

Reinheitsspezifikationen der Halbleiterindustrie an Werkstoffen

Lounges 2012: SESSION 07 mit FOKUS HALBLEITER

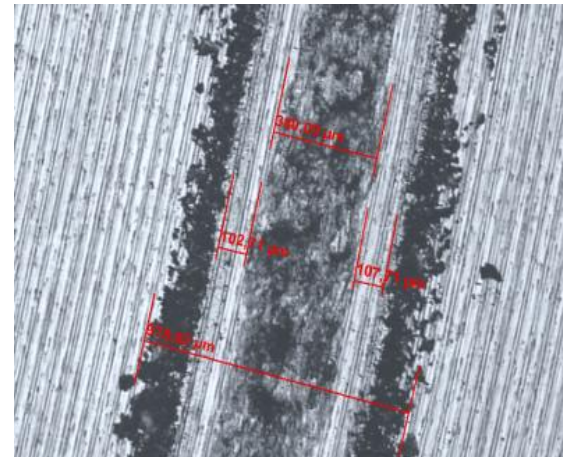
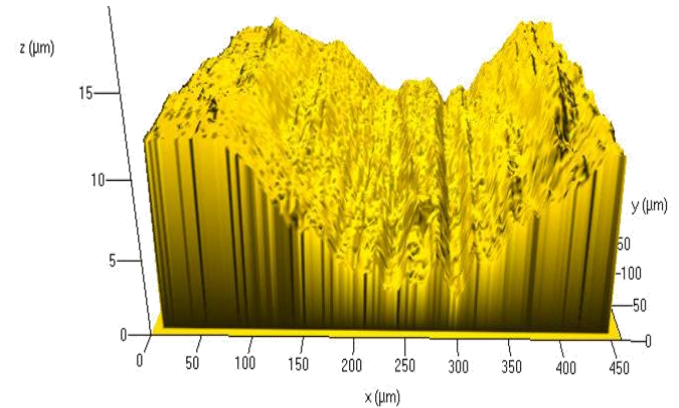
28. Februar 2012, Karlsruhe.



Dr.-Ing. Dipl.-Phys. Udo Gommel
Abteilungsleitung;
Fraunhofer IPA Stuttgart,
Reinst- und Mikroproduktion

Struktur des Vortrags

- Motivation
- Betrachtete Kontaminationsarten
 - Partikel
 - Ausgasung
 - Reinigbarkeit
- Beispiele kritischer Kontaminanten
- Praxisbeispiele
- Ausgasungsmessmethoden
- Materialklassifizierung
- Raumklassifizierung

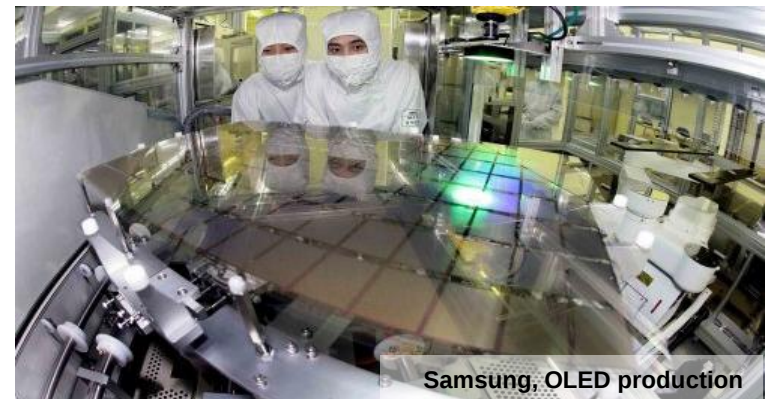
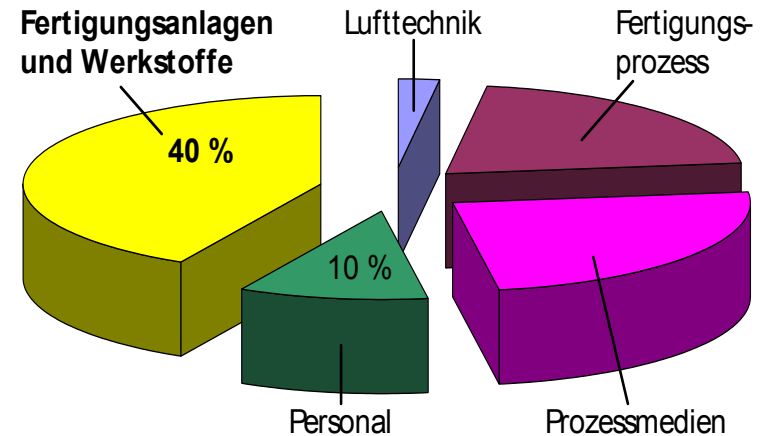
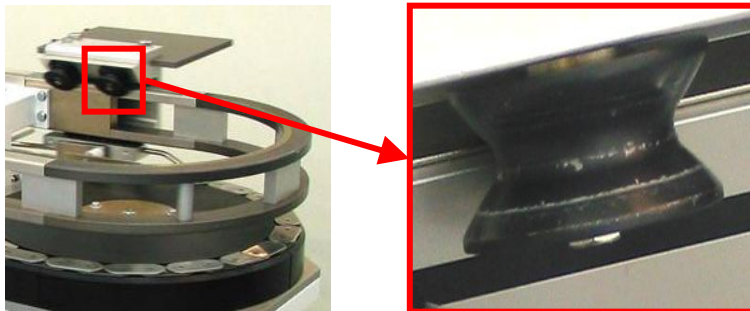


