
Bestimmung der spezifischen VOC-Emissionsrate von Materialoberflächen

Vortragssession: Normung und Richtlinien

Reinraum-Lounge, 15. Februar 2011, Karlsruhe



Dipl.-Biol. (technisch orientiert)
Markus Keller
Fraunhofer IPA Stuttgart, Reinst- und
Mikroproduktion

Messverfahren zur Bestimmung der spezifischen Emissionsrate von Materialoberflächen und deren Klassifizierung nach VDI 2083 Blatt 17 (draft)

Struktur der Präsentation:

- Motivation; Ausgangssituation
- Struktur der VDI 2083-17 (draft)
- Probenvorbereitung und -Lagerung
- VOC-Emissionsmessungen
- Oberflächenspezifische Emissionsrate
- Materialklassifizierung in ISO-AMC(m)-Klassen
- Umrechnungsmodell auf reale Produktionsumgebungen
- CSM-Allianz und TESTED DEVICE: Datenbanken Reinraum-qualifizierter Werkstoffe und Betriebsmittel

Motivation, Ausgangssituation

■ Was sind AMC?

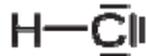
■ Definition aus ISO 14644-8 („Klassifikation luftgetragener molekularer Kontamination“):

Airborne molecular contamination (AMC):

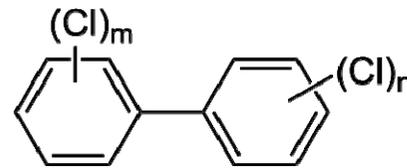
„Vorhandensein solcher molekularer (chemischer, nichtpartikulärer) Substanzen in der Gas- oder Dampfphase innerhalb der Atmosphäre eines Reinraums oder Reinraumbereichs, die eine schädliche Wirkung auf das Produkt, den Prozess oder die Ausrüstung haben können“

Beispiele für AMC:

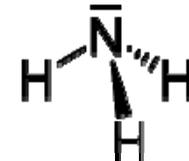
- Säuren (ac)
- Basen (ba)
- Biotoxin (bt)
- Kondensierbare Kontaminante (cc)
- Ätzender Wasserstoff (ac)
- Ätzende Kontaminante (cr)
- **Organische Kontaminanten, VOCs (or)**
- Dotierstoffe (dp)
- ...



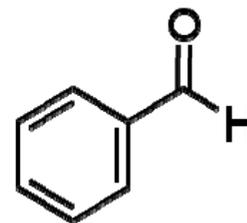
Ätzender Wasserstoff (ac)



Polychlorierte Biphenyle (bt)



Ammoniak (ba)



Benzaldehyd (or)



(Gail, 2002)

■ VOC sind Bestandteil von AMC!

Motivation, Ausgangssituation

- Für bestimmte Prozesse ist eine entsprechende AMC-kontrollierte Umgebung notwendig
→ Reinraumtechnik: ISO 14644- und VDI 2083-Reihe

ISO-AMC-Klassifizierung von Reinräumen (ISO 14644-8)

- Vorhandene AMC-Konzentrationen in einem (Rein)raum können durch Messung bestimmt werden.
- ISO-AMC-Klassifizierung auf Grundlage der gemessenen Konzentration [g/m³]
- Beispiel-Angabe: ISO-AMC (or) = -5,5

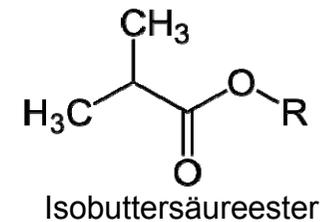
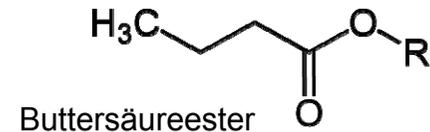
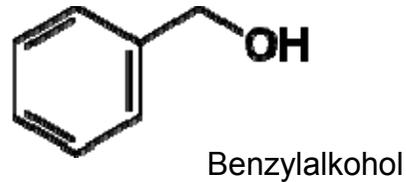
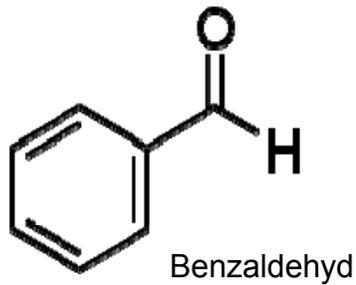


ISO-AMC Klasse	Konzentration in g/m ³
0	10 ⁰
-1	10 ⁻¹
-2	10 ⁻²
-3	10 ⁻³
-4	10 ⁻⁴
-5	10 ⁻⁵
-6	10 ⁻⁶
-7	10 ⁻⁷
-8	10 ⁻⁸
-9	10 ⁻⁹
-10	10 ⁻¹⁰
-11	10 ⁻¹¹
-12	10 ⁻¹²

ISO-AMC-Klassen nach ISO 14644-8

Motivation, Ausgangssituation

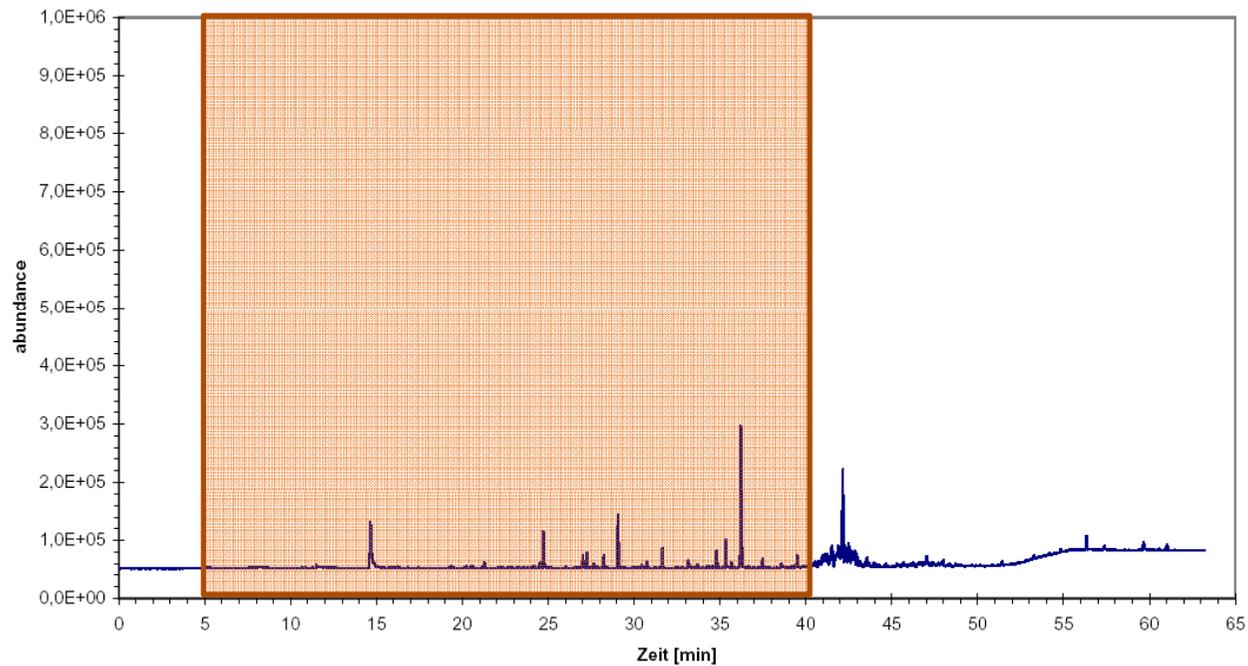
- Was sind VOC?
- VOC: Volatile Organic Compounds – flüchtige organische Verbindungen. Beispiele:



- Warum können bestimmte VOCs problematisch sein?
- Giftig (Dioxine, PCBs,...)
- Prozessschädigend (Halbleiter: Fogging auf Linsen,...Elektronik: Kontaktausfall,...)
- Produktschädigend (Halbleiter: falsches Doping,...Life-Science: Übertritt ins Produkt,...)

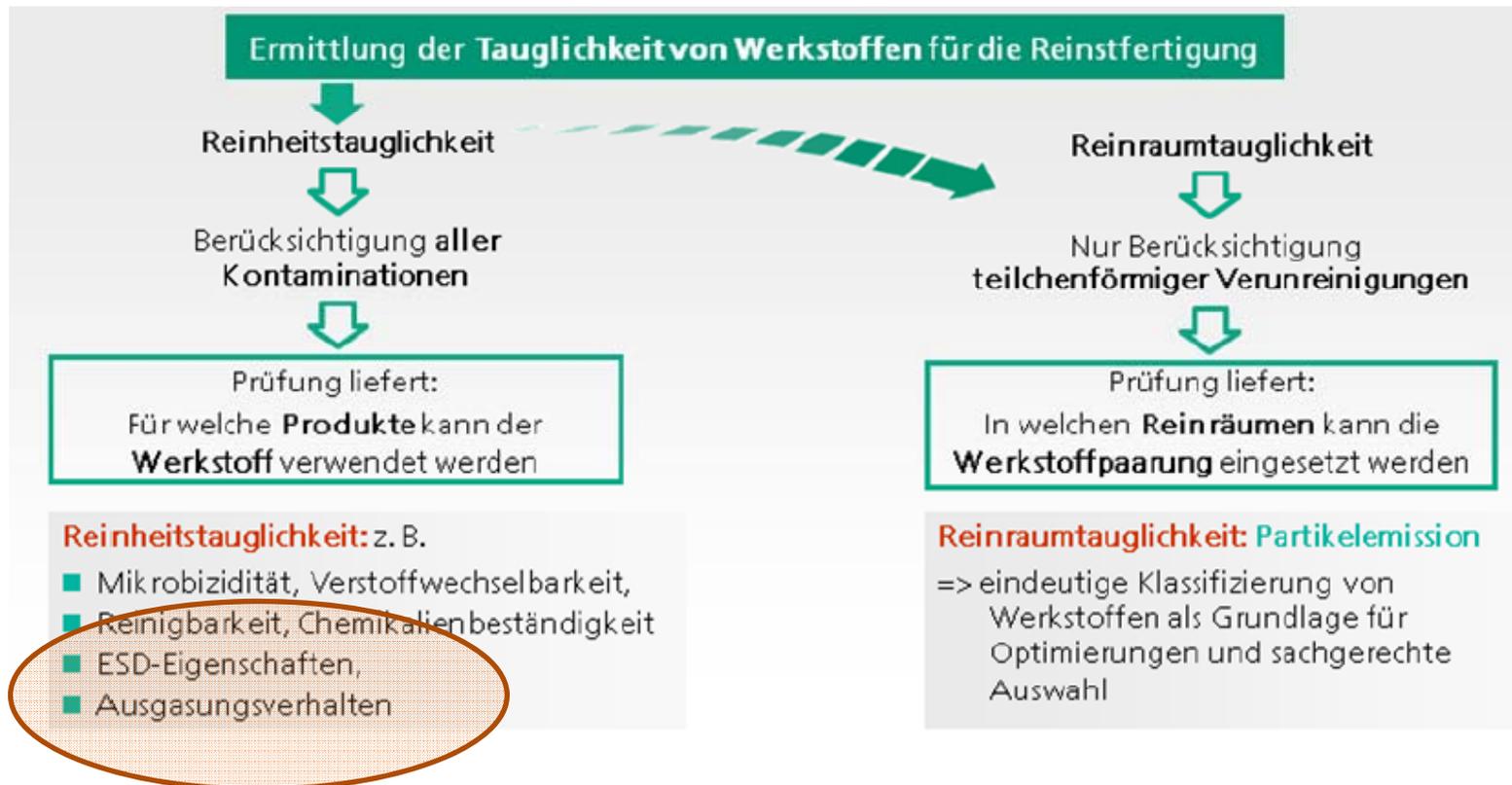
Motivation, Ausgangssituation

- Was sind TVOC?
- **TVOC:** Summe aller flüchtiger organischer (CH)-Verbindungen im Retentionsbereich zwischen 6 (n-Hexan) bis 16 (n-Hexadecan) C-Atomen (Definition u.a. ISO 16000-6).
- Bei gaschromatischer Analyse nach VDA 278:
 - n-Hexan: RT = 5,95 min
 - n-Hexadecan: RT = 40.00 min



Motivation, Ausgangssituation

- Problem: Es gibt keine allgemeingültige **Klassifizierung von Materialien**
- Motivation: VDI 2083-17 (draft): Reinraum- und Reinheitstauglichkeit von Werkstoffen – Teilaspekt Ausgasung



