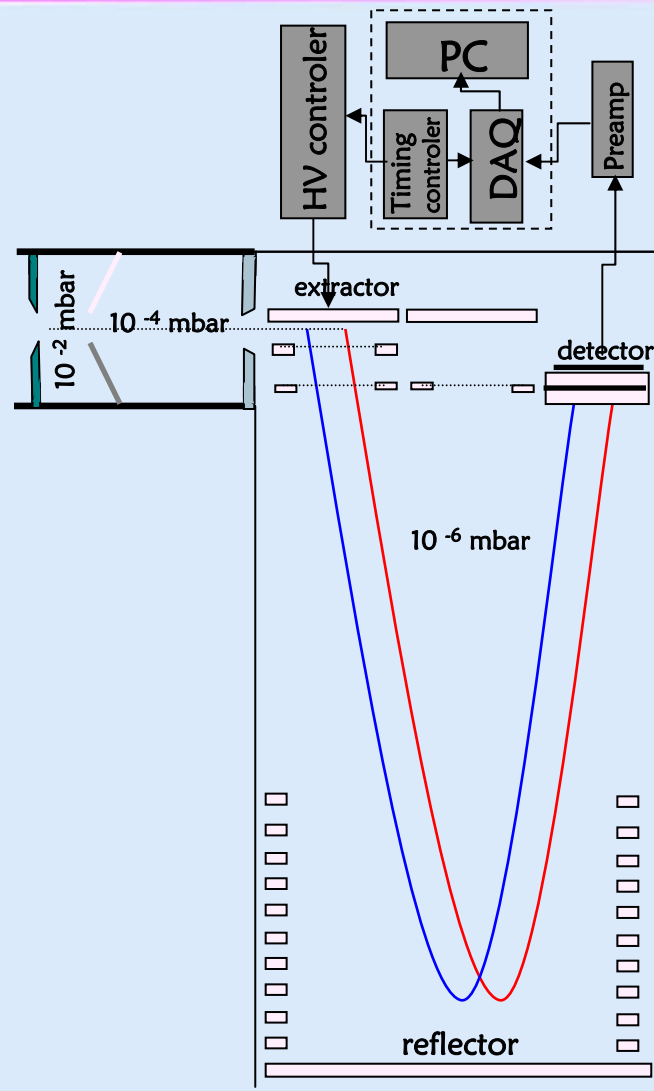


Interface

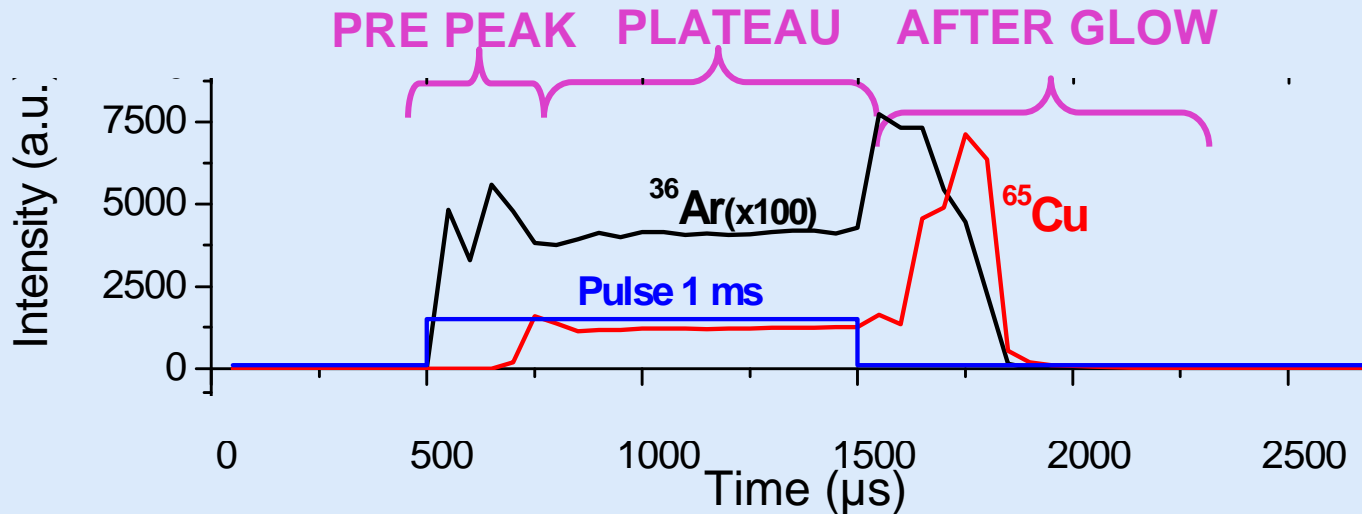
Detector



TOF



# Intensitätsverteilung über dem Puls



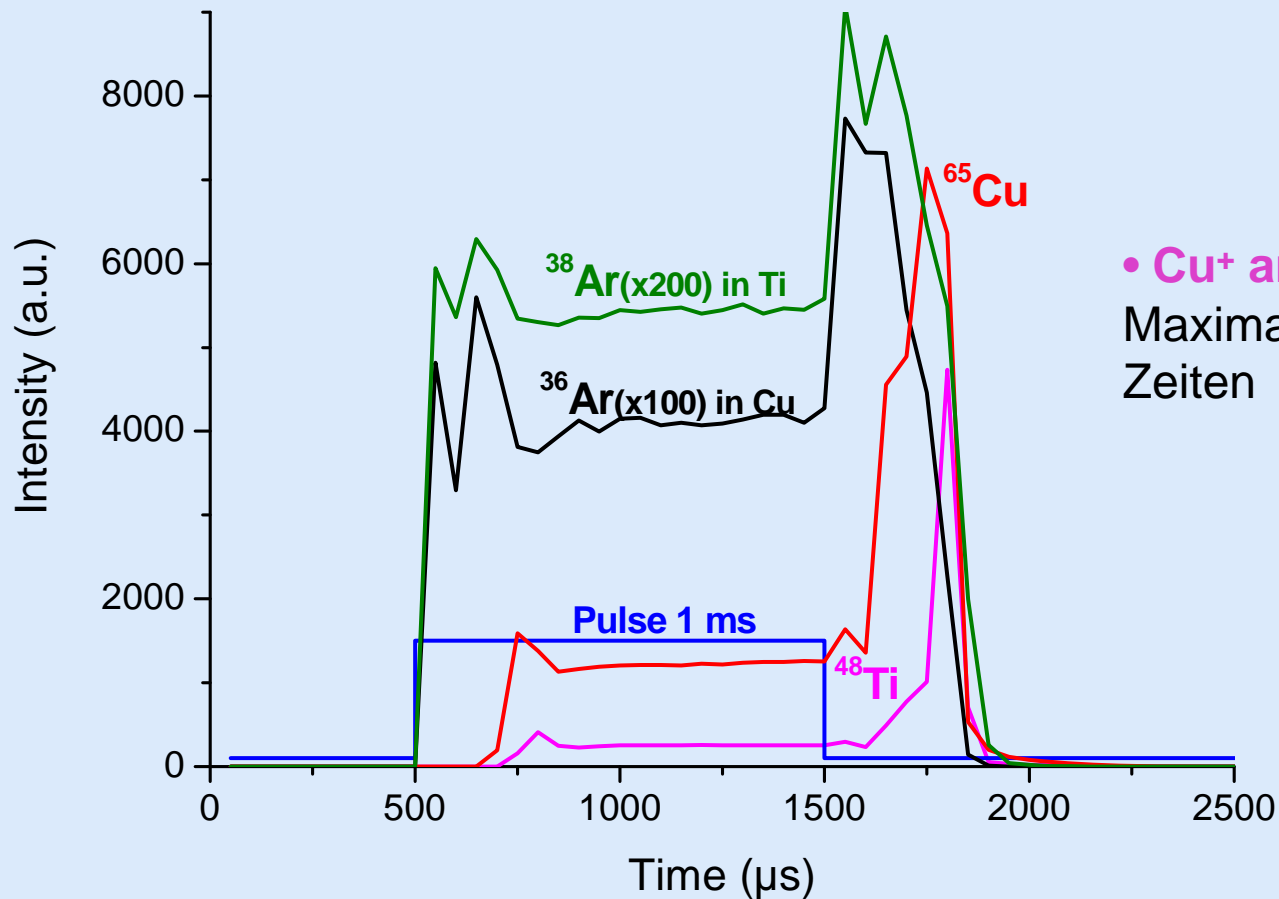
**Prepeak:** Ar Ionisation durch schnelle Elektronen  
Ar<sup>+</sup> Transport durch ambipolare Diffusion

**Prepeak/Plateau Übergang:**  
Cu<sup>+</sup> erscheint später als Ar<sup>+</sup> : Abtrag/Ionisation/Transport  
Ar<sup>+</sup>-Intensität verringert:  $T_e$  niedriger

