

# Entwicklung GC-geeigneter miniaturisierter Kanalstrukturen mit Einsatz von Mikrotechnologien

Graf, Alexander; Al-Falahi, Falah; Hild, Olaf R.; Herrmann, Andreas

Fraunhofer-Institut für Photonische Mikrosysteme IPMS, Germany

Kontakt: [alexander.graf@ipms.fraunhofer.de](mailto:alexander.graf@ipms.fraunhofer.de)

## Einleitung

Die Entwicklung eines portablen, vor-Ort einsetzbaren und einfach zu bedienenden Analyzesystems zur Erfassung von volatilen organischen Komponenten (VOCs) in Luft, ist Gegenstand der aktuellen Entwicklungen.

Grundlegend emittieren die zu untersuchenden Proben ein spezifisches Profil aus verschiedenen Analytkomponenten. Die dabei charakteristischen Einzelsubstanzen und deren substanzspezifischen Konzentrationen erlauben es, Lebensmittel auf Reinheit, Zusätzen oder deren Alter zu prüfen [1], [2]. Gerade im Bereich der Entlarvung von Lebensmittelfälschungen, wie beispielsweise bei Olivenölen, ist dies in Hinblick auf gesundheitliche Risiken und wirtschaftlichen Schaden, immanent wichtig. In Recyclingkreisläufen wie bei Kunststoffen, müssen die Rezyklate bezüglich Eignung bewertet werden. Die Bewertung von Gerüchen oder Rückständen kann ebenfalls über die Erfassung und Analyse der emittierten volatilen organischen Komponenten (VOCs) erfolgen [3].

Konventionelle Laborsysteme sind für eine Detektion dieser Substanzen hochselektiv und können kleinste Konzentrationen im ppb-Bereich und oft sogar darunter zuverlässig nachweisen und unterscheiden. Eine Kopplung aus Gaschromatografie (GC) und Massenspektrometrie (MS) ist dafür eine etablierte Methodik und bildet ein Standardgerät in vielen Analyzelaboren [4]. Der Einsatz derartiger Analytik ist aber mit einem hohen zeitlichen und finanziellen Aufwand, Probentransfer, Probenvorbereitung und dem Bedarf an Fachpersonal zur Auswertung der gemessenen Spektren verbunden. Eine direkte Messung vor Ort benötigt hingegen geeignete Sensor- und Systemkonzepte, die es dem Laien ermöglicht, schnell und einfach eine Bewertung zu treffen.

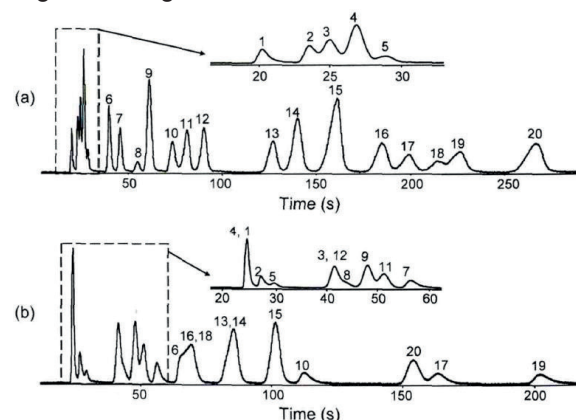
Eine Stofftrennung mittels Einsatzes einer gaschromatografischen Trennsäule sowie einer geeigneten Detektoreinheit stellt eine mögliche und vielversprechende Methodik dar, um die Auftrennung komplexer Gasgemische und die Detektion der Einzelsubstanzen zu ermöglichen. Die Umsetzung eines solchen portablen Systems bedarf miniaturisierter Komponenten, die kostengünstig und in einem geeigneten Systemaufbau zusammen mit weiteren fluidischen und elektronischen

Komponenten integriert werden müssen. Die automatisierte Datenauswertung und Interpretation der Ergebnisse ist hinsichtlich des Gesamtsystems ebenfalls von hoher Relevanz.