Motivation, Ausgangssituation

Folgende allgemeingültige Aussagen können getroffen werden:

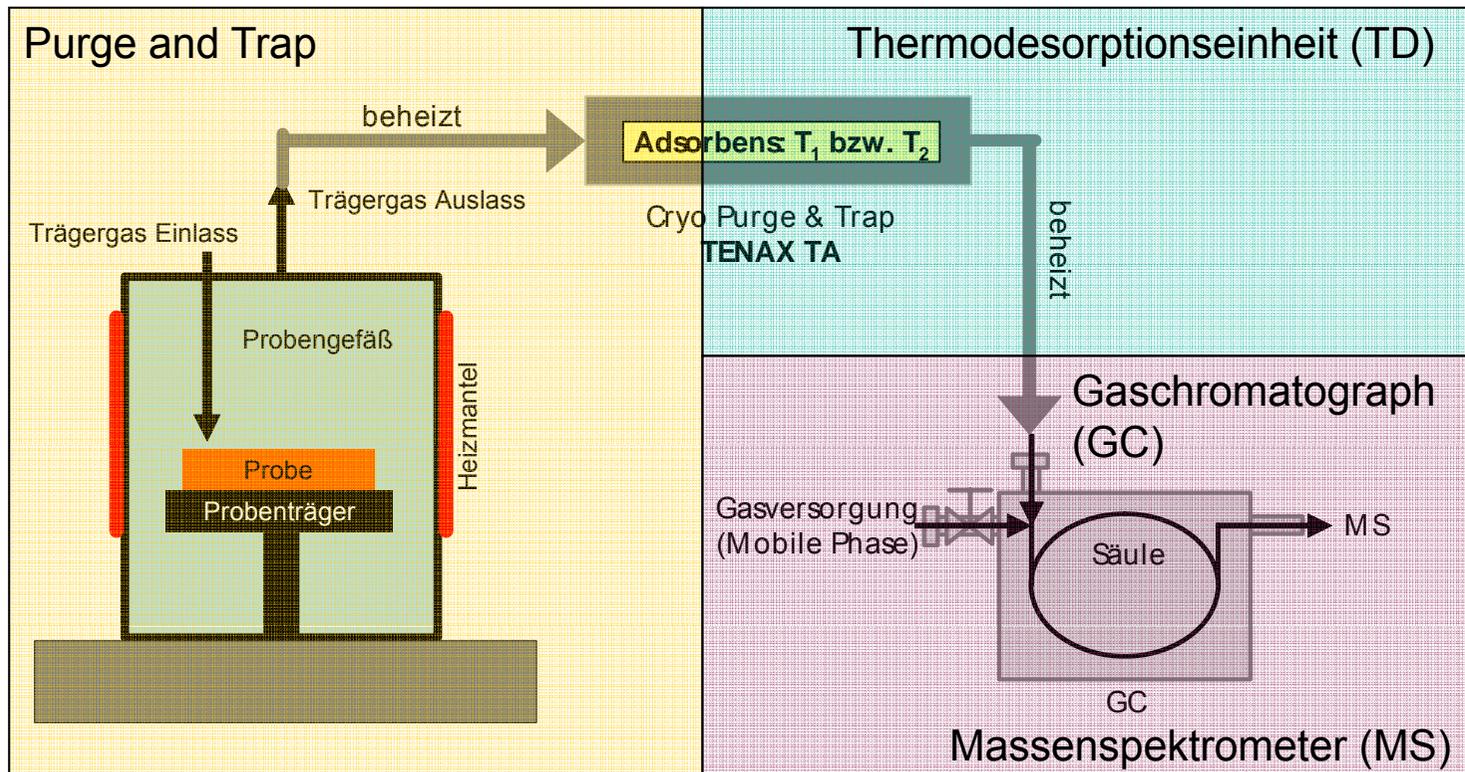
- Die Ausgasung findet an **Materialoberflächen** statt.
- Es herrschen **kontrollierte Umgebungsbedingungen** (z.B. Temperatur = 23 °C und rel. Feuchte = 45 %)
- Durch Kenntnis der **spezifischen Emissionsrate SER** [g/m²s] kann eine Aussage über die Emissionseigenschaften des Materials gegeben werden
- Die SER ist abhängig vom **Alter des Materials**
- Durch Kenntnis der SER, des Alters und der anteiligen Oberfläche des Materials im Reinraum kann dessen **theoretische ISO-AMC(or)-Klasse** berechnet werden
- Um eine **qualitative Aussage über das Vorhandensein kritischer Kontaminaten** (Halbleiter: Phthalate, Siloxane, Amine, Orhanophosphate) machen zu können, wird die Materialprobe **bei 90 °C** vermessen

- Diese Aussagen sind Grundlage der VDI 2083-17 (draft) bei der Bewertung des Ausgasungsverhaltens von Materialproben.

Grundlagen Messtechnik VOC durch TD-GC/MS

- Purge and Trap TD-GC/MS: Thermodesorption mit gekoppelter Gaschromatographie und Massenspektrometer; vorgeschaltete Probekammer und Adsorberröhrchen: **Emissionskammermessungen**