**Plateau:** gleichmäßige Bedingungen

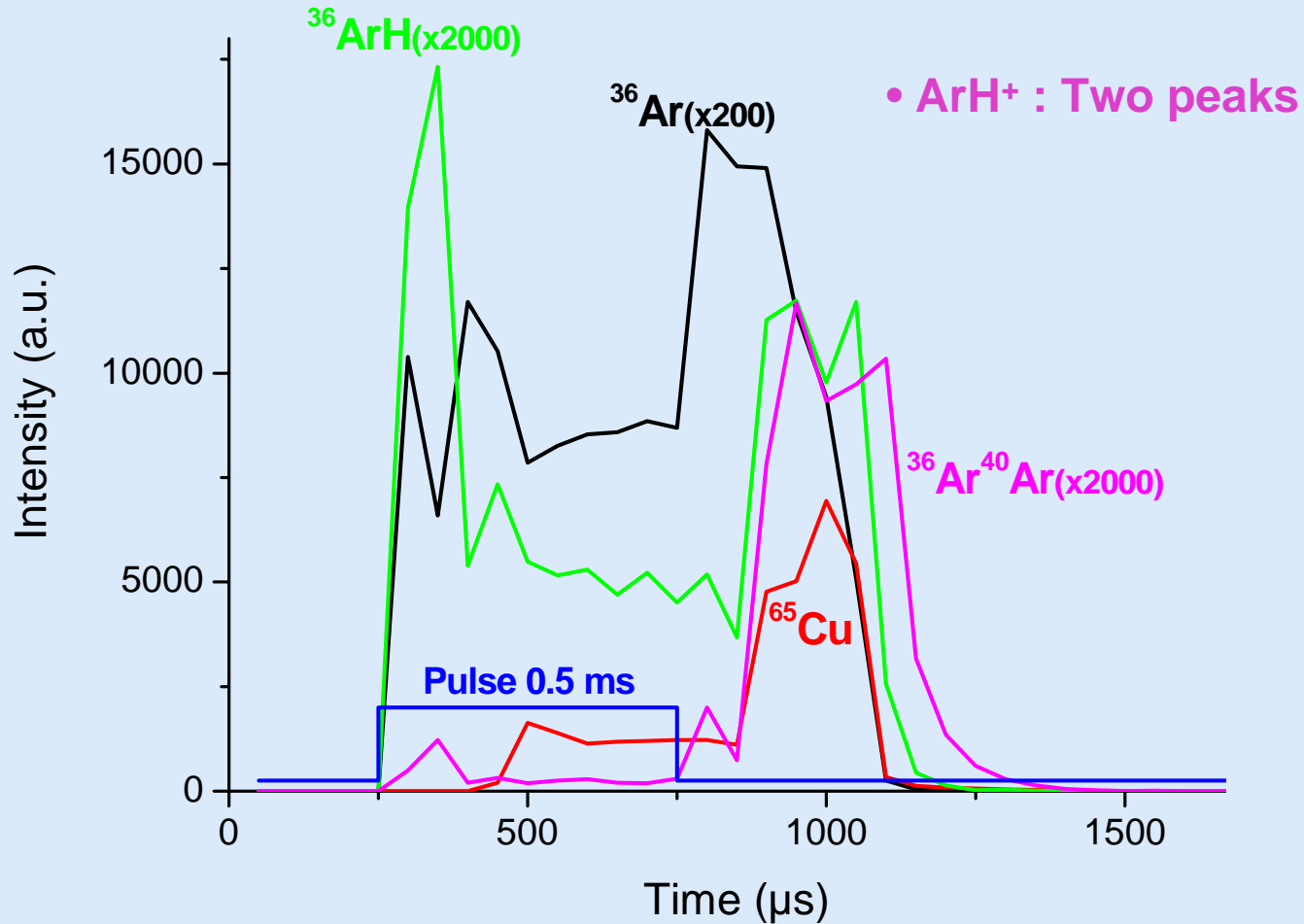
**After glow:** Elektronen werden thermalisiert  
Ar<sup>+</sup>-Anstieg, danach Cu<sup>+</sup>-Zunahme durch Neubildung

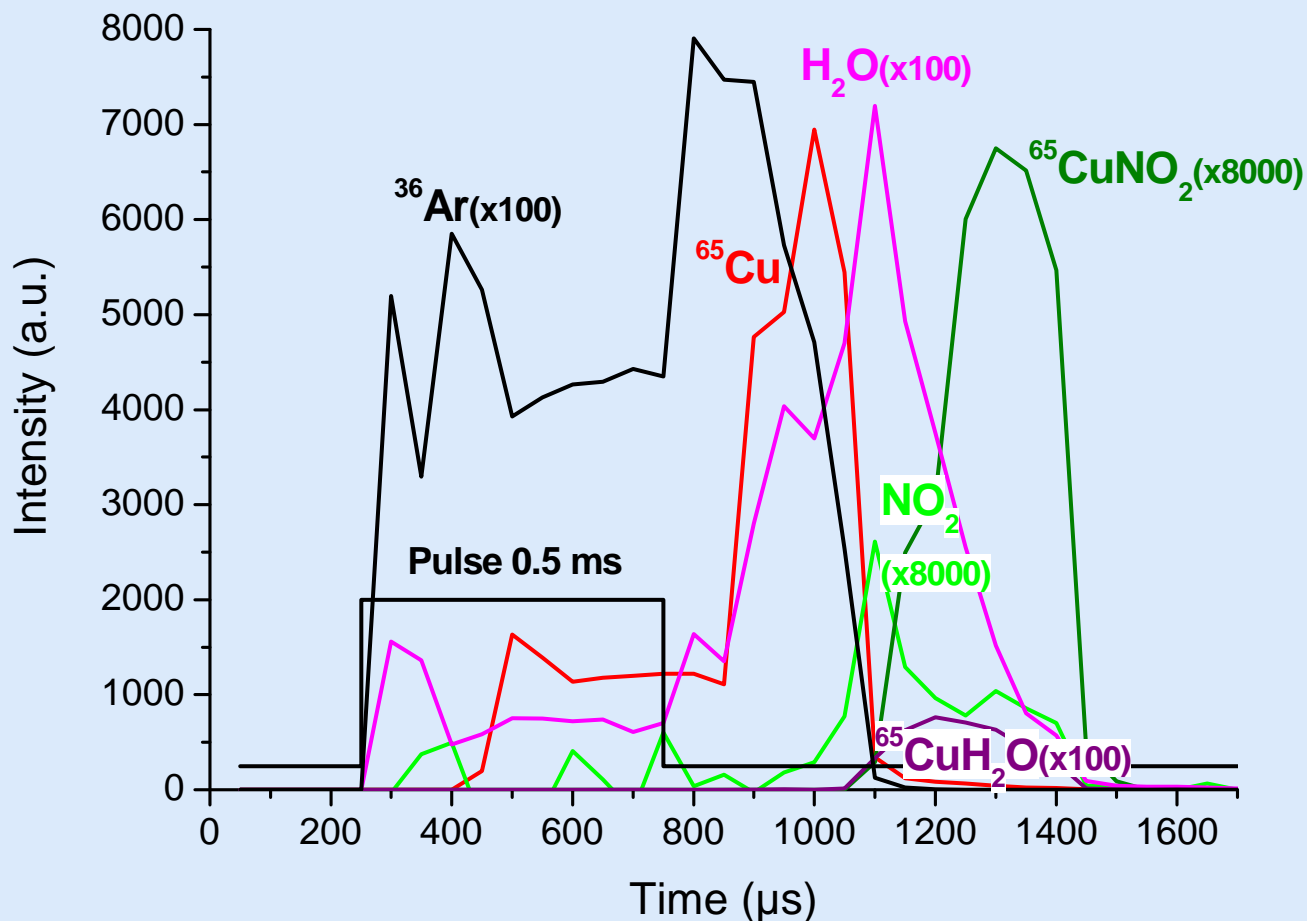
# Matrixintensitäten



•  $\text{Cu}^+$  and  $\text{Ti}^+$  :  
Maximale Intensität zu gleichen  
Zeiten