Ausgangssituation Halbleiterproduktion

– Fertigungsanlagen und Werkstoffe

Aktuelle Situation

- Produktionsanlagen & Werkstoffe haben mit ~ 40 % größten Einfluss auf Produktreinheit.
- kaum Literatur / Regelwerke
kaum übergreifende Grenzwerte,
nur sehr prozessspezifisch
- keine einheitlichen Prüfverfahren,
unterschiedliche Bewertungen,
keine Klassifizierung
- teils nur empirische Ergebnisse, Haptik



Ausgangssituation Halbleiterproduktion

– Fertigungsanlagen und Werkstoffe

Werkstofflisten

- Auflistung von Einzelwerkstoffen, meist nur Angabe der Werkstofffamilien ohne exakte Werkstoffkennzeichnung
- ohne Infos der betrachteten Kontaminationsart (Partikel, Ausgasung, ESD, Reinigbarkeit, ...)
- ohne Infos über Bewertungssystem

Abhilfe seit ca. 2004:

- Definition der Reinraum-/Reinheitstauglichkeit von Werkstoffen
- Festschreibung in Regelwerken (VDI, DIN, ISO, ...)
- Sammlung in Werkstoff-Datenbanken

„Halbleiterindustrie“ zugelassene Werkstoffe	
Metalle bzw. Metalllegierungen	Elastome/Kunststoffe
Edelstähle (diverse Legierungen) z. B. V2A (1.4301, 1.4303, V4A (1.4571)) Stähle (diverse Legierungen) z. B. austenitische Stähle, korrosionsbeständig Ti (Titan) Mo (Molybdän) Al (Aluminium) Div. Alulegierungen z. B. AlMg oder	Ti FKM (Kalrez) FPM (Viton) EPDM (Ethylenpropylenkautschuk) FEP (Tetrafluorethylenhexafluorpropylen)
„Nicht-Halbleiterindustrie“ zugelassene Werkstoffe	
Metalle bzw. Metalllegierungen	
beschichtungsfreie Eisenwerkstoffe beschichtungsfreie Gussstähle beschichtungsfreie Schwarzstähle Buntmetalle und Buntmetalllegierungen Cu (Kupfer) Zn (Zink) Sn (Zinn) Lötwerkstoffe bilden Ausnahme Bronze Rotguss Messing	Galvanische Beschichtungen Zn (Zink) Ni (Nickel) Cr (Chrom) Cu (Kupfer) TiN (Titanitrid) Aluminiumlegierungen mit Anteilen von Cu (Kupfer) Pb (Blei) Mn (Mangan) Zn (Zink)

Ausgangssituation

– Regelwerke & Standards

"Cleanroom Suitability of Equipment
and Materials"
standards & guidelines
(national & international)
Investigation by Fraunhofer IPA, Germany

1. NFPA 287: Standard Test Methods for Measurement of Flammability (FPA)
2. ISO 14644-5: Cleanrooms and associated controlled environments (ISO 14644-5)
3. ISO 14644-7: Cleanrooms and associated controlled environments (ISO 14644-7)
4. UNE-ENV 1631: CLEANROOM TECHNOLOGY. DESIGN, CONSTRUCTION AND OPERATION OF CLEANROOMS AND CLEAN AIR DEVICES.
5. ASTM E 1731: Standard Test Method for Gravimetric Determination of Nonvolatile Residue from Cleanroom Gloves
6. ASTM E 2312: Standard Practice for Tests of Cleanroom Materials
7. ASTM E 1549: Standard Specification for ESD Controlled Garments Required in Cleanrooms and Controlled Environments for Spacecraft for Non-Hazardous and Hazardous Operations
8. JIS B 9917-3: Cleanrooms and associated controlled environments - Part 3: Test methods
9. JIS B 9917-1: Cleanrooms and associated controlled environments - Biocontamination control - Part 1: General principles and methods
10. VDI 2083, Part 17: Compatibility of materials with required cleanliness class and surface cleanliness
11. VDI 2083, Part 9.2: Verbrauchsmaterialien (german working draft, not finalised yet)
12. VDI 2083, Part 9.1: Compatibility with required cleanliness and surface cleanliness
13. IEST-RP-CC031: Method for Characterizing Outgassed Organic Compounds from Cleanroom Materials and Components
14. IEST-RP-CC040: Cleaning of Equipment Surfaces in the Cleanroom and Controlled Environments
15. MIL-HDBK-406: Contamination Control Technology: Cleaning Materials for Precision Pre-Cleaning and Use in Cleanrooms and Clean Work Stations
16. MIL-HDBK-407: Contamination Control Technology: Precision Cleaning Methods and Procedures
17. IEST-RP-CC032.1: Flexible Packaging Materials for Use in Cleanrooms and Other Controlled Environments
18. ASTM E 2090-06: Standard Test Method for Size-Differentiated Counting of Particles and Fibers Released from Cleanroom Wipers Using Optical and Scanning Electron Microscopy
19. ASTM E 2352: Standard Practice for Aerospace Cleanrooms and Associated Controlled Environments-Cleanroom Operations
20. ASTM E 2217: Standard Practice for Design and Construction of Aerospace Cleanrooms and Contamination Controlled Areas