Im Fokus der aktuellen Entwicklungsphase steht die Umsetzung eines miniaturisierten Chips, der Kanalstrukturen als Trennsäule aufweist und perspektivisch als Teil eines Gaschromatographen genutzt werden kann. Entsprechende konzeptionelle Vorarbeiten sind [5] zu entnehmen. Im Vordergrund steht die weitere Ausarbeitung des Konzepts sowie die Darstellung der Entwicklungsergebnisse zur Herstellung der Kanalstrukturen mit geeignetem Kanalquerschnitt.

## Komponenten und Funktionsweise eines Gaschromatographen

Ein Gaschromatograph trennt ein Gasgemisch nach der stoffspezifischen Retentionszeit auf und wird zeitlich im Detektor erfasst. Im erhaltenen Chromatogramm können einzelne Peaks den jeweiligen Substanzen über die Retentionszeit zugeordnet werden. Ein typisches Chromatogramm zeigt Abb. 1.



**Abb. 1:** Exemplarisches Chromatogramm zeigt die einzelnen Komponenten einer Probe eines 20-Komponentengemischs mit dem Einfluss der stationären Phase innerhalb der GC-Säule mit (a) unpolarer und (b) mittelpolarer stationäre Phase. Das Chromatogramm wurde unter isothermen Bedingungen aufgenommen. Auswahl an Substanzen: 1: Methanol, 2: Ethanol, 3: Aceton, 4: Pentan, 5: Dichlormethan. (Abbildung entnommen aus [6].)

Die wesentlichen Komponenten eines Chromatographen bestehen dabei aus: Injektionseinheit, Trennsäule, Detektoreinheit, Temperaturregelung und zugehöriger Elektronik.

Die Injektionseinheit vermischt das zu untersuchende Probengas mit dem Trägergas und stellt damit die mobile Phase bereit. Diese wird im Anschluss für eine definierte Zeit auf die GC-Trennsäule gegeben.

Die Trennsäule ist mit einer stationären Phase belegt und hat eine definierte Länge. Es kommen typischerweise Kapillarsäulen mit runden Querschnitten zum Einsatz. Auf deren Innenseite befindet sich die stationäre Phase, die mit den Analyten in unterschiedlicher Weise wechselwirkt. Dies führt dazu, dass sich die Durchgangszeit zwischen den Analyten unterscheidet. Es gibt eine Vielzahl kommerziell genutzter stationärer Phasen, aus denen eine geeignete Variante in Abhängigkeit des aufzutrennenden Analytgemischs ausgewählt werden muss. Abb. 1 zeigt den Einfluss einer mittel und einer unpolaren stationären Phase auf das Chromatogramm am Beispiel eines 20-Komponentengemischs.

Die GC-Trennsäule kann in Abhängigkeit des aufzutrennenden Gasgemischs isotherm oder unter definierten Temperaturprofilen betrieben werden. Für beide Fälle ist eine Temperaturregelung der mit der stationären Phase belegten GC-Trennsäulen erforderlich.

Die Erfassung der eluierten Substanzen am Ausgang der Trennsäule erfolgt zeitaufgelöst am Detektor. Dieser muss die nachzuweisenden Substanzen erfassen und auch sensitiv genug sein, um die zu erwartenden Konzentrationen nachzuweisen. Kopplungen einer GC-Trennsäule mit optischer Spektroskopie, Wärmeleitfähigkeitsdetektoren oder Metalloxid-Sensoren sind typische Beispiele, die ganz unterschiedliche Einsätze und Anwendungen fokussieren.

Zur Steuerung der Injektionseinheit, die Regelung der Temperatur, sowie dem Auslesen des Detektors erfolgt in der Elektronik. Die automatisierte Datenaufnahme sowie die integrierte Datenauswertung ist ebenfalls Bestandteil des angestrebten Gesamtsystems und stellt über das Benutzerinterface die Schnittstelle zum Anwender dar.