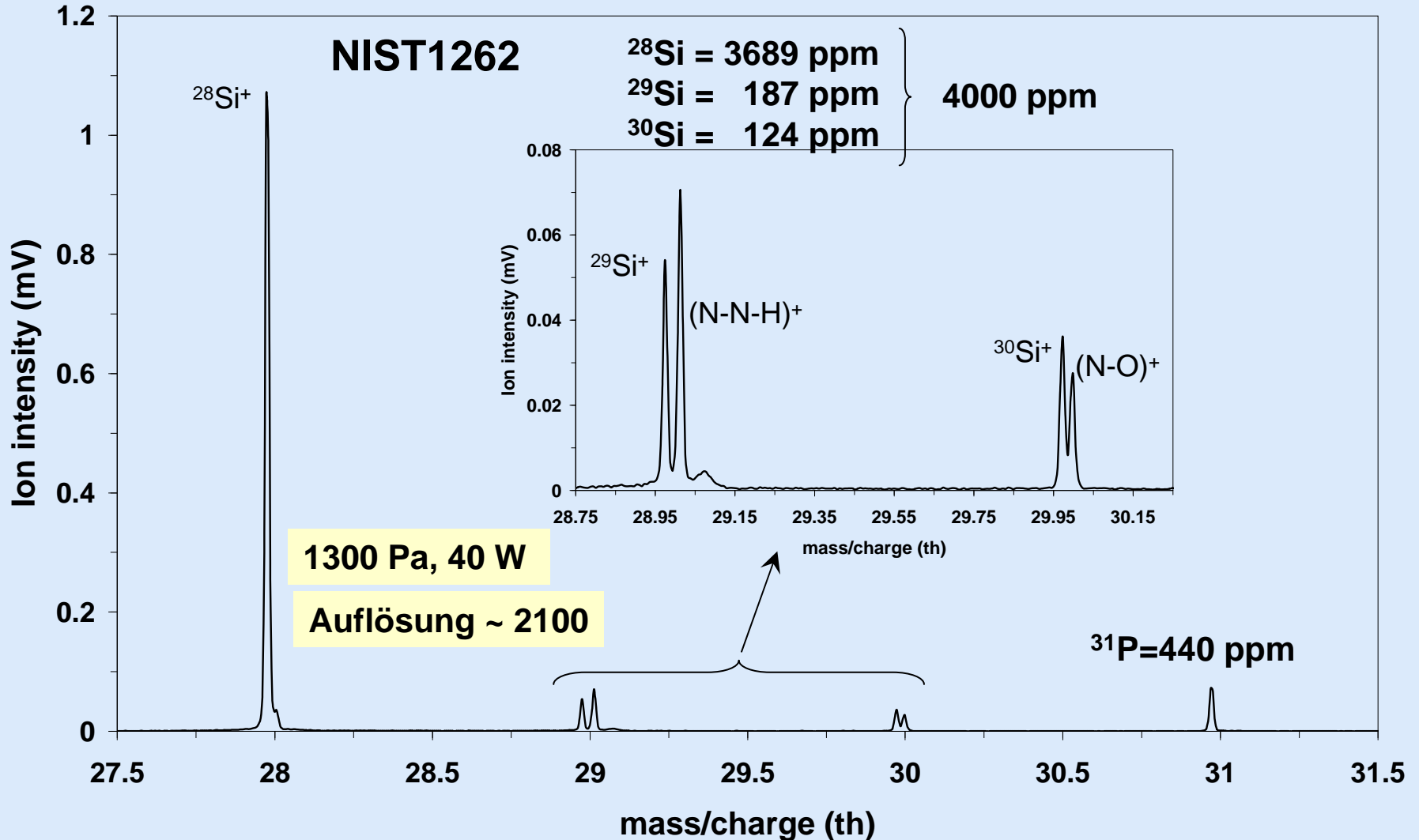
# Maxima zu unterschiedlichen Zeiten





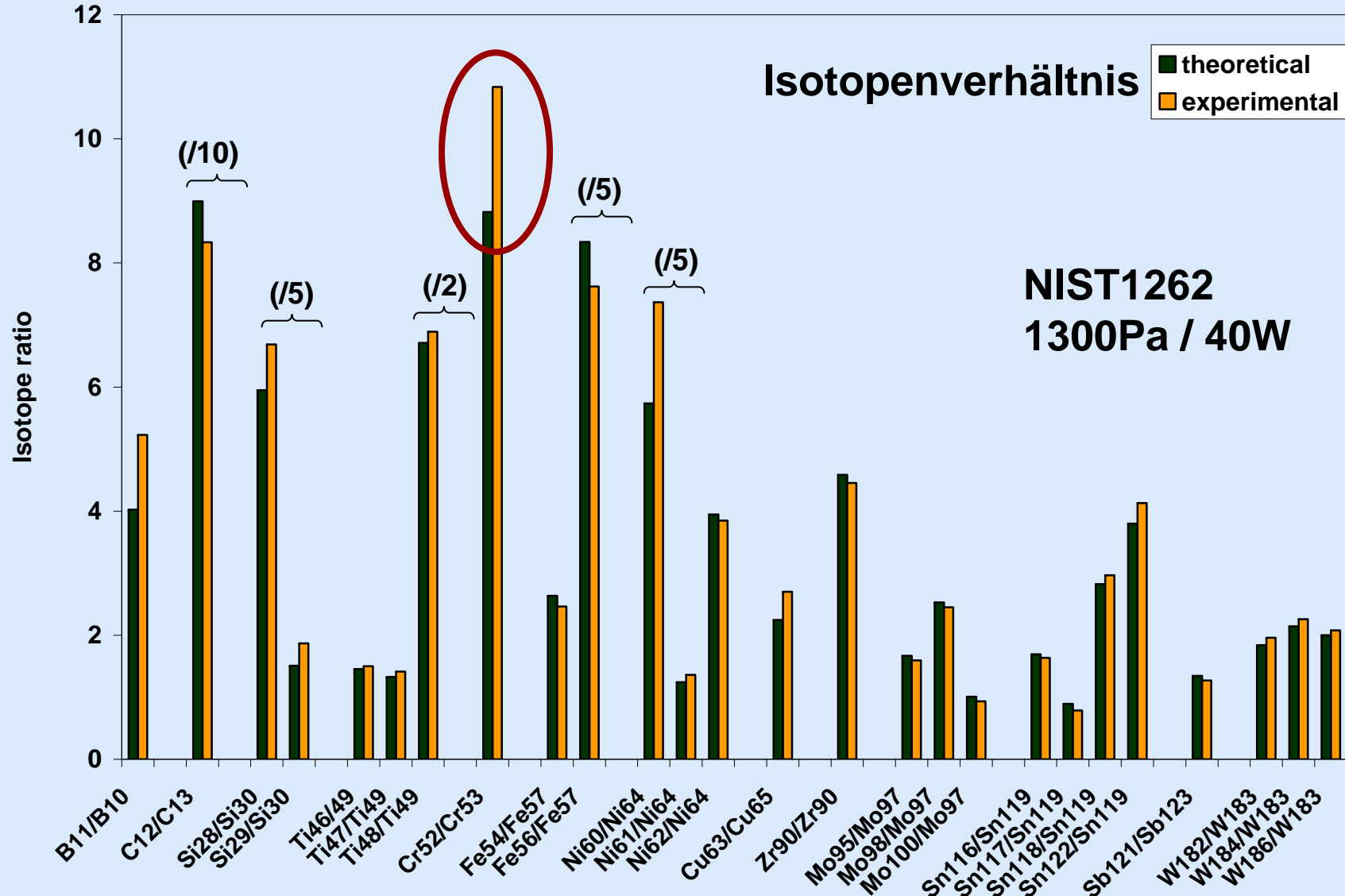
- Matrixmolekülionen: Bildung 700-800 μs nach dem RF-Puls