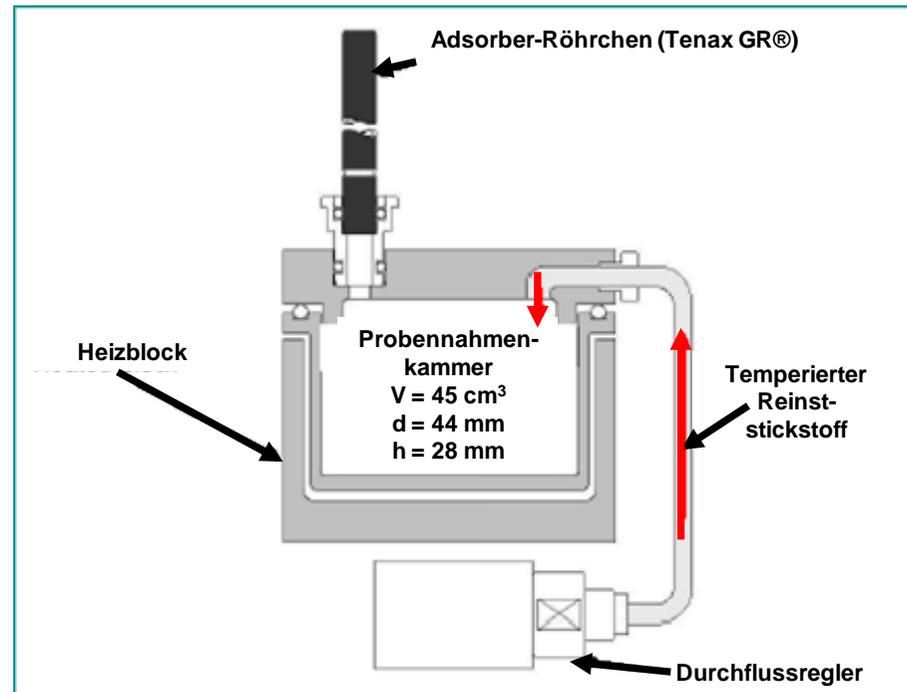
Purge and Trap GC/MS



Grundlagen Messtechnik VOC durch TD-GC/MS

Technische Umsetzung der Kammermessungen: Anforderungen

- Keine Temperatursenken
- Keine Toträume
- einfache Reinigung der Kammer
- Sehr gute Wiederfindung
- kleines Kammervolumen ermöglicht hohen Gaswechsel

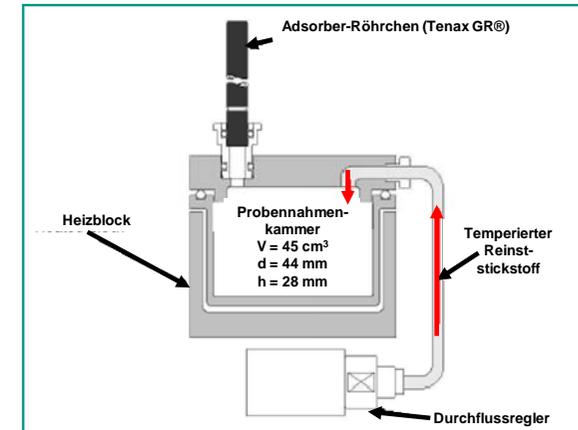


Quelle: MARKES International

Grundlagen Messtechnik VOC durch TD-GC/MS

Technische Umsetzung der Kammermessungen: Lösung

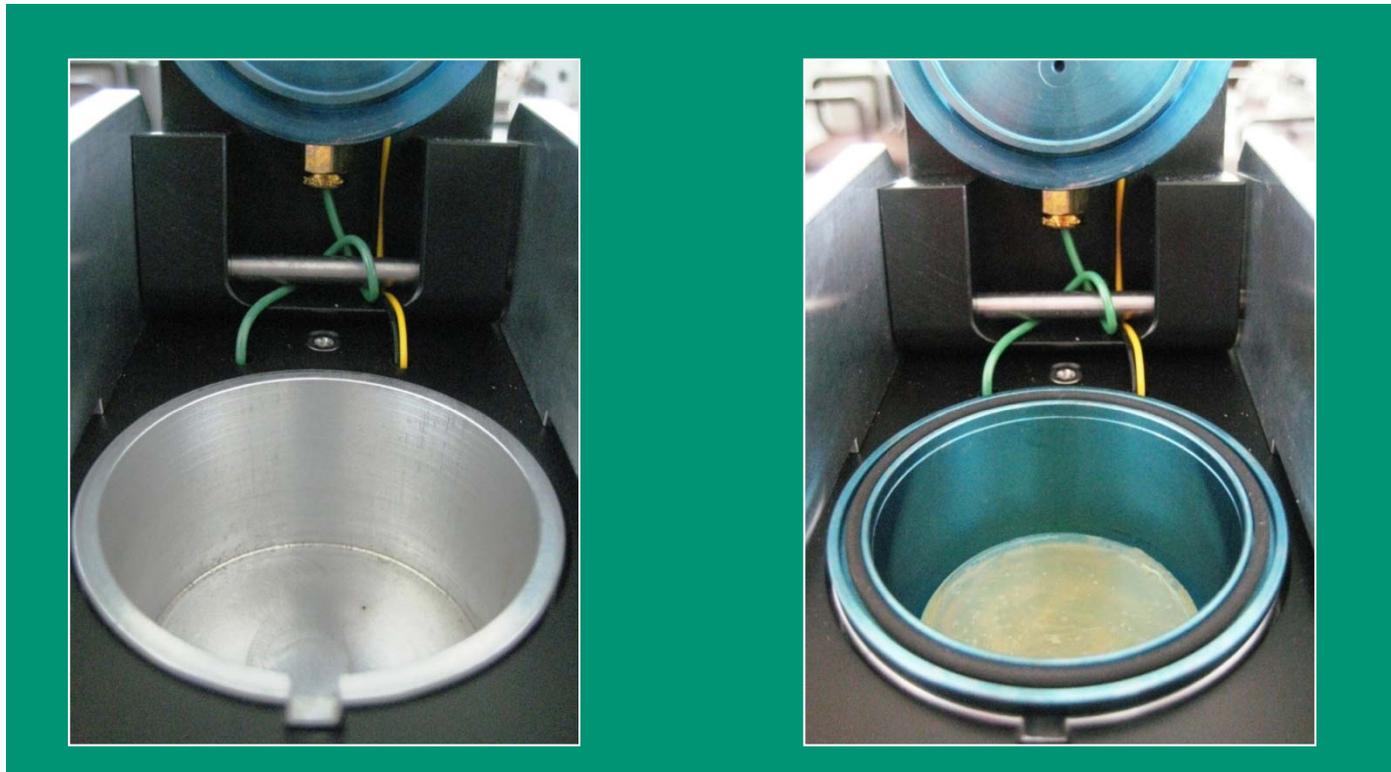
- Keine Temperatursenken: Komplette Kammer beheizt
- einfache Reinigung: Kammer separat reinigbar
- kleineres Kammervolumen: leer $V = 45 \text{ cm}^3$
- Lösung μ CTE Mikrokommer von MARKES International