## Miniaturisierte GC-Säulen

Die Entwicklung und Umsetzung miniaturisierter Säulen startete bereits in den 1980iger Jahren [7]. Seitdem existiert eine ganze Reihe von Entwicklungen, wie z.B. [6], [8], [9], die dieses Ziel verfolgen. Ein exemplarisches Beispiel einer Mikrosäule zeigt Abb. 2. Die zugrundeliegende Motivation ist die Anwendung von



**Abb. 2:** chip-basierte GC-Trennsäule mit rechteckigem Kanalquerschnitt für den Einsatz innerhalb eines Gaschromatographen (Abbildung entnommen aus [6])

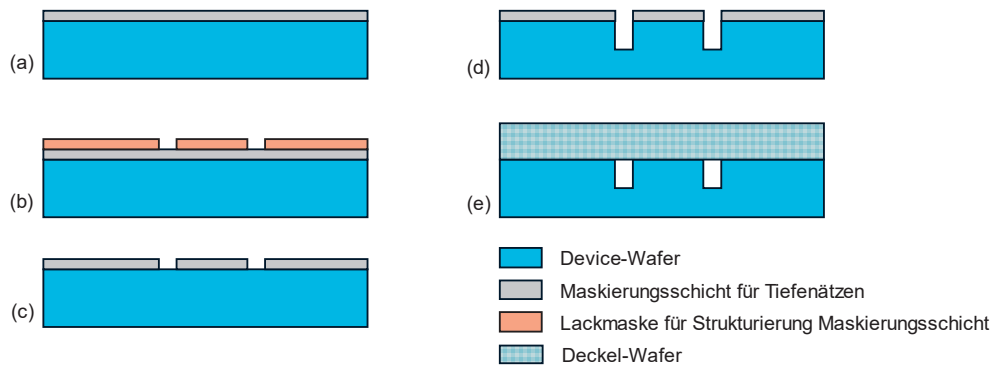
Mikrotechnologien, um kostengünstig kleinere und handgehaltene GC-Systeme zu ermöglichen.

Eine Gegenüberstellung von Umsetzungen mit dem Fokus auf miniaturisierte und mittels Mikrotechnologien erzeugte Trennsäulen ist in [5] zusammengefasst. Als Nachteile aus dem Stand der Technik zu MEMS-basierten Trennsäulen werden in [5] folgende Punkte abgeleitet:

- Die bisher umgesetzten Kanalstrukturen mit rechteckigem Kanalquerschnitt erschweren die Abscheidung einer homogenen und bezüglich der Filmdicke definierten stationären Phase. Im Kontext von Diffusionsvorgängen bei der Interaktion von stationärer und mobiler Phase, führen schwankende Filmdicken zu einer Peakaufweitung in den Chromatogrammen und damit zu einer reduzierten Trennleistung.
- Die Umsetzung kleiner Krümmungsradien oder plötzlicher Richtungswechsel innerhalb der Kanalstruktur erschwert ebenfalls eine definierte Abscheidung der stationären Phase und reduzieren die Trennleistung.
- Das Interface zwischen Kanalstruktur und Gaskanal wird mittels manuellen Einbringen einer unbelegten Kapillare oder Nutzung von thermisch bedingt stabilen Materialien realisiert, so dass eine zuverlässige und automatisierte Systemintegration nicht möglich ist.

In [10] werden neben den miniaturisierten Trennsäulen auch weitere Systemkomponenten zusammengefasst. Im Ergebnis werden mehrere wesentliche Punkte abgeleitet, die einer breiten kommerziellen Nutzung von Systemen mit miniaturisierten Trennsäulen im Weg stehen:

- Hohe Kosten zur Herstellung miniaturisierter Systemkomponenten und Trennsäulen verhindern nach [10] derzeit eine breite Nutzung und sogar bereits eine Evaluierung dieser neuen Systeme. In Anbetracht einer



**Abb. 3:** Prinzipieller Prozessablauf zur Herstellung von Trennsäulen mittels Mikrotechnologien. (a) Ausgangswafer mit Maskierungsschicht, (b) Aufbringen und fotolithografische Strukturierung von Fotolack, (c) Strukturierung Maskierungsschicht für Tiefenätzung, (d) Herstellung der Kanalstrukturen über Silizium-Tiefenätzung, (e) Aufbringen eines Deckelwafers mittels Waferbondverfahren.

breiteren Kommerzialisierung müssen die Kosten über den Ausbau der Massenfertigung gesenkt werden. Vorgeschlagen wird die Integration mehrerer funktionaler Komponenten eines GC-Systems auf einem Chip.