# Evaluierung der Quelle im kontinuierlichen Modus

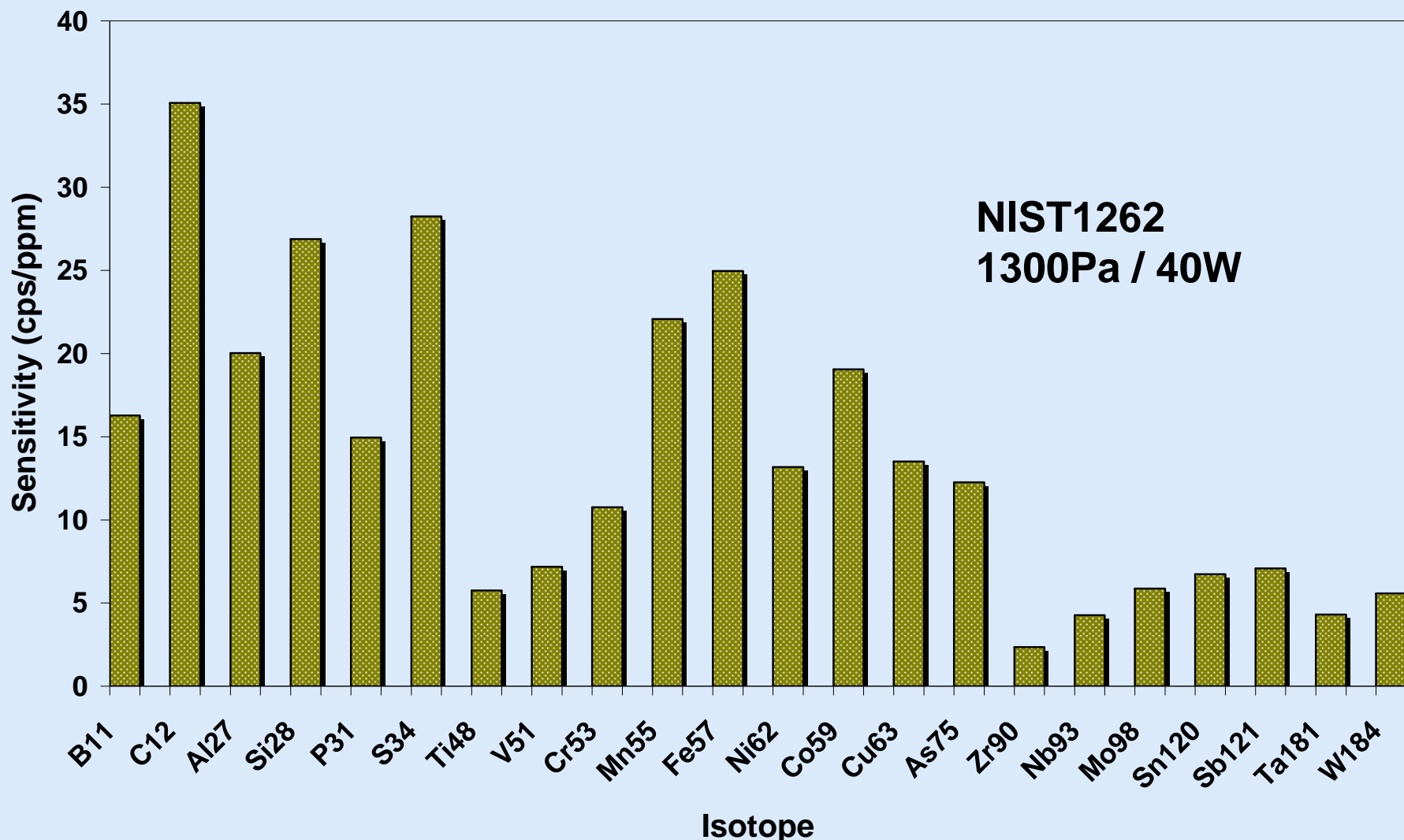




# Evaluierung der Quelle im kontinuierlichen Modus



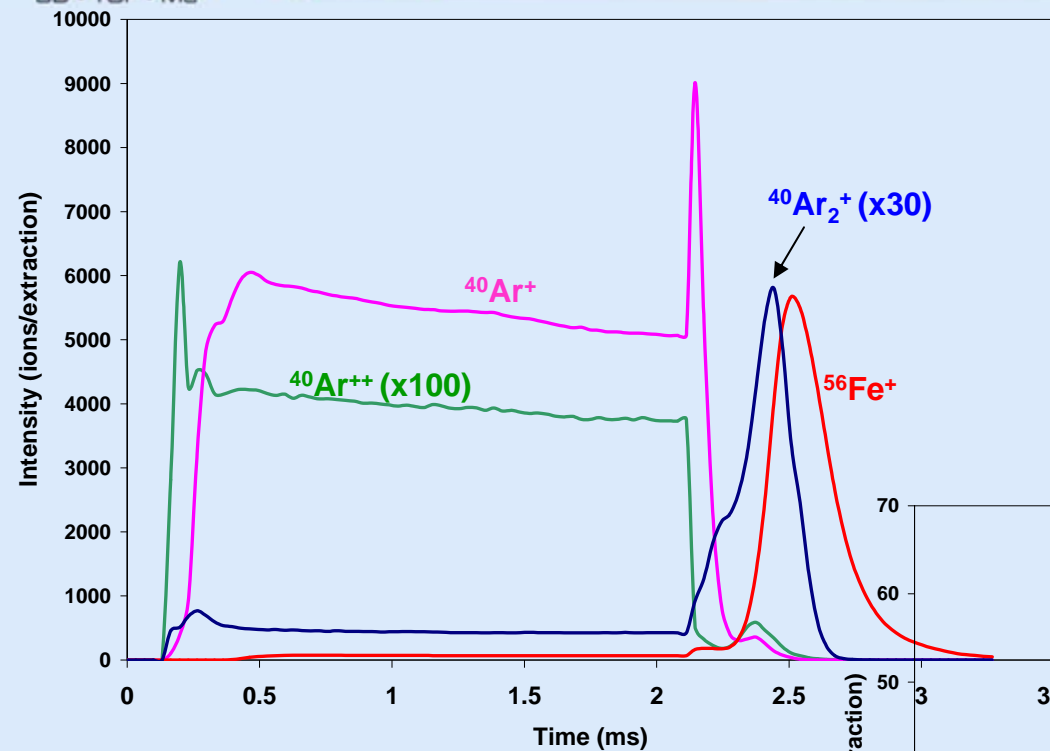
# Evaluierung der Quelle im kontinuierlichen Modus