Grundlagen Messtechnik VOC durch TD-GC/MS

Technische Umsetzung der Kammermessungen: Lösung

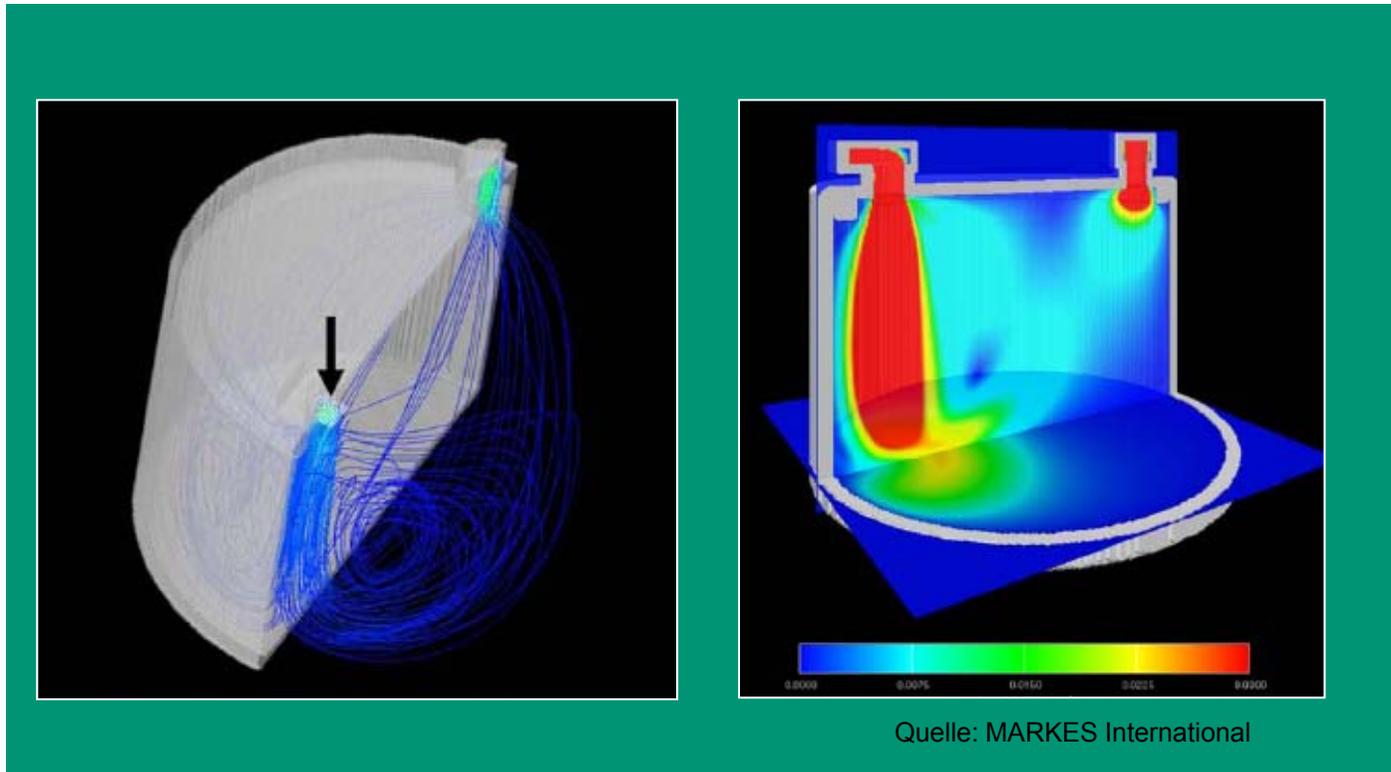
einfache Reinigung: Kammer separat reinigbar



Grundlagen Messtechnik VOC durch TD-GC/MS

Technische Umsetzung der Kammermessungen: Lösung

Keine Toträume: strömungsoptimiertes Design



Probenvorbereitung und -Lagerung

Technische Umsetzung der Probenvorbereitung:

- Keine offenen Schnittkanten: optimierter Auflagerring oder standardisierte Glas-Petrischale
- Reaktive Proben (Epoxy-Systeme, Dichtstoffe, Lacke, ...) werden nach Applikation 30 Tage bei 23 °C und 45 % rel. Feuchte und in Minienviroment mit VOC-filtrierter Zuluft gelagert.
- Ergebnis: Sehr gute reproduzierbare Messreihen



Probenvorbereitung und -Lagerung

Präparation der Proben

Verwendeter Probenhalter (soweit möglich):

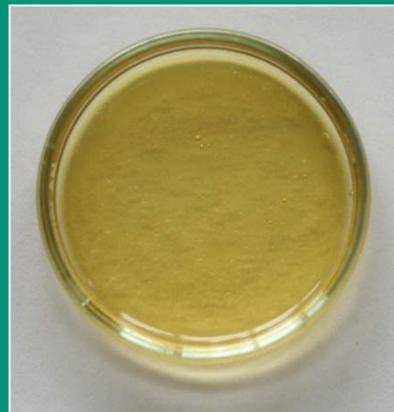
- Schale aus Borsilikatglas (inert)
- Vorreinigung durch Isopropanol und Ausbacken bei 250 °C über mehrere Stunden
- Durchmesser: $d = 35,7 \text{ mm}$
- Höhe: $h = 7 \text{ mm}$
- Oberfläche: $A = 10 \text{ cm}^2$
- Max. Volumen: $V = 7 \text{ cm}^3$
- Bei Flüssigkeiten werden 4 ml in das Schälchen dosiert.
- Meterware wird mit einem Auflagering in die Kammer gelegt