- Es existieren nur im sehr begrenzten Umfang Lösungen für die Miniaturisierung weiterer erforderlicher funktionaler Komponenten wie Gaspumpen oder Ventile.
- Fehlende Aussagen zur Zuverlässigkeit von miniaturisierten GC-Systemen, da für die relevanten Systeme nur Einzelmessungen vorliegen, die zudem unter Laborbedingungen erhalten wurden. Gerade für raue Umgebungsbedingungen bezüglich Feuchtigkeit und Temperatur sind diese noch zu bestimmen [10].
- Bei typischen Anwendungen müssen Hunderte volatile organische Komponenten (VOCs) erfasst werden. Die begrenzten Selektivitäten zur Auftrennung derart komplexer Gasgemische wird in [10] als limitierender Faktor gesehen. Die Integration von Sensor-Arrays als Detektor sowie spezifischer Entwicklungen von stationären Phasen werden als vielversprechende Möglichkeiten gesehen.

### Konzept zur Erzeugung GC-Optimierte Kanalquerschnitte mittels Mikrotechnologien

Die Umsetzung von Trennsäulen mittels Nutzung von Mikrotechnologien ermöglicht eine reproduzierbare Herstellung hochgenauer Kanalstrukturen im Mikrometerbereich. Dafür werden neben stabilen Prozessen und Herstellungsabläufen auch ein geeignetes Chip- und Waferdesign benötigt. Dies sichert die spätere Herstellung in großen Stückzahlen sicher, so dass der Entwicklungsaufwand und die Kosten beim

Einsatz von Mikrotechnologien gerechtfertigt sind. Grundlage dafür ist ein aussichtsreiches Konzept, das in den folgenden Entwicklungsschritten weiter ausgebaut und gefestigt wird.

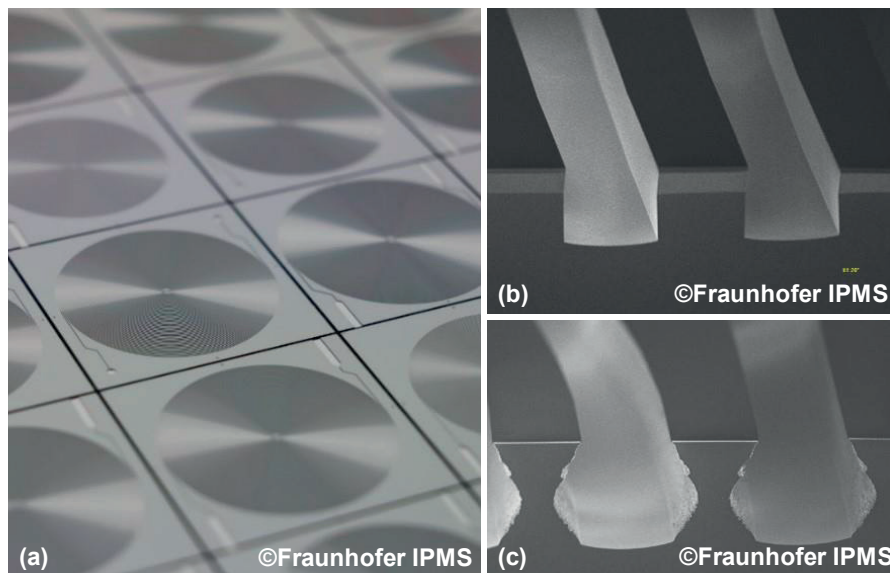
Grundlage zur Realisierung der Kanalstrukturen stellt der Tiefenätzprozess dar. Dafür wird gemäß Abb. 3 in den ersten Schritten auf einem Siliziumwafer das Material für die spätere Ätzmaske mit definierter Dicke abgeschieden. Die Strukturierung erfolgt mittels Fotolithografie. Dazu wird ein Fotolack abgeschieden und belichtet. Durch Ätzen werden an den nicht mit Lack bedeckten Stellen Material entfernt, und die Ätzmaske entsteht.