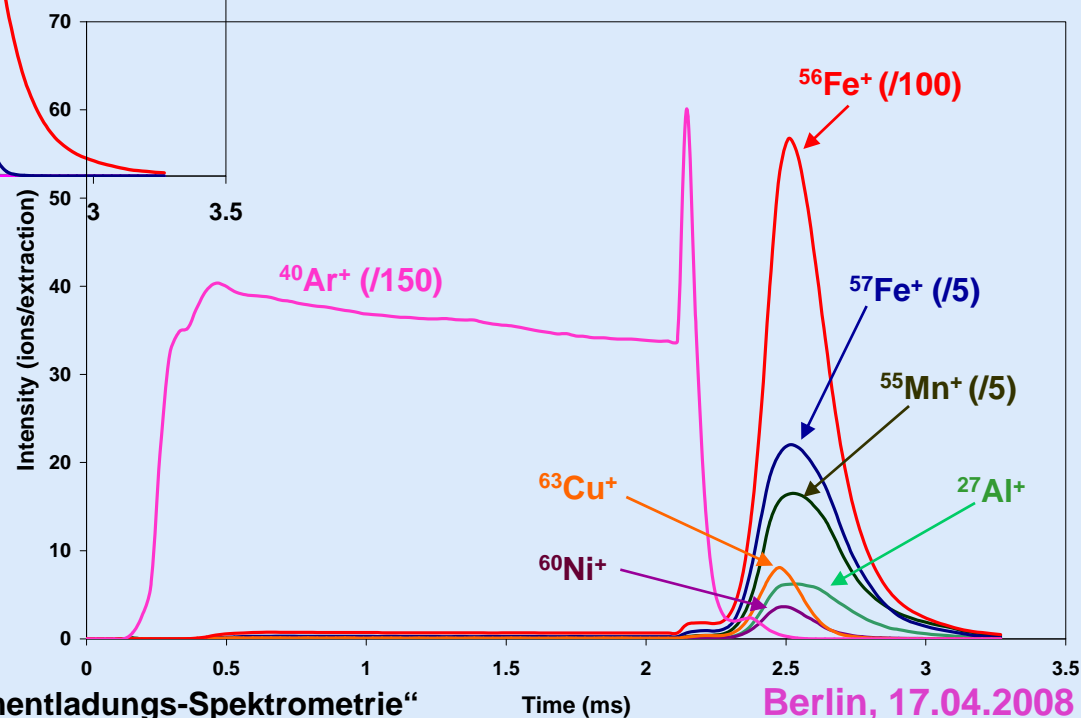
# Analyse des Afterpeak



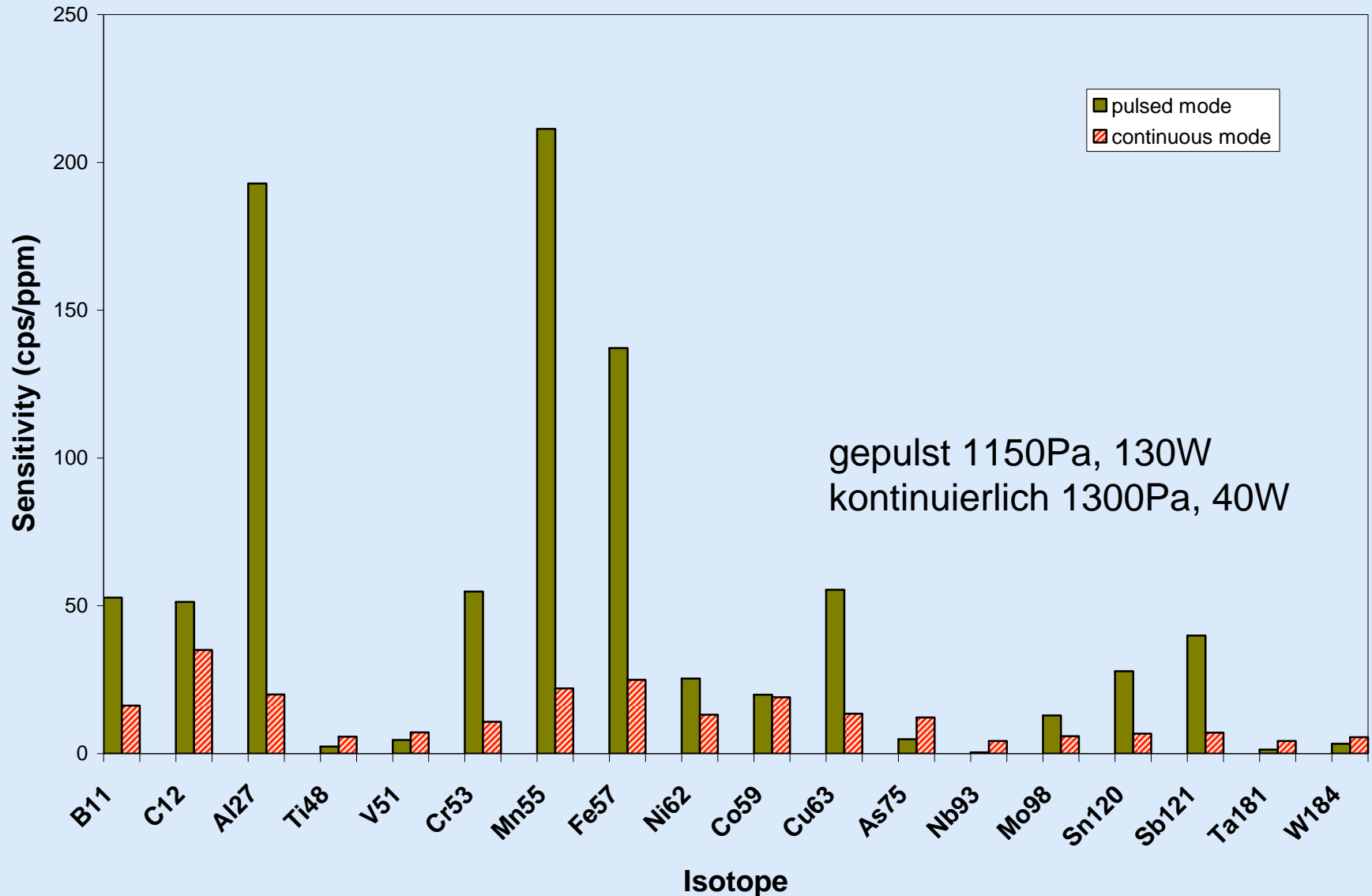
emdpa  
GD - TOF - MS



NIST1262  
1150Pa / 130W



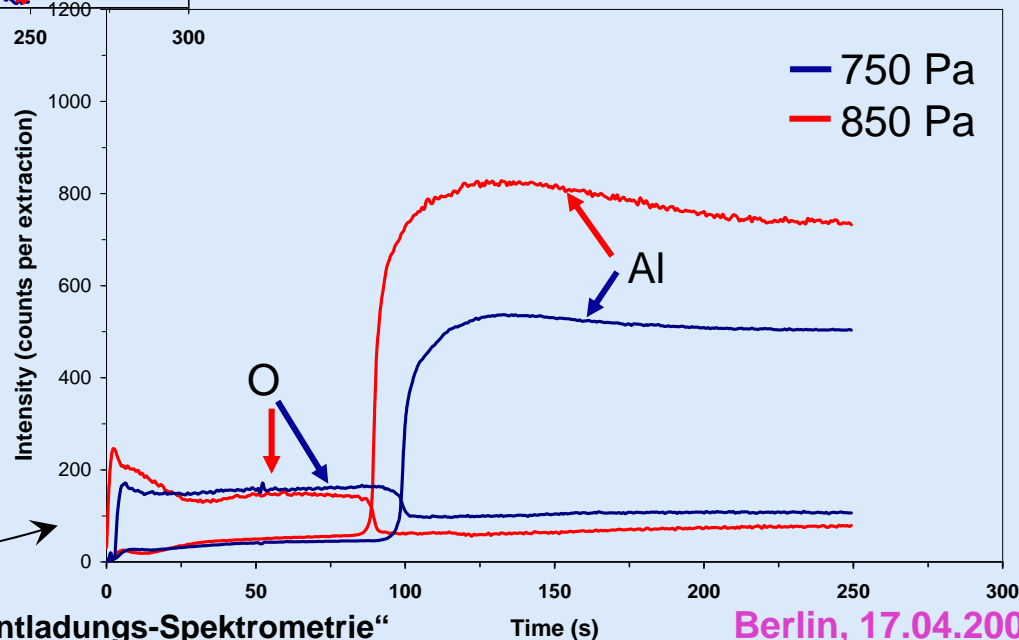
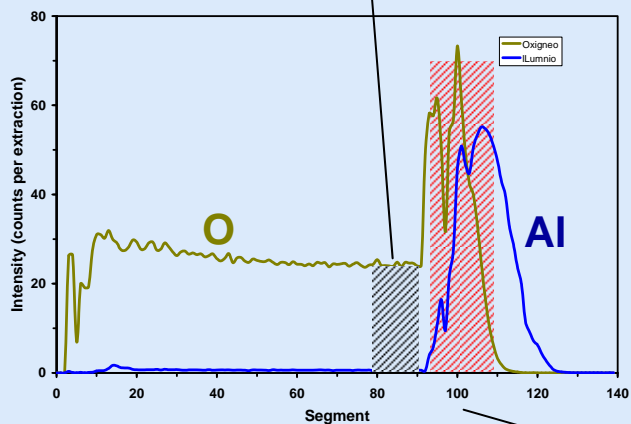
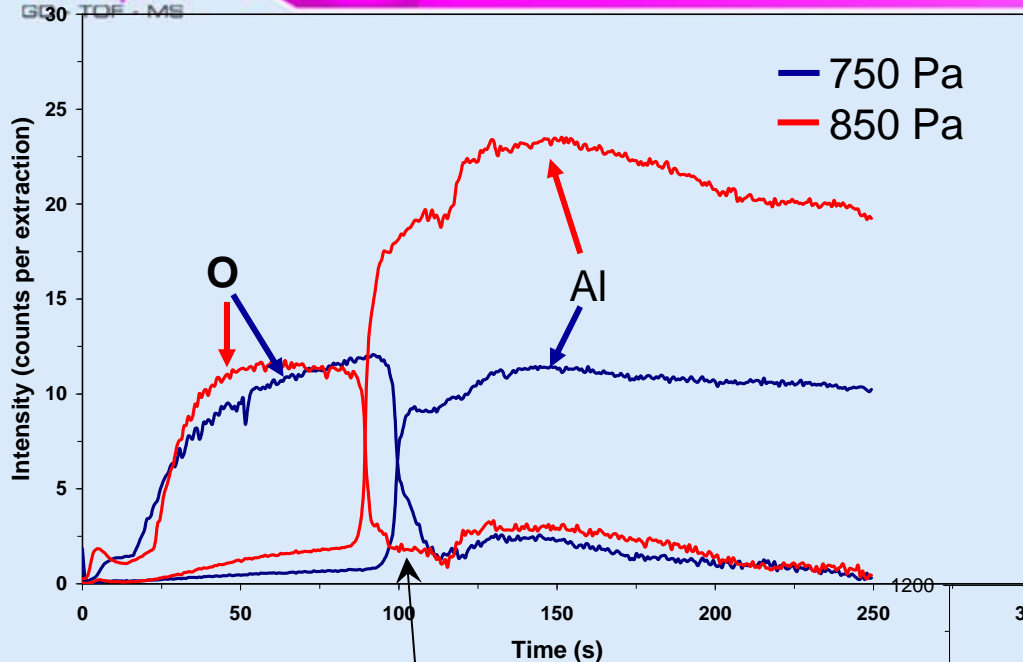
# Vergleich gepulst / kontinuierlicher Modus



# Gepulste RF: Tiefenprofile

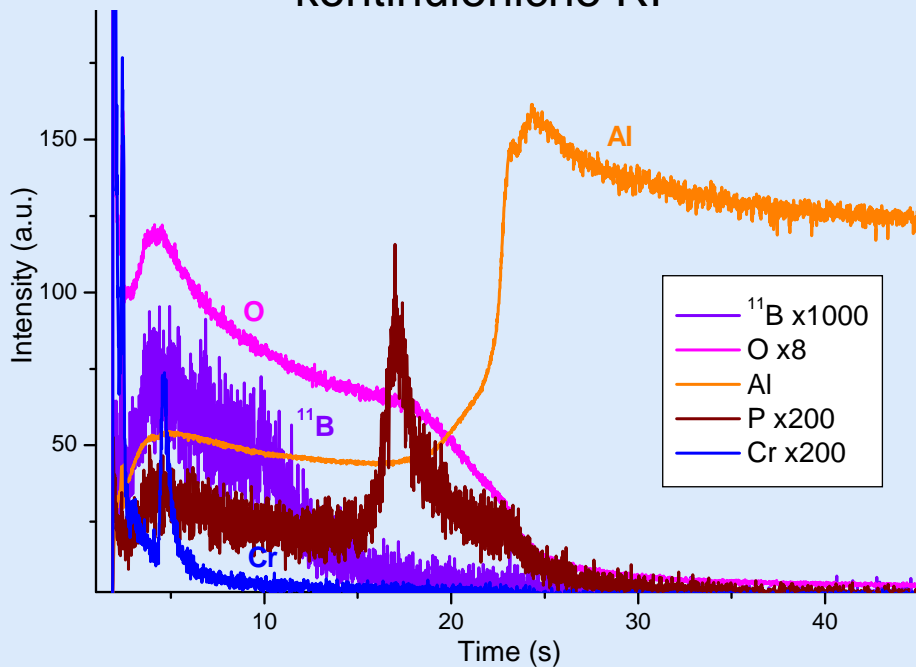
360 nm  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf  
elektropoliertem Al