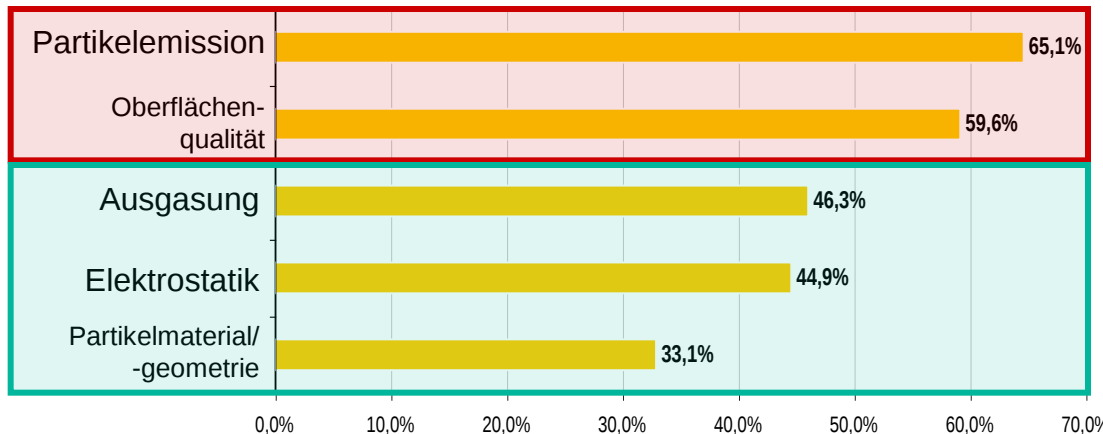
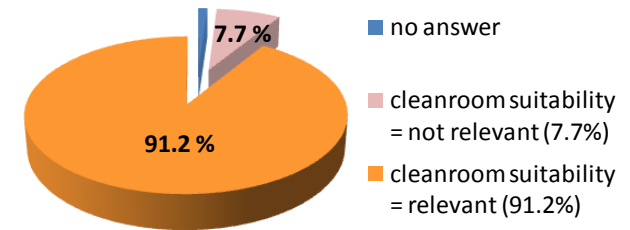
Bedarfsabfrage

■ Marktanalyse des IPA »Reinraumtaugliche Materialien« (2003):

- Umfrage bei knapp **ca. 2700 Unternehmen**, Rückläuferquote **11 %**
- **Forschungspotenzial** festgestellt

■ Wesentliche Ergebnisse:

- **Relevanz** der Reinraumtauglichkeit v. Werkstoffen
- Gewichtung der einzelnen **Einflussfaktoren**



Wichtigster Einflussfaktor:
Partikelemission

Weitere Einflussfaktoren:
Ausgasung, Elektrostatik, ...

- **Expertendiskussion: Gründung** des Industrieverbands CSM®
- **Ziel:** Entwicklung von industrienahen Verfahren zur Bewertung des Kontaminationsverhaltens von Werkstoffen

Betriebsmittel/Werkstoffpaarungen (Halbleiterindustrie)

– Analyse aus Literatur & Qualifizierungen

Repräsentative Werkstoffbelastungen

- Kraftbelastungen: $10\text{ N} < F < 2500\text{ N}$
- Relativgeschwindigkeiten: $0,1\text{ m/s} < v_{rel} < 2,5\text{ m/s}$
- Beschleunigungen: $0,1\text{ m/s}^2 < a < 10\text{ m/s}^2$
- Werkstoffpaarungen: freie Variation
- Werkstoff-Beschaffenheiten: freie Variation

Wafer-Magazine	Rollen für Transportstrecken	Hochbelastete Gleitsys
z. B. Polymethylen (PP) Perfluoralkoxypolymer (FPA)	z. B. Polymethylen (POM) Polycarbonat (PC)	z. B. Aluminium eloxiert Polyamid 6 (PA6), V4A-5

- Partikelgrößen: $0,1\text{ }\mu\text{m}$ bis $5,0\text{ }\mu\text{m}$
- Partikelkonzentr.: 0 bis $100.000\text{ Partikel/min}$

Anforderungen für industrielle Verfahrensakzeptanz

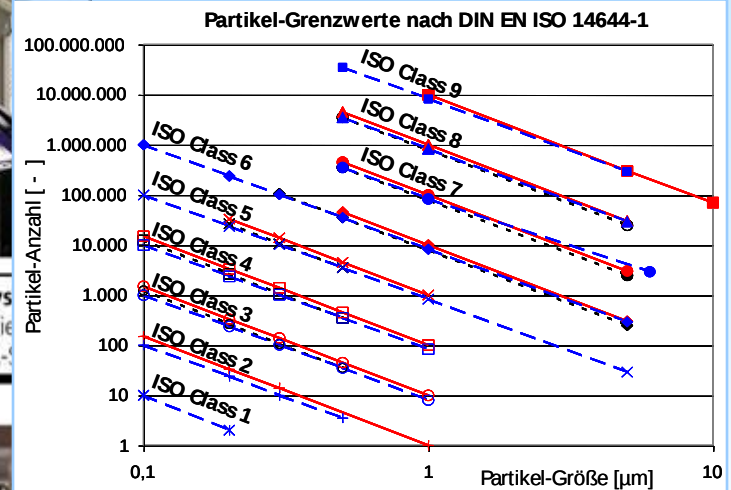
- Anwendbarkeit: **branchenübergreifend**
- Bewertung: Anlehnung an **intern. Luftreinheitsklassen**