Für die folgende Realisierung der Kanalstrukturen kommt das reaktive Iononenätzen (DRIE) auf Grundlage des Bosch-Prozesses zum Einsatz. Dieser ermöglicht die Ätzung von Trenchstrukturen mit großen Aspektverhältnissen, bezogen auf dem Verhältnis von Ätztiefe zu Ätzbreite. Während des Ätzvorgangs wechseln sich beim DRIE-Prozess gemäß [10] folgende Prozesse ab:

1. Isotropes Ätzen von Silizium mittels SF<sub>6</sub>
2. Passivierung der Seitenwände mittels C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>

Die dadurch entstehenden Trenchstrukturen zeigen an den Kanten die typischen Scallop-Strukturen, die je nach Prozess mehr oder weniger stark ausgeprägt sein können und die Qualität der Seitenwände bezüglich Ebenheit beeinflussen. Weitere Bewertungskriterien stellen Schwankungen der Kanalbreite in Abhängigkeit von der Tiefe sowie die Flankenwinkel der erzeugten Wandstrukturen gegenüber der Waferoberfläche dar.

Im weiteren Prozessverlauf werden mittels eines Waferbondverfahrens die Kanalstrukturen mit einem Deckelwafer abgeschlossen. Geeignet erscheinen dafür Siliziumdirektbondverfahren, die sich bezüglich Dichtigkeit und Rückwirkungsfreiheit als sehr geeignet erweisen.



**Abb. 4:** Ergebnisse der ersten Tiefenätzversuche: (a) vereinzelte Chips mit den erzeugten Kanalstrukturen, Kanalstrukturen am Querbruch mit (b) rechteckigem und (c) annähernd runden Querschnittsprofil.

### Ergebnisse

Es wurde ein Design realisiert, das sich an dem abgeleiteten Konzept aus [5] orientiert. Dieses sieht folgende Parameter der zu erzeugenden Kanalstruktur vor:

- Kanalbreite: (50 ... 300)  $\mu\text{m}$
- Kanalhöhe: (50 ... 300)  $\mu\text{m}$
- Kanallänge: (1 ... 3) m

Dies wurde gemäß den abgeleiteten Randbedingungen umgesetzt und dient als Grundlage für die Einstellung des Tiefenätzprozesses.

Der Prozess zur Realisierung der Kanalstrukturen wurde in Versuchen angepasst und Trenche mit rechteckigem Kanalquerschnitt und den geforderten Parametern des Trennkanals erzeugt. Durch Prozessvariationen und -optimierungen konnte das Auftreten von Scallops reduziert sowie exakt parallel verlaufende und zur Waferoberfläche senkrecht verlaufende Seitenwände erzeugt werden. Abb. 4 (a) zeigt das Ergebnis als Aufnahme von vereinzelt Chips. Die Untersuchung mittels hochauflösender Rasterelektronenmikroskopie (REM) zeigt in Abb. 4 (b) rechteckige Kanalquerschnitte. Die Wandstrukturen zeigen sich bezüglich des Auftretens von Scallops als unauffällig.

Darüber hinaus wurde der Tiefenätzprozess derart angepasst, um die Möglichkeiten zur Erzeugung runder Kanalquerschnittsgeometrien anzutesten. Die Ergebnisse der ersten Versuche zur Erzeugung verrundeter Kanalquerschnitte zeigt Abb. 4 (c) und wird als sehr vielversprechend gewertet, um weitere Optimierungen hinsichtlich des Kanalquerschnitts vornehmen zu können.