Meterware



Epoxyd-Harz



Schmieröle



Schmierfett

Messparameter Kammermessung

Messparameter: CSM-Standard Phase 4

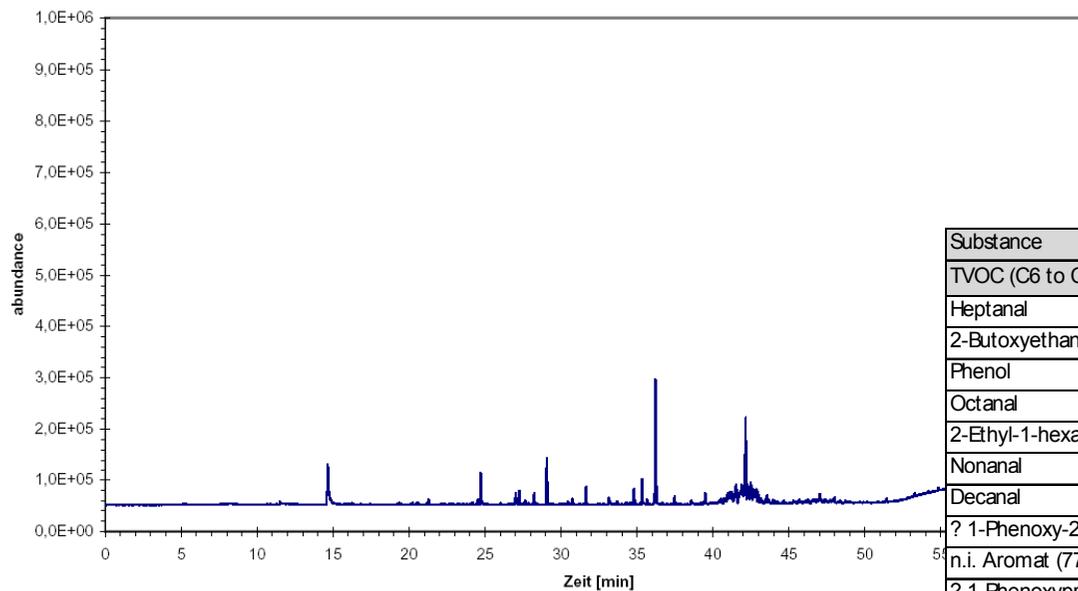
Mit diesem Parametersatz können Messungen an verschiedensten Proben vorgenommen werden.

Parameter	23 °C	90 °C
Zeit	60 min	1 min
Spülgasfluss (fix)	100 ml/min	
Oberfläche (fix)	10 cm ²	
Volumen der Messkammer (fix)	45 cm ³	
Start der Messung nach Einbringen der Probe in die Kammer	15 min	
Alter reaktiver Proben zum Zeitpunkt der Messung	30 Tage	

Die Sorptionsröhrchen werden in Anlehnung an VDA 278 per TD-GC/MS analysiert. Die 90 °C-Messung wird nicht zur Klassifizierung herangezogen.

Messergebnis der TD-GC/MS Messung

Beispiel: repräsentativer Werkstoff bei 23 °C



Substance	CAS-No.	RT	Value
TVOC (C6 to C 16)		[min]	Mass [ng]
Heptanal	111-71-7	24,54	4
2-Butoxyethanol (C6)	111-76-2	24,72	25
Phenol	108-95-2	27,24	11
Octanal	124-13-0	28,23	8
2-Ethyl-1-hexanol	104-76-7	29,07	34
Nonanal	124-19-6	31,64	12
Decanal	112-31-2	34,8	11
? 1-Phenoxy-2-propanon	621-87-4	35,21	17
n.i. Aromat (77 121 164)		35,65	4
? 1-Phenoxypropan-2-ol	770-35-4	36,21	88
? 2-Phenoxypropan-1-ol	4169-04-4	36,28	12
Tridecan	629-50-5	37,48	5
1-Undecanol (C11)	112-42-5	39,49	8
1-Dodecanol (C11)	112-53-8	42,14	67
Total			306

Durch TD-GC/MS bestimmte Masse
flüchtiger organischer Verbindungen:
(TVOC): $m_{\text{TVOC}} = 306 \text{ ng}$

Werkstoffklassifizierung nach VDI 2083-17 (draft)

Beispiel: repräsentativer Werkstoff bei 23 °C

$A_m = 0,001 \text{ m}^2$
 $t = 60 \text{ min}$
 $m_{\text{TVOC}} = 306 \text{ ng}$



$A = 0,001 \text{ m}^2$
 $t = 1 \text{ s}$
 $m_{\text{TVOC}} = 0,085 \text{ ng}$



$A = 1 \text{ m}^2$
 $t = 1 \text{ s}$
 $\text{SER}_m = 8,5 \cdot 10^{-8} \text{ g/m}^2\text{s}$



$$\text{SER}_m = \frac{m_{\text{TVOC}}}{A_m \cdot t}$$

Hierbei gilt:

SER_m = flächenspezifische Emissionsrate des Materials m bei einer Raumtemperatur von 22 +/- 1 °C in g/(m²•s)

m_{TVOC} = Masse der Gesamtausgasung des Werkstoffs m in g

A_m = Fläche des Werkstoffs m in m²

t = Dauer der Probennahme in s

Werkstoffklassifizierung nach VDI 2083-17 (draft)

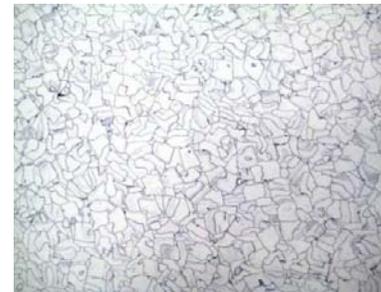
Die Klassifizierung des Werkstoffs in ISO-AMC_m(or)-Klassen erfolgt anhand der Größe TVOC_{norm} in Anlehnung an DIN EN ISO 14644-8:

$$TVOC_{norm} = \frac{SER_m \cdot A_{norm}}{V_{norm} \cdot n_{norm}}$$

Hierbei gilt:

- V_{norm} = normiertes Kammervolumen von 1 m³
- A_{norm} = normierte Fläche des Werkstoffs von 1 m²
- n_{norm} = normierte Spülgasrate von 1/s
- TVOC_{norm} = normierte Gesamtausgasung des Werkstoffs m in g/m³

$$ISO - AMC_m (or) = \log(TVOC_{norm})$$



ISO-AMC Klasse	Konzentration in g/m ³
0	10 ⁰
-1	10 ⁻¹
-2	10 ⁻²
-3	10 ⁻³
-4	10 ⁻⁴
-5	10 ⁻⁵
-6	10 ⁻⁶
-7	10 ⁻⁷
-8	10 ⁻⁸
-9	10 ⁻⁹
-10	10 ⁻¹⁰
-11	10 ⁻¹¹
-12	10 ⁻¹²