Handhabungstechnik	MENÜ-/Prozess-Druck	Substratgreifer
z. B. V2A-Stahl, Elastomere	z. B. Polystyrol (PS), Acryl- Butadien-Styrol-Copolymer (ABS)	z. B. Polyetheretherketon (PEEK), Polytetrafluorethylen (PTFE)

➤ Bezug auf luftgetragene Partikelemissionen

➤ **abgestufte** Klassifizierung der Werkstoffpaarungen

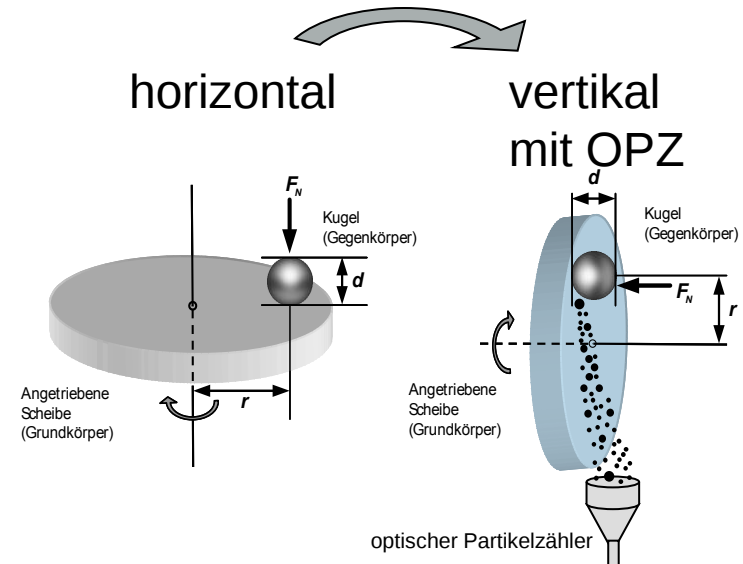
- Messgröße: **alle emittierten** Partikel, mit **Zeitentwicklung**



Entwicklung des Messprinzips

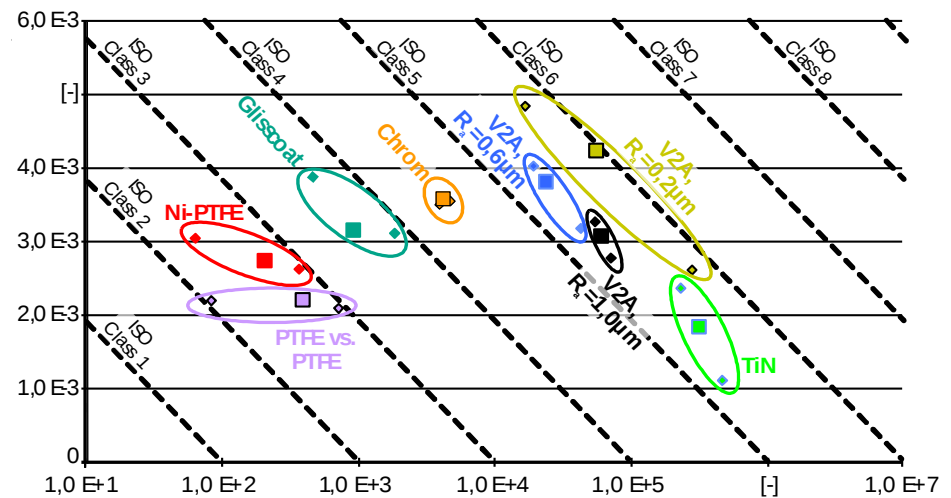
Innovativer, kreativer Lösungsansatz für die Prüfstandentwicklung:

- ➔ Modellversuche nach etablierter ‚Kugel-Scheibe‘-Prüftechnik aus der Tribologie
- ➔ Drehen der Versuchsanordnung
- ➔ Gleichz. Messung der emittierten Partikel mittels optischem Partikelzähler



Auswertung der Daten

- ➔ Vorgehensweise ermöglicht eindeutige Reinraumtauglichkeitsklassifizierung der Werkstoffe