### Zusammenfassung und Ausblick

Aus der Literatur wurde der Stand zur Realisierung von Trennsäulen basierend auf der Nutzung von Mikrotechnologien vorgestellt und aktuelle Herausforderungen bei der Entwicklung zusammengefasst. Die aktuellen Ergebnisse fokussieren sich auf die Entwicklung eines Herstellungsablaufs zur Realisierung der Trennsäulen, der mittels Mikrotechnologien umgesetzt werden kann. Ein Ablauf wurde dafür abgeleitet, ein kompatibles Design erstellt und der Tiefenätzprozess adaptiert. Die Ergebnisse zeigen Kanalstrukturen mit homogenen Kanalbreiten und rechteckigem Kanalquerschnitt. Dies wird als Grundlage gesehen, um in folgenden Entwicklungsschritten weitere Optimierungen hinsichtlich der Erzeugung runder Kanalgeometrien zu ermöglichen.

Des Weiteren kann auf Basis der vorliegenden Ergebnisse der im technologischen Herstellungsablauf folgende Waferbondprozess entwickelt werden. Durch Chipvereinzlung werden erste Sample-Chips erwartet, an denen die noch zu entwickelnde stationäre Phase abgeschlossen und erste Tests mittels anwendungsrelevanter Gase erfolgen können. Die Ergebnisse der aktuellen Entwicklung sehen aussichtsreiche Chancen, die aktuellen Hürden bei der Entwicklung von miniaturisierten Trennsäulen für die GC-Anwendung zu überwinden.

## Literatur

- [1] M. Bücking, A. Hengse, H. Grüger, H. Schulte, Chapter: Smart Systems for Food Quality and Safety. In: Nanotechnology in Agriculture and Food Science, Wiley 2017, pp. 257 – 274
- [2] A. Stephan, M. Bücking, H. Steinhart; Novel analytical tools for food flavours, Food Research International, Vol. 33, 2000, pp. 199-209
- [3] Strangl M., Fell T., Schlummer M., Maeurer A., Buettner A., Characterization of odorous contaminants in post-consumer plastic packaging waste using multi-dimensional gas chromatographic separation coupled with olfactometric resolution. J. Sep. Sci. 2017, 40, (7), 1500-1507, DOI:10.1002/jssc.201601077
- [4] A. Chauhan, M.K. Goyal, P. Chauhan; GC-MS Technique and its Analytical Applications in Science and Technology; Journal of Analytical & Bioanalytical Techniques; Vol. 5, 2014.
- [5] A. Graf, O. R. Hild, G. Zeh, T. Sauerwald, M. Bücking: Concept for a MEMS-based GC Chip as a Part of an Easy-to-Use Handheld System. In: Proceedings: MikroSystemTechnik Kongress 2023, MikroSystemTechnik Kongress, Dresden 2023
- [6] Gordon Lambertus et al.; Design, Fabrication, and Evaluation of Microfabricated Columns for Gas Chromatography; Analytical Chemistry; vol. 76, 2004
- [7] Stephen C. Terry, John H. Jerman, James B. Angell; A Gas Chromatographic Air Analyzer Fabricated on a Silicon Wafer; IEEE Transactions on Electron Devices, Vol. Ed26, 1979
- [8] Rocky R. Reston, Edward S. Kolesar, J; Silicon-Micromachined Gas Chromatography System Used to Separate and Detect Ammonia and Nitrogen Dioxide- Part I: Design, Fabrication, and Integration of the Gas Chromatography System; Journal of Microelectromechanical Systems; vol. 3, 1994
- [9] H. Noh, P. J. Hesketh, G.C. Frye-Mason; Parylene Gas Chromatographic Column for Rapid Thermal Cycling; Journal of Microelectromechanical Systems; vol. 11; pp. 718-725, 2002
- [10] Y. Lee, H. Son, J. Lee, Si-Hyung Lim. Review on micro-gas chromatography system for analysis of multiple low-concentration volatile organic compounds: preconcentration, separation, detection, integration, and challenges. In: Micro and Nano Systems Letters volume 12, Article number: 11 (2024). doi: 10.1186/s40486-024-00203-3
- [11] Huff M. Recent Advances in Reactive Ion Etching and Applications of High-Aspect-Ratio Microfabrication. Micromachines (Basel). 2021 Aug 20;12(8):991. doi: 10.3390/mi12080991