$P_f$ : 120 W

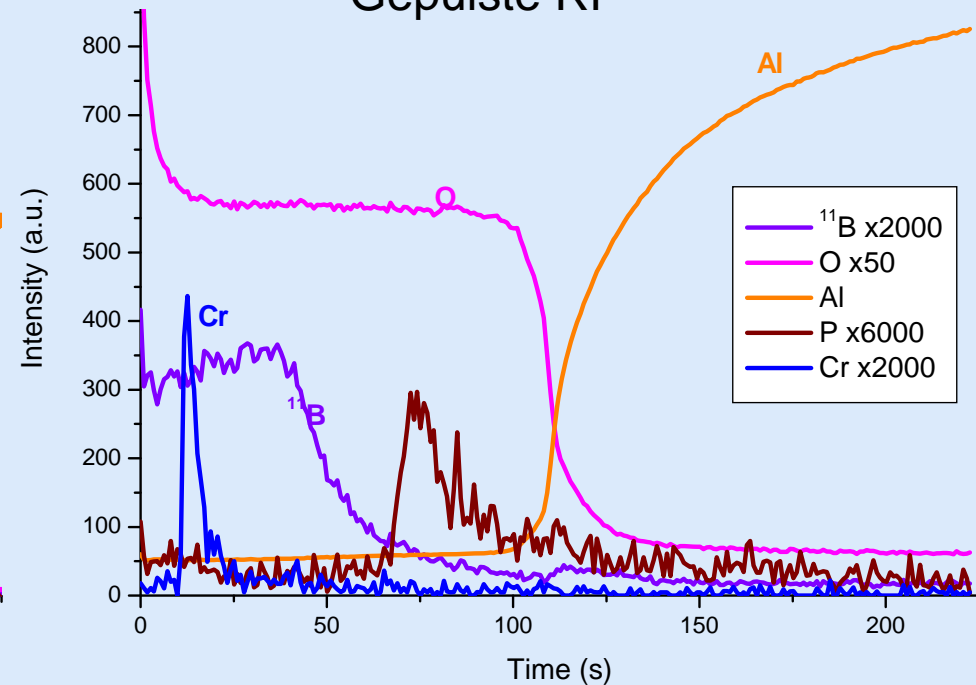


# Gepulste RF: Tiefenprofile

kontinuierliche RF

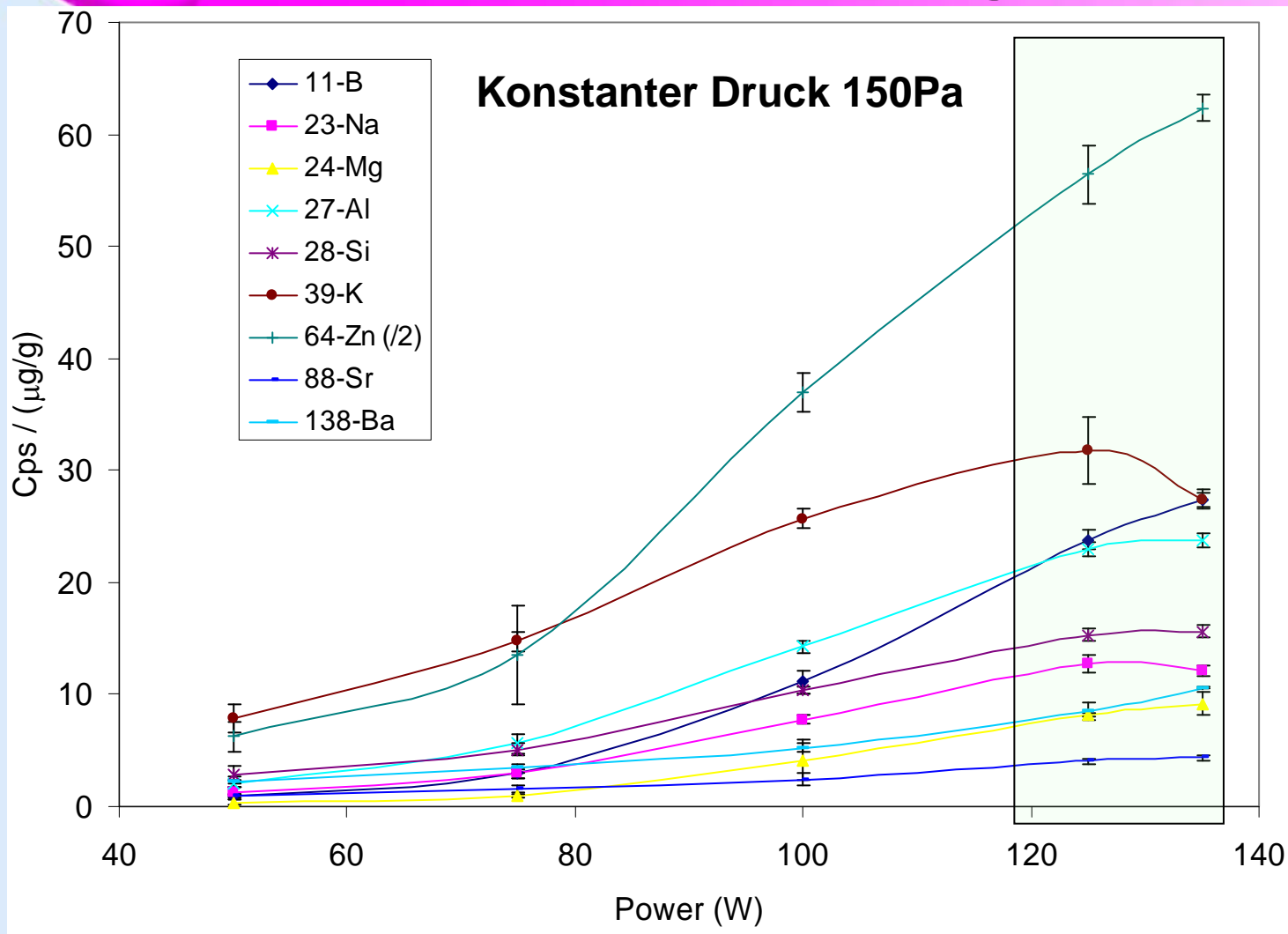


Gepulste RF

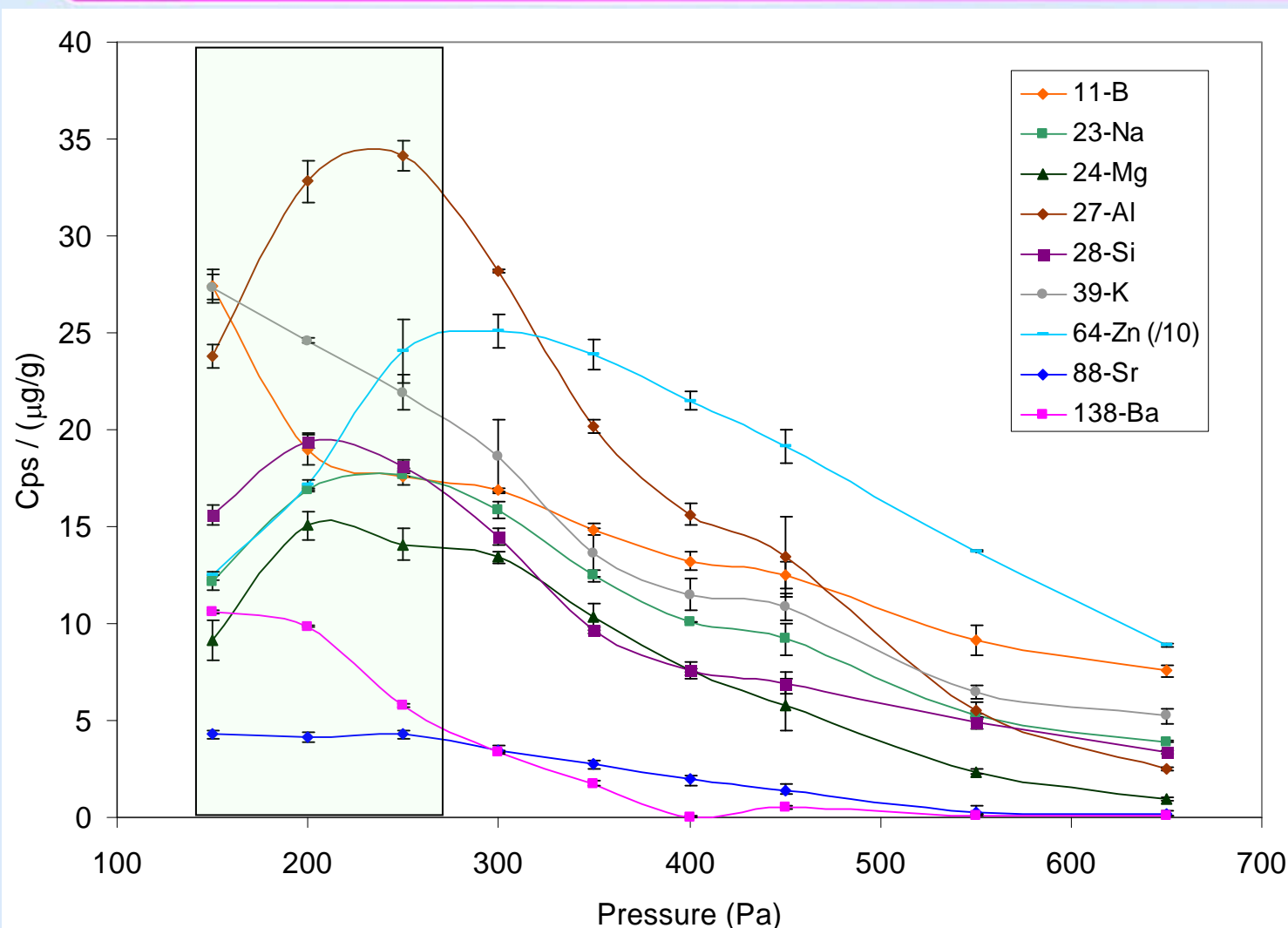


- **besseres S/N**
- **Schichtverlauf deutlicher**
- **weniger Interferenz ArC auf Cr52**





A.C. Muñiz, J. Pisonero, L. Lobo, C. Gonzalez, N. Bordel, R. Pereiro,  
A. Tempèz, P. Chapon, N. Tuccitto, A. Licciardello, A. Sanz-Medel,  
J.Anal.At.Spectrom., 2008 (9), 1239-1246, Doi:10.1039/b804169p