↓

$$SER_m = 8,5 \cdot 10^{-8} \text{g/m}^2\text{s}$$

↓

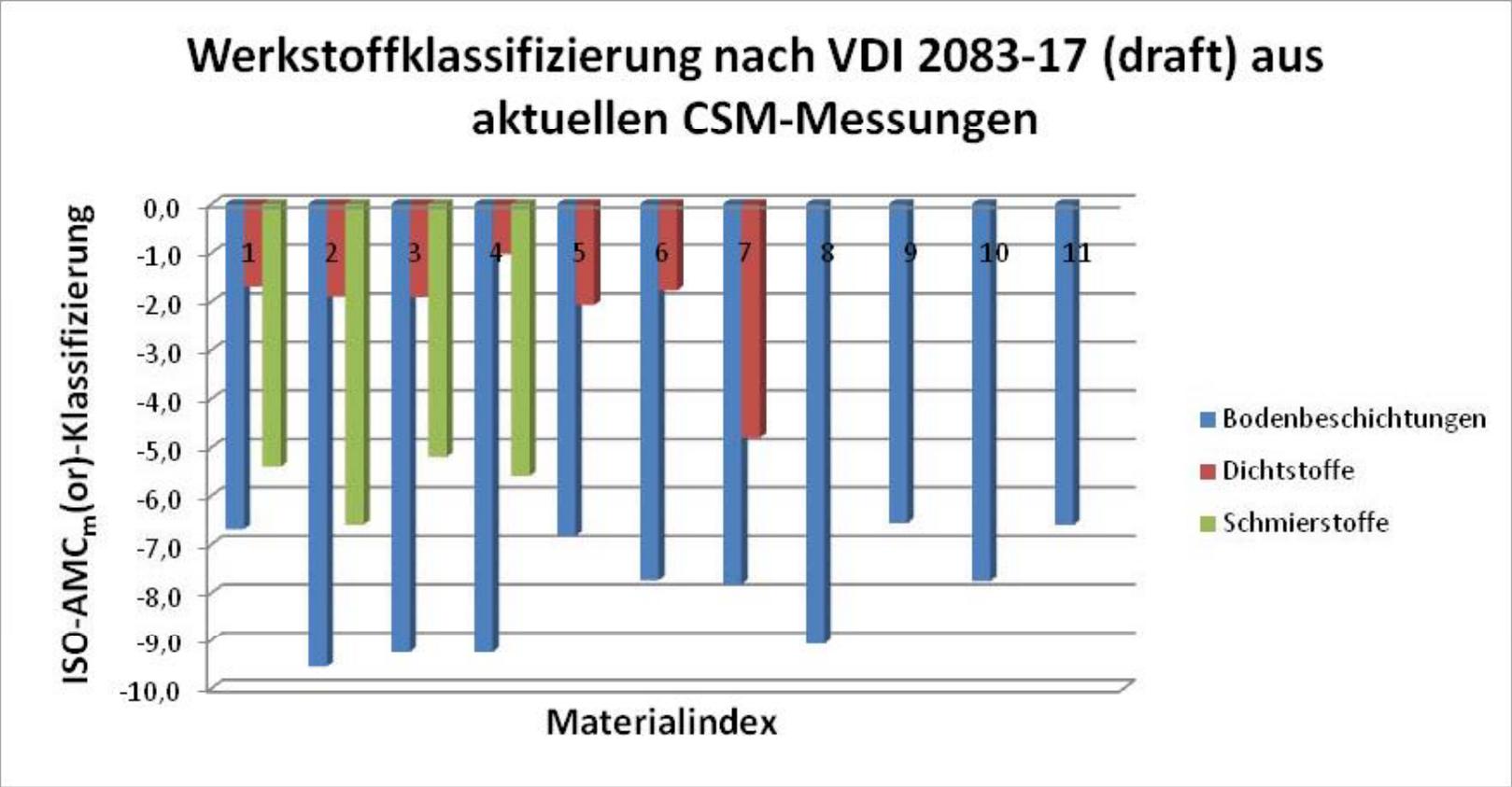
$$TVOC_{norm} = 8,5 \cdot 10^{-8} \text{g/m}^2\text{s}$$

↓

$$ISO-AMC_m (or) = -7,1$$

Werkstoffklassifizierung nach VDI 2083-17 (draft)

Vergleichbare Klassifizierungsergebnisse:



Umrechnung der werkstoffspezifischen ISO-AMC_m Klasse auf die ISO-AMC_{CR} Klasse realer Reinraumumgebungen

Die durch das Einbringen von VOC-emittierenden Werkstoffen zu erwartende ISO-AMC-Klasse eines Reinraums (CR) mit bekannten Betriebsparametern wird wie folgt berechnet:

$$TVOC_{CR} = \frac{\sum SER_m \cdot A_{CR}}{V_{CR} \cdot n_{CR}}$$

Hierbei gilt:

- TVOC_{CR} = berechnete Gesamtausgasung des Werkstoffs m im Reinraum in g/m³
- A_{CR} = Fläche des Werkstoffs im Reinraum in m²
- V_{CR} = Reinraumvolumen in m³
- n_{CR} = Frischluft rate des Reinraums in 1/s
- LWR_{CR} = Luftwechselrate im Reinraum in 1/s
- FLA_{CR} = Frischluftanteil im Reinraum
- ∑SER_m = Summe aller SER_m relevanter Materialien

Beispielwerte:

- A_{CR} = 100 m²
- V_{CR} = 300 m³
- LWR_{CR} = 0,15 1/s
- FLA_{CR} = 0,1

$$n_{CR} = LWR_{CR} \cdot FLA_{CR}$$

$$TVOC_{CR} = 5,7 \cdot 10^{-4} \text{g/m}^2\text{s}$$



$$\text{ISO-AMC}_{CR} \text{ (or)} = -5,7$$

ISO-AMC Klasse	Konzentration in g/m ³
0	10 ⁰
-1	10 ⁻¹
-2	10 ⁻²
-3	10 ⁻³
-4	10 ⁻⁴
-5	10 ⁻⁵
-6	10 ⁻⁶
-7	10 ⁻⁷
-8	10 ⁻⁸
-9	10 ⁻⁹
-10	10 ⁻¹⁰
-11	10 ⁻¹¹
-12	10 ⁻¹²

Umrechnung der werkstoffspezifischen ISO-AMC_m Klasse auf die ISO-AMC_{CR} Klasse realer Reinraumumgebungen

Die anteilige Fläche und stark emittierende Materialien spiegeln v.a. die Relevanz der SER_m-Werte zur Berechnung der ISO-AMC_{CR}-Klasse wieder. Vor allem relevant sind:

Flächen

- Böden (Doppelböden!)
- Wand
- Decken (Filtersysteme)
- Klimatechnik

Starke VOC-Quellen:

- Dichtmassen
- ...