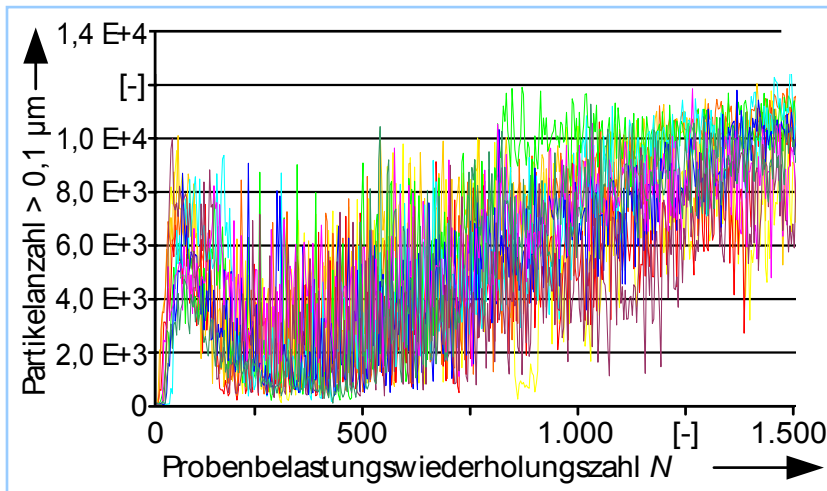


Anwendung des Verfahrens

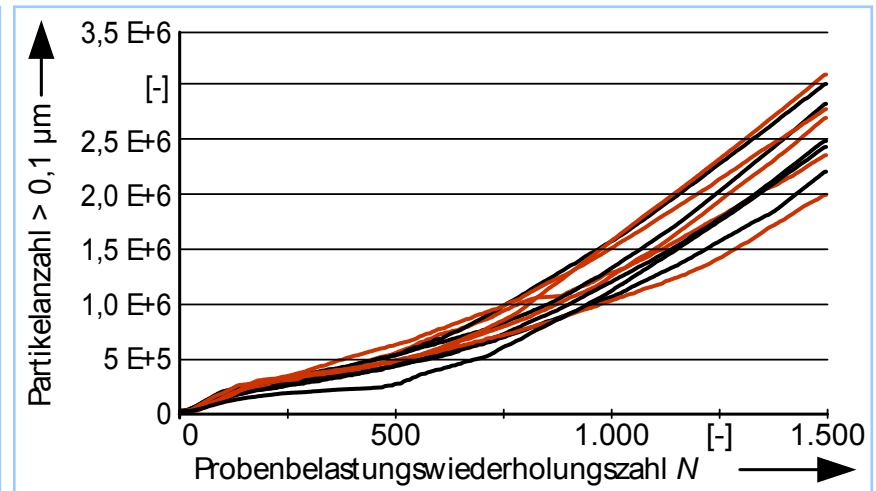
Beispiel eines typischen Tribosystems

Werkstoffpaarung = **Metallische Referenzproben: V2A ↔ 100Cr6**

Messwerterfassung für V2A ↔ 100Cr6

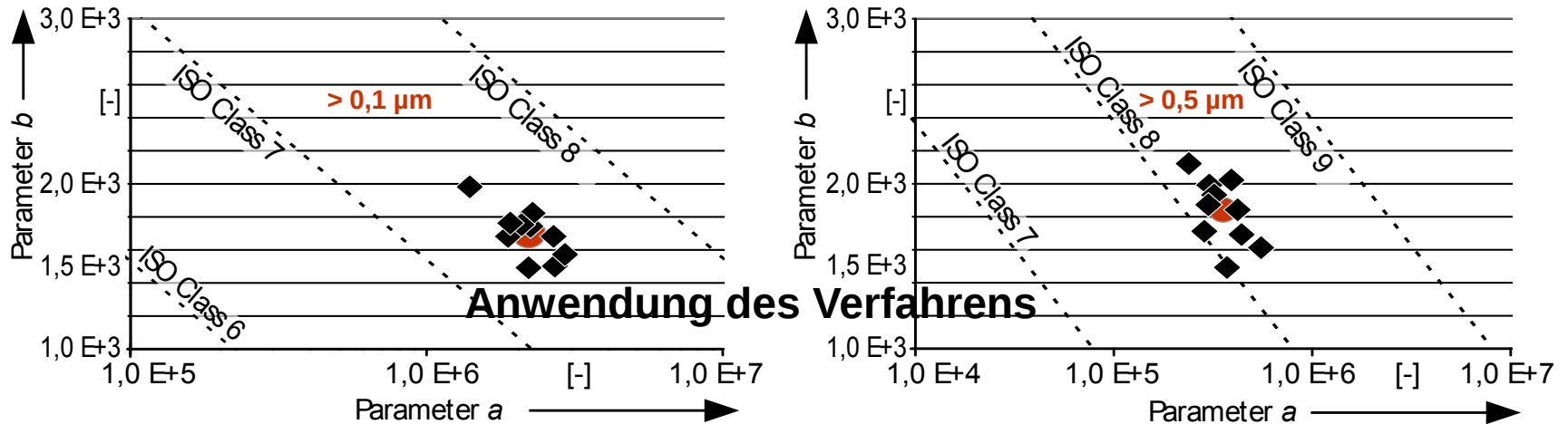


Differenzielle Darstellung;
nur Tendenzen erkennbar



Kumulative Darstellung;
Exponentialverlauf erkennbar

Partikelgrößenverlust



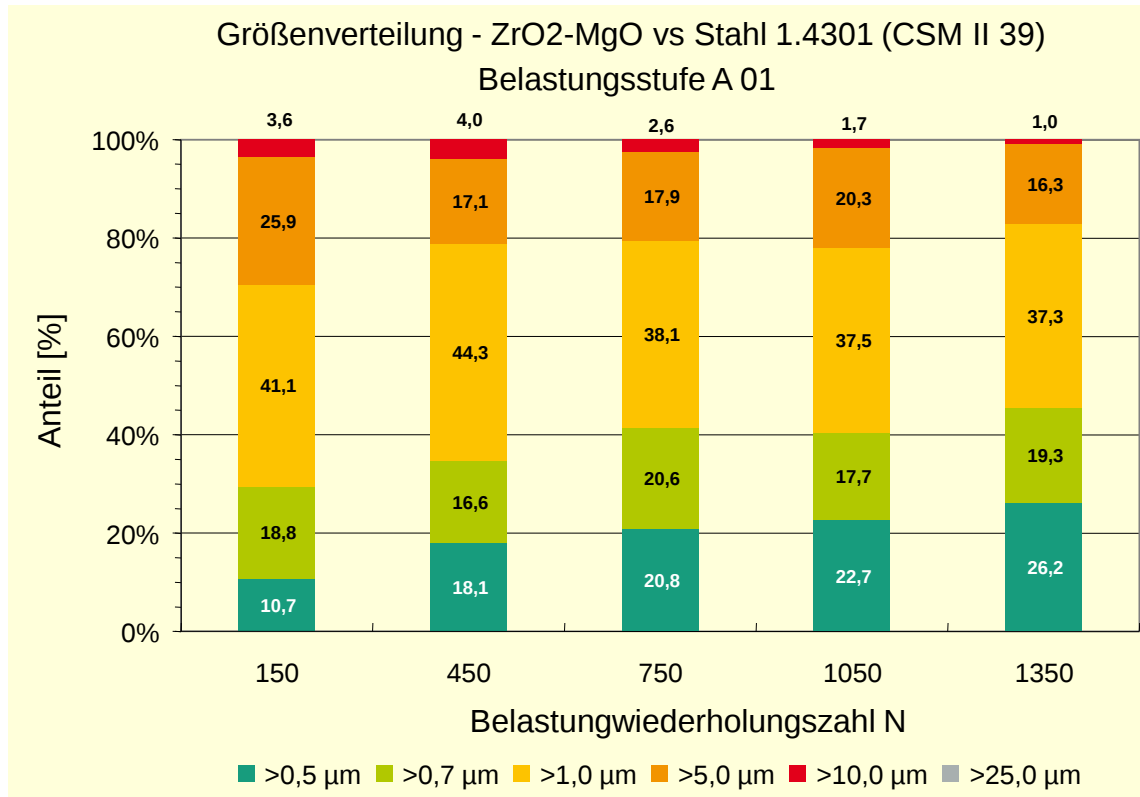
V2A $\leftrightarrow$ 100Cr6

◆ Einzelne Messwerterfassungung

● Mittel der Einzelmesswerterfassungungen