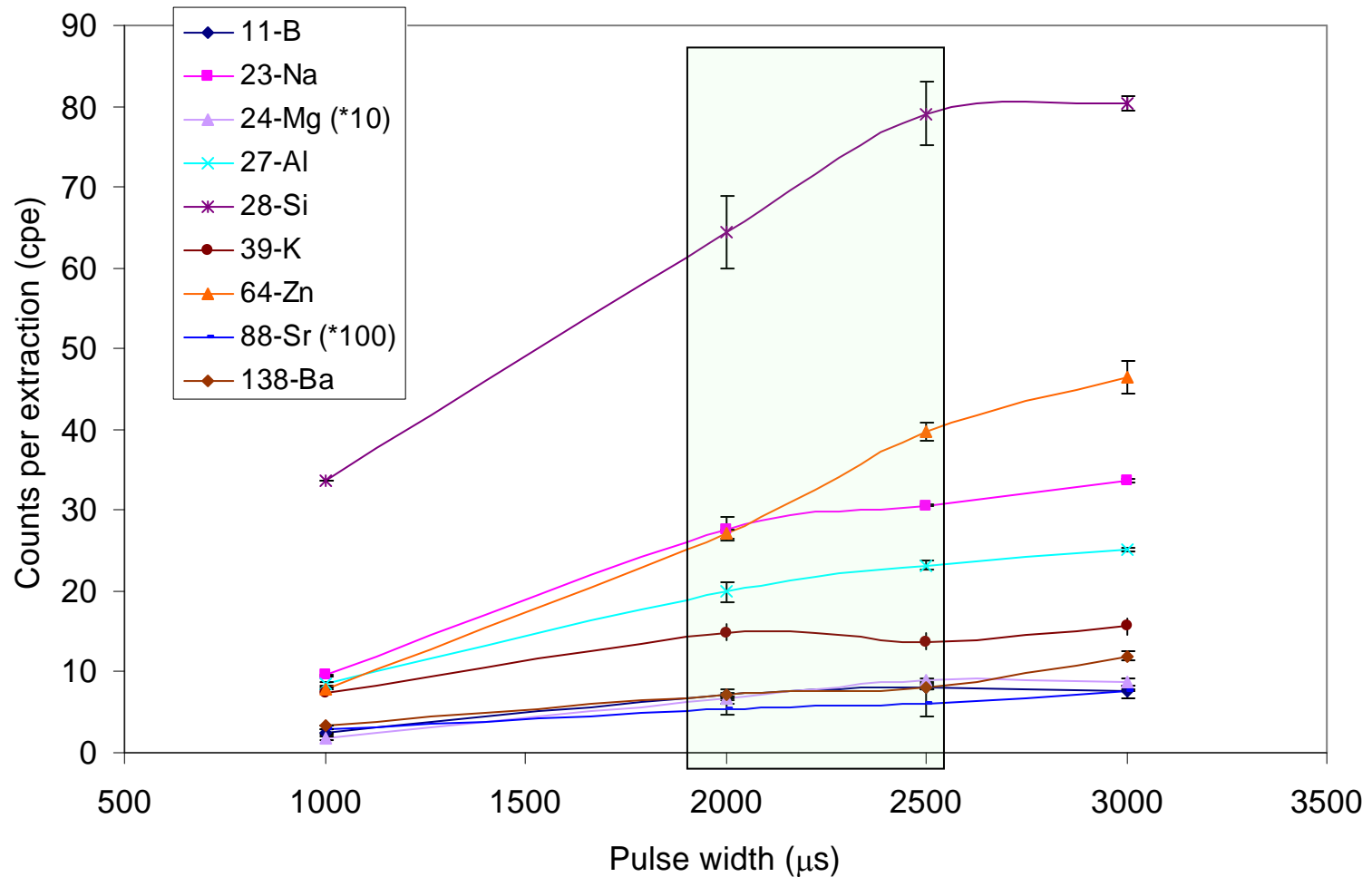


konstante Vorwärtsleistung 135 W



# NIST1411

## Optimierung der Pulsbreite



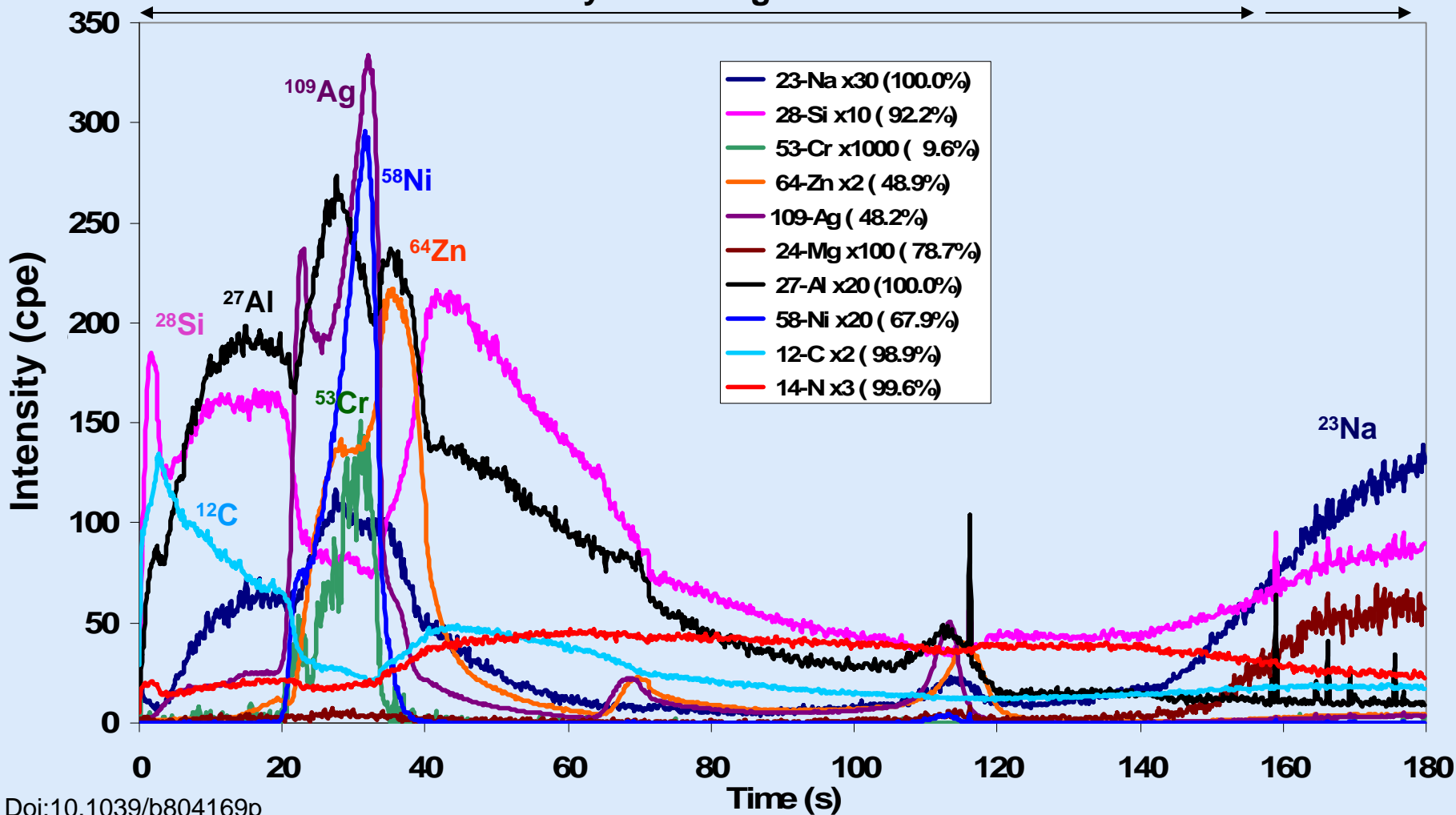
**Unterschiedliche Pulsbreiten bei konstanter Wiederholrate (4 ms)**

**135 W / 150 Pa**

# Gepulste RF-GD-TOFMS (150 Pa, 135 W)

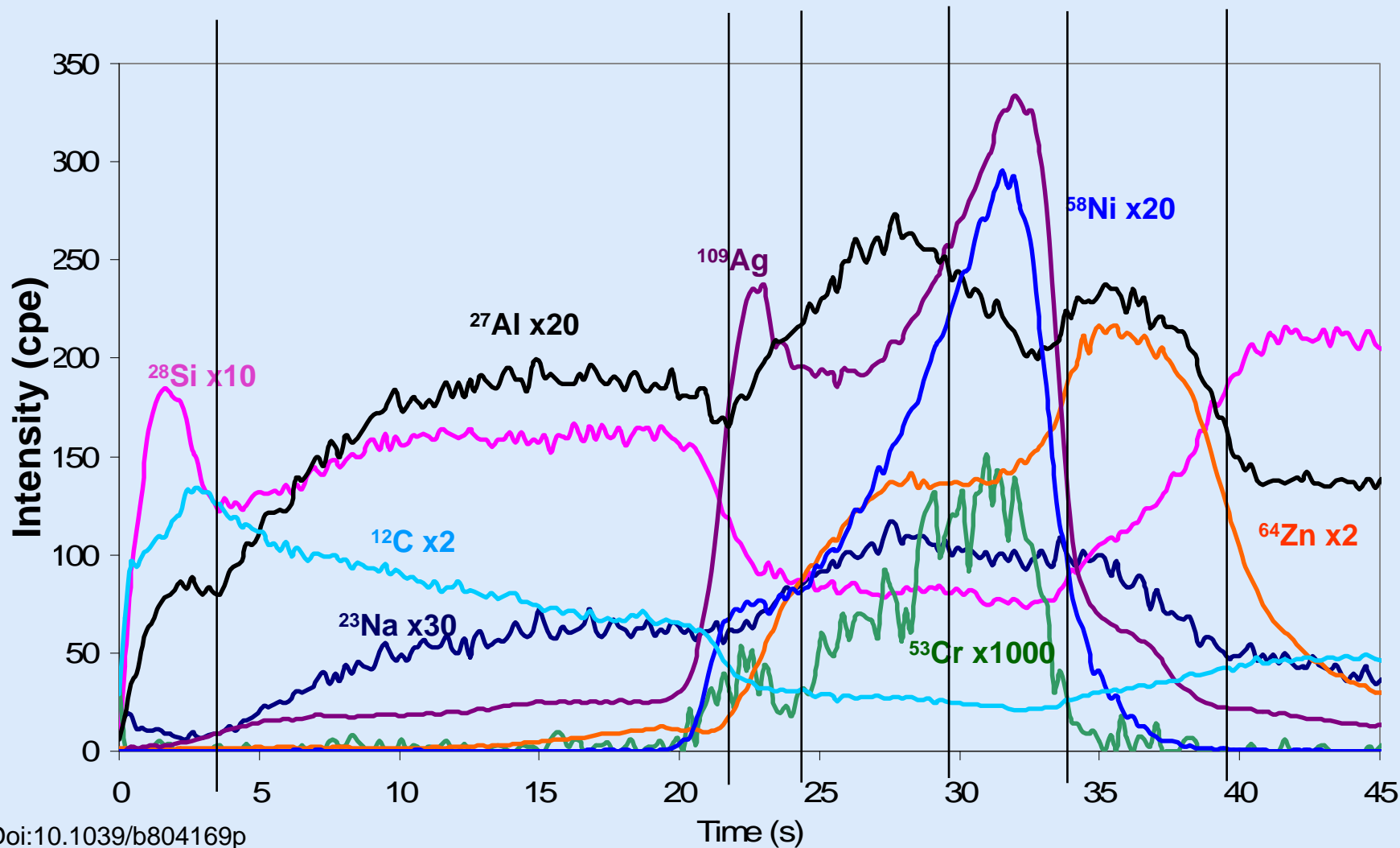
Glass substrate  
(6mm)