Umrechnung der werkstoffspezifischen ISO-AMC_m Klasse auf die ISO-AMC_{CR} Klasse realer Reinraumumgebungen

Theoretischer Hintergrund: Massenflussbilanz; stationäres Gleichgewicht bei Bilanz = 0

Hierbei gilt (siehe auch vorige Folien):

- A = Fläche des Werkstoffs im Reinraum in m²
- c_{Zuluft} = Konzentration der Zuluft (TVOC)
- F = Frischluftströme des Reinraums in 1/s
- c_{CR} = Konzentration im Reinraum (TVOC)

$$\begin{aligned}
 0 &= \text{Quelle} + \text{Zuluft} - \text{Abluft} \\
 0 &= (\text{SER} \cdot A) + F \cdot c_{\text{Zuluft}} - F \cdot c_{\text{CR}} \\
 F \cdot (c_{\text{CR}} - c_{\text{Zuluft}}) &= (\text{SER} \cdot A) \\
 c_{\text{CR}} - c_{\text{Zuluft}} &= (\text{SER} \cdot A) / F \\
 c_{\text{CR}} &= (\text{SER} \cdot A) / F + c_{\text{Zuluft}}
 \end{aligned}$$

Bemerkung:
Zur Betrachtung des Gesamtmassenflusses der Quelle SER • A setzt sich dieser aus den Einzelfläüssen SER_m • A_m; SER_n • A_n;... der relevanten Materialflächen zusammen



CSM-Industrieverbund – exklusive Datenbank für Materialien

- www.ipa-csm.com
- Material-Zertifizierung
- Industrienutzen:
 - Endanwender nutzen Material-Datenbank als Tool zur Auswahl reinheitsangepasster Werkstoffe für Anlagenbau
 - Materialzulieferer: Marketingzweck Kundenakquise



CSM-Industrieverbund – exklusive Datenbank für Materialien

Ausgasungsergebnisse eines Materialbeispiels

Outgassing – Critical Components

Considering a cleanroom environment several substance families are commonly more critical for the production process than others .

The CSM procedure for outgassing testing contains a check for the critical contaminants

- Siloxane
- Amine
- Organic phosphate

The table at the bottom shows the detected amounts for those contaminants. The detected amount for TVOC is given as well.

PTFE (Compound) (Plastics)

Description of the partial samples used for outgassing tests

For testing at	Surface [cm ²]	Volume [cm ³]	Weight [g]	Pre-conditioning [d]
23 ° C / 73 ° F	1,2	3,4	5,6	30
90 ° C / 194 ° F	1,2	3,4	5,6	30

Contaminant	Detected Mass at given Temperature [g/m ² /s]	
	23 ° C / 73 ° F	90 ° C / 194 ° F
Siloxane	n.d.	n.d.
Amine	n.d.	n.d.
Organic Phosphate	n.d.	n.d.
TVOC	8,1 * 10 ⁻⁷	8,2 * 10 ⁻⁴

Outgassing – VOC Spectrum

The qualitative VOC spectrum is ascertained based on the chromatographs obtained from the gas chromatography tests and the mass spectrograms from the mass spectrometer.

Through the use of toluol as a reference substance in known concentrations parallel to the tests, the concentration of each substance identified can be expressed as a toluol equivalent (quantitative analysis on the basis of toluol equivalents).

The quantities of the substances detected are given in relation to the mass, volume and weight of the respective

Partial sample used for outgassing tests

Surface [cm ²]	Volume [cm ³]	Weight [g]	Pre-conditioning [d]
1,2	3,4	5,6	30
1,2	3,4	5,6	30

23 ° C / 73 ° F

	CAS-No.	Retention time [min]	Detected Mass [ng]	Concentration with regard to Sample		
				Surface [mg/m ² /s]	Volume [mg/m ³ /s]	Mass [mg/kg/s]
	108-88-3	11.8	137	1.14	40.29	0.02
in	556-67-2	14.8	90	0.75	26.47	0.02
		14.9	185	1.54	54.41	0.03
		15.1	19	0.16	5.66	0.00
xan	541-02-6	15.4	347	2.89	102.06	0.06
		15.9	27	0.23	7.94	0.00
	947-19-3	15.9	23	0.19	6.76	0.00

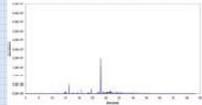
Outgassing – Chromatographs

The qualitative VOC spectrum is ascertained based on the chromatographs obtained from the gas chromatography

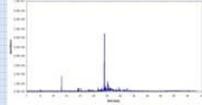
Characteristic retention time and m/z values which are compared with the reference values. The chromatogram itself reflects the chronological

Detected Substances

23 ° C / 73 ° F



90 ° C / 194 ° F



TESTED DEVICE-Datenbank

– öffentliche Datenbank für Betriebsmittel incl. Materialien

- www.ipa-qualification.com
- Erste unabhängige Datenbank für Vergleich und Auswahl reinraumtauglicher Betriebsmittel
- Überblick über alle getesteten Objekte und Materialien und deren Ergebnisse
- Weltweit verfügbar über Internet
- 2 Bereiche:
 - Öffentlicher Bereich (freigegebene Dokumente)
 - Firmenbereich (nicht freigegebene Dokumente)



TESTED DEVICE-Datenbank

– Kategorien (über 650 getestete Betriebsmittel)



robots



energy chains



air conditioning systems



cable systems



linear units



hygienic equipment



transfer systems



wall and ceiling systems



semiconductor equipment



Lighting systems



seating

Zusammenfassung

- Die Richtlinie VDI 2083-17 (draft) ermöglicht eine Klassifizierung von Materialien hinsichtlich deren VOC-Ausgasungseigenschaften durch:
 - Vorbereitung und Lagerung der Materialprobe
 - Probenahme durch Mikrokammermessung
 - Auswertung durch TD-GC/MS
 - Klassifizierung des Materials anhand der ermittelten spezifischen Emissionsrate
- Mögliche Abschätzung des TVOC-Levels realer Produktionsumgebungen
- Die kompletten Messungen und Klassifizierungen können beim Fraunhofer IPA durchgeführt werden
- Das Fraunhofer IPA bietet darüber hinaus VOC-Messungen vor Ort an.

Kontakt

Dipl.-Biol. (technisch orientiert) Markus Keller

Institut für Produktionstechnik und Automatisierung
Reinst- und Mikroproduktion
Nobelstr. 12
70569 Stuttgart

Tel: 0711-970-1560

Mail: markus.keller@ipa.fraunhofer.de