Bewertung differenziert zwischen unterschiedlichen Partikelgrößen

Zeitliche Partikelgrößen-Entwicklung

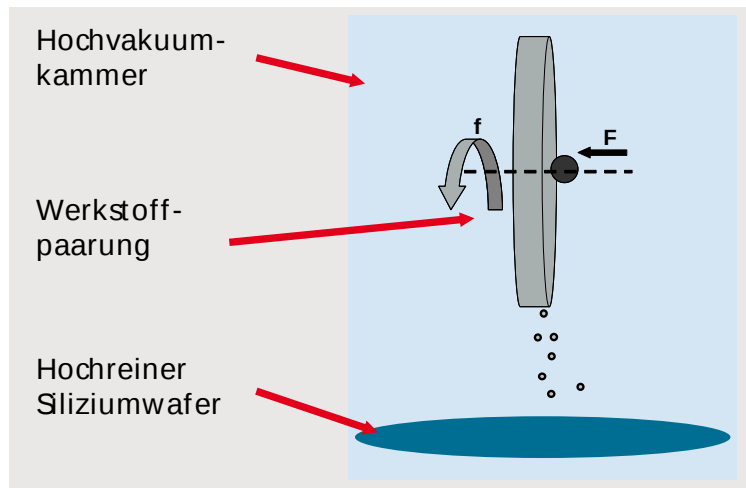


Verfahren liefert Infos
über **dynamische**
Verschleißvorgänge:

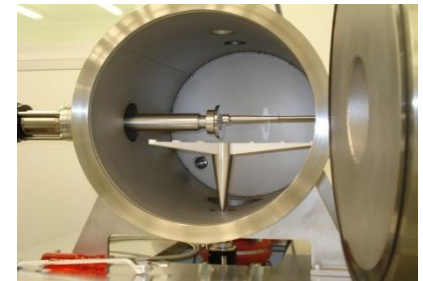
Zeitliche Entwicklung der

- Partikelgrößen
- Reinraumklassifizierung
- Reibbeiwerte
- Kraftverläufe
- Verschleißbeträge

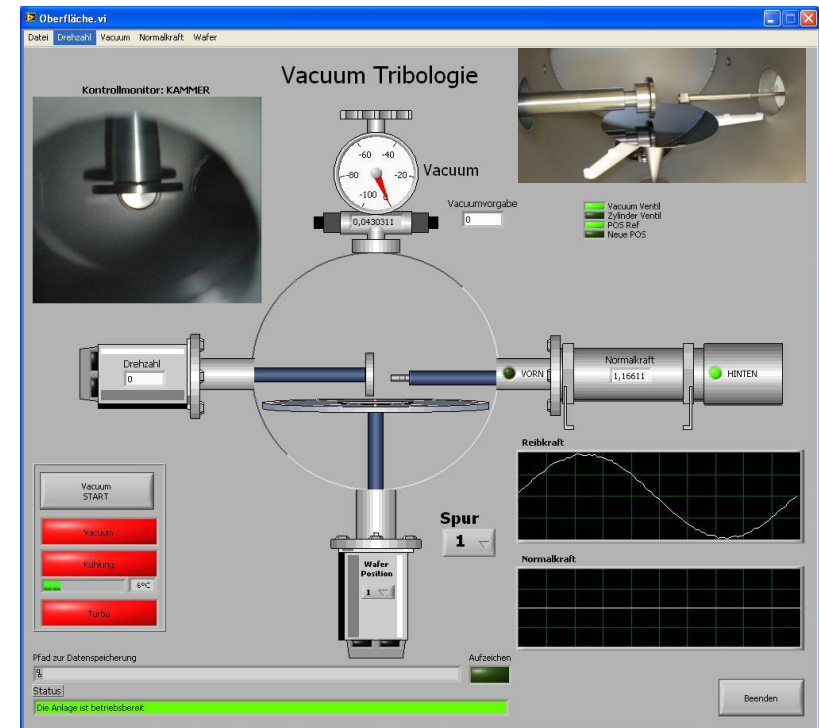
Realisierung, technische Umsetzung



Aufbau: Analog zu tribol. Belastung von Werkstoffpaarungen im Hochvakuum.