Multi-layer Coating 200 nm



Doi:10.1039/b804169p

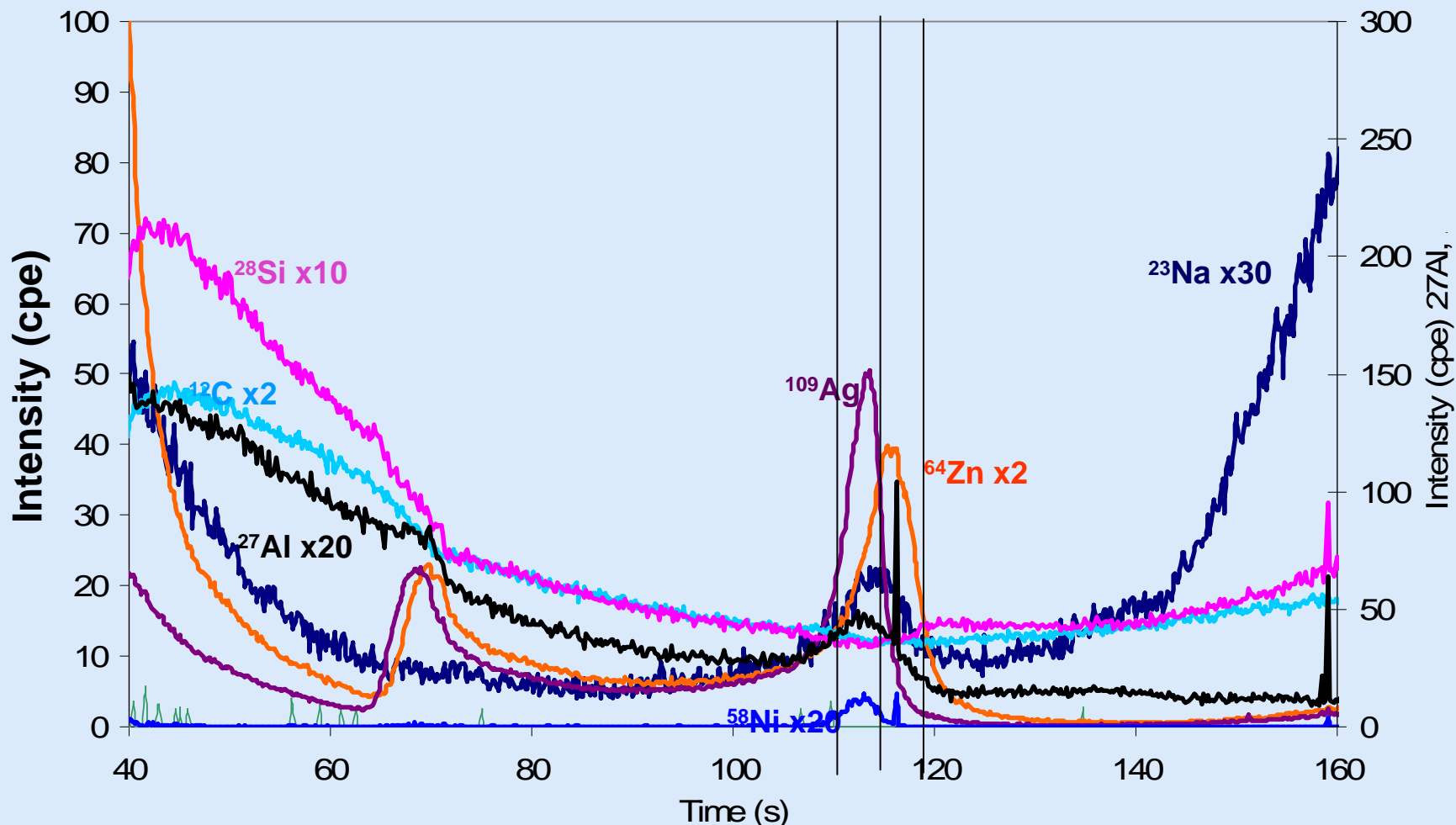
# Gepulste RF-GD-TOFMS (150 Pa, 135 W)



Doi:10.1039/b804169p

# Gepulste RF-GD-TOFMS (150 Pa, 135 W)

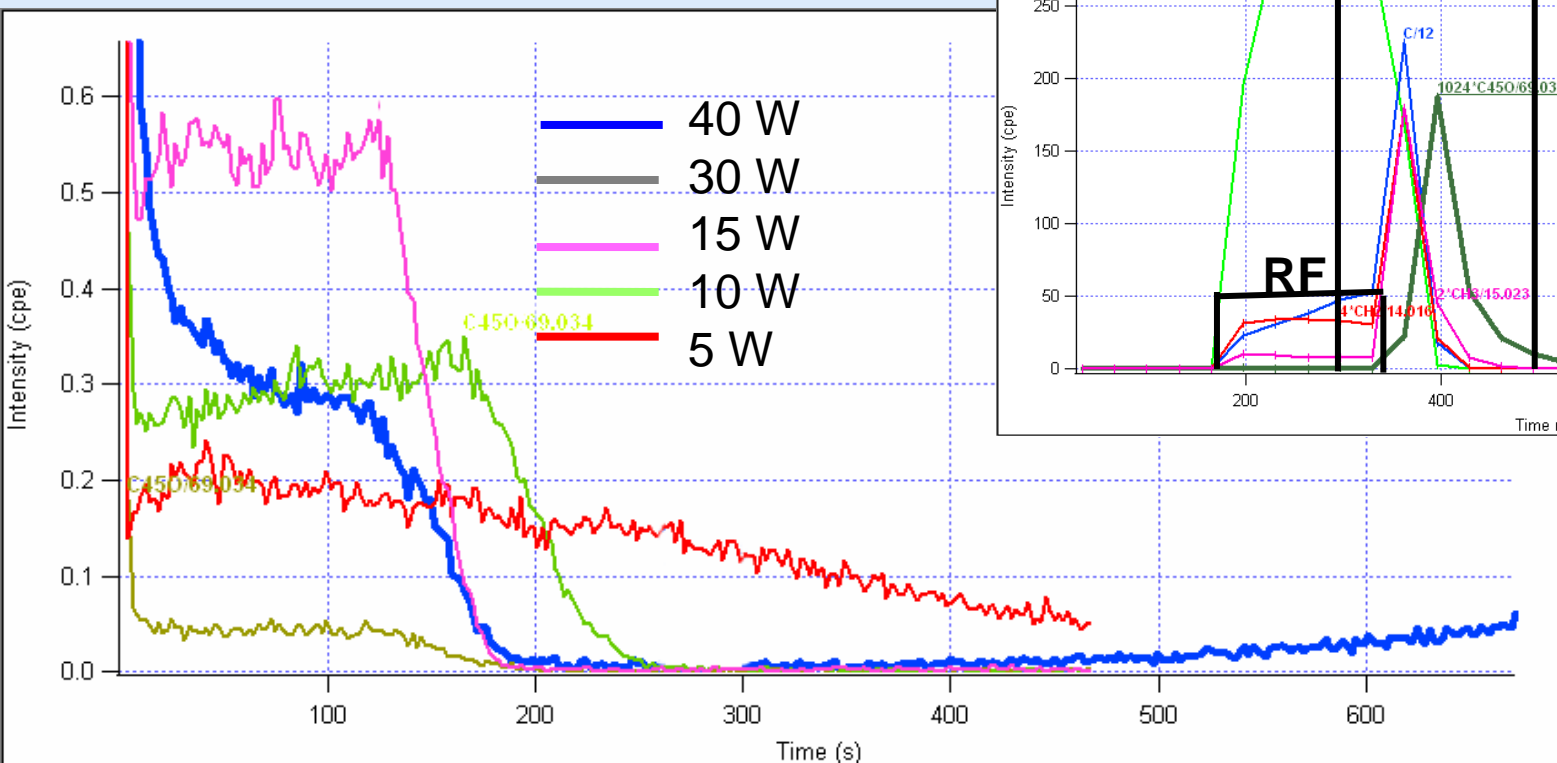
2 Schichten, je ~10nm



A.C. Muñiz, J. Pisonero, L. Lobo, C. Gonzalez, N. Bordel, R. Pereiro,  
A. Tempèz, P. Chapon, N. Tuccitto, A. Licciardello, A. Sanz-Medel,  
J.Anal.At.Spectrom., 2008 (9), 1239-1246, Doi:10.1039/b804169p

**C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sup>+</sup> Fragment (m/z = 69 Th)**

**Puls 250 μs, duty cycle 12%**



**15 W optimale Leistung bei 200 Pa**

## **Vorteile der gepulsten (modulierten) Entladung**

- höhere Leistung im Puls: - stärkere Ionisation / Anregung
- niedrigere mittlere Leistung:
  - weniger thermische Effekte → Analyse von Polymeren, Gläsern...
  - niedrigere Abtragsrate → Tiefenauflösung
- unterschiedliche Zeitdomänen (pre-peak, plateau and after-glow):
  - zeitabhängige Analyse

## **Vorteile der (GD TOF) Massenspektrometrie**

- Einfache Spektren, niedriger Untergrund
- Hohe Empfindlichkeit
- Atomare und molekulare Information
- Detektion von Isotopen

Thun September 2007 EMDPA Jahrestreffen



## Dank an

-Rolf Brandt, Peter  
Lampen, Norman Ahlmann

-EMDPA Partner

-EU 6th framework program  
(FP6 Contract STREP-NMP n° 032202).