- Steuerung/Regelung/Erfassung Prüfparameter
 - Drehzahl
 - Normalkraft
 - Spur
 - Vakuum
 - Waferposition
- Integration in Netzwerk
- Speicherung der Prüfparameter



Zeitliche Partikelgrößen-Entwicklung

- Vollautomatische Vermessung der Probe
- Untersuchung der Oberfläche mit Streulichtverfahren
- Hohe Auflösung (67 nm)

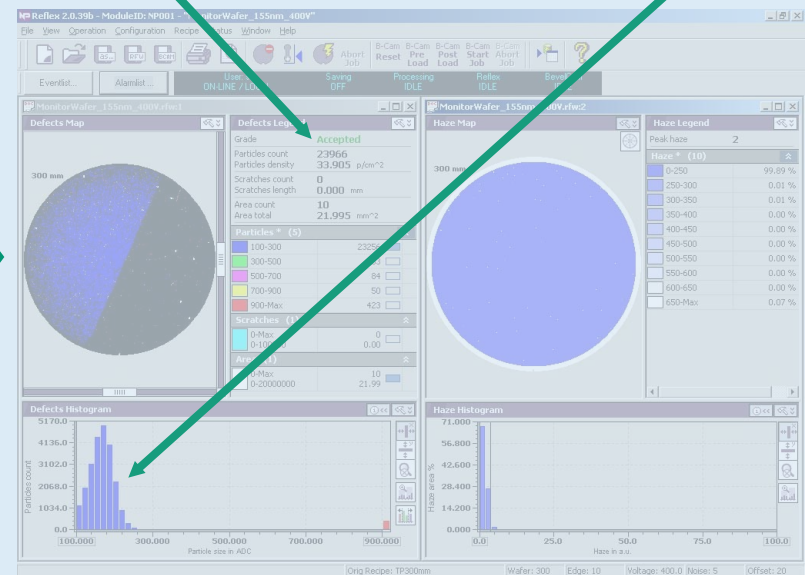


300mm-Oberflächenscanner
(hier: Reflex AF, Fa. NanoPhotonics)



Anzahl Partikel

Größenverteilung



- Weiterführende Untersuchungen:
- Stoffliche Zusammensetzung:
Raman, EDX
- Geometrie: Inspektionsmikroskopie

VOC-Emissionen von Materialien

Struktur der Präsentation:

- Motivation; Ausgangssituation:
 - AMC
 - VOC
- VOC-Quellen
- Beispiele kritischer Kontaminanten und deren Folgen
- Grenzwerte
 - ITRS Roadmap
- Praxisbeispiel Waferprocessing

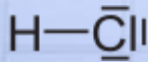
Motivation, Ausgangssituation

■ Ausgasung von Materialien:

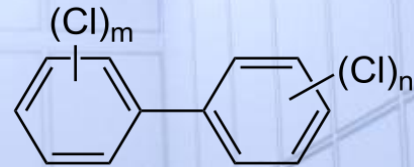
Emission chemischer Verbindungen in die Umgebungsluft
→ luftgetragene molekulare Verunreinigung (AMC)

Neue Bezeichnung:

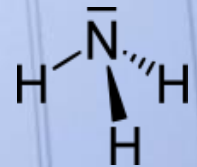
→ airborne chemical cleanliness (acc)



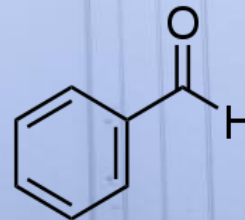
Chlorwasserstoff (ac)



Polychlorierte Biphenyle (bt)



Ammoniak (ba)



Benzaldehyd (or)

(ISO-1 Schwerlast-Reinraum (ISO 14644-1), Fraunhofer IPA)

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 (cd)
- Ätzende Kontaminante (cr)
- **Organische Kontaminanten, VOCs (or)**
- Dotierstoffe (dp)
- ...

- **VOC sind Bestandteil von AMC!**

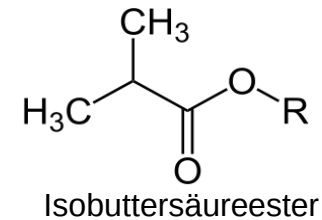
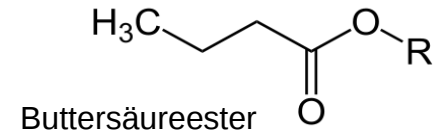
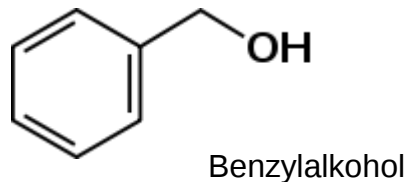
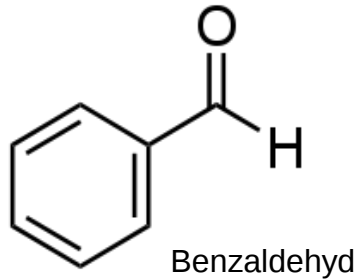


(SEMI F21-95; Gail, 2002)

Motivation, Ausgangssituation

■ Was sind VOC?

■ **VOC:** Volatile Organic Compounds – flüchtige organische Verbindungen. Beispiele:



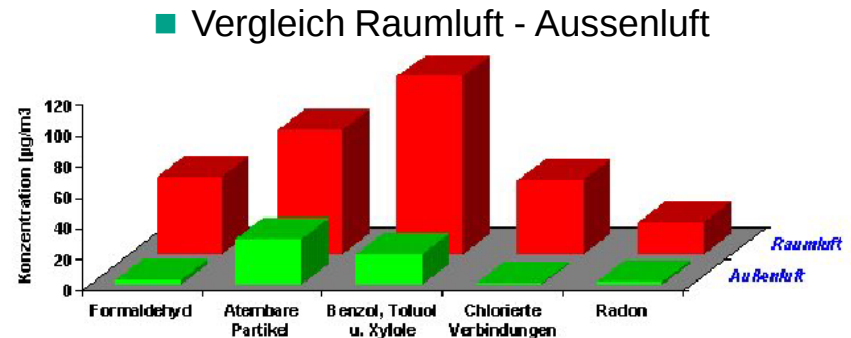
■ Warum können bestimmte VOCs problematisch sein?

- Giftig (Dioxine, PCBs,..)
- Prozessschädigend (Halbleiter: Fogging auf Linsen,...Elektronik: Kontaktausfall,...)
- Produktschädigend (Halbleiter: falsches Doping,...Life-Science: Übertritt ins Produkt,...)

VOC-Quellen

■ VOC-Quellen in Reinraumumgebungen

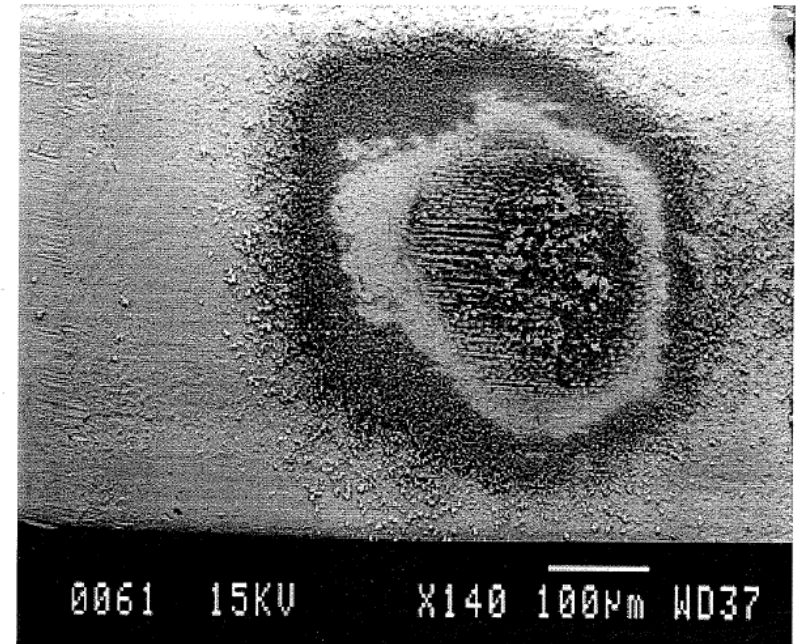
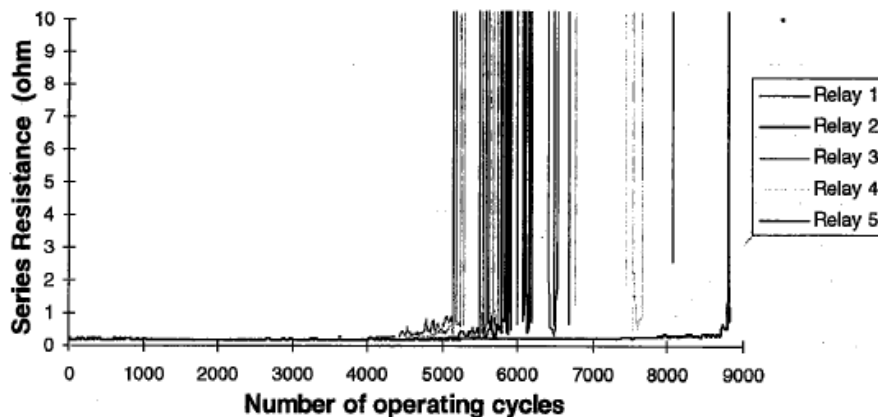
- Ausgasung von Baumaterialien (Dichtungen, Beschichtungen, Filtermaterialien, Klebstoffe...)
- Faktor Mensch
- Prozess-Chemikalien (Fotolack, Reiniger, Ätzstoffe,...)
- Wafer-Boxen
- Zuluft
- Typische Aussenluft-Konzentrationen [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]:



Gebiet	SO ₂	NO ₂	O ₃	NH ₃	VOC
Reinluftgebiete	5	5	30		20
Ländliche Gebiete	10	30	50	80	50
Ballungsräume	40	70	30	20	100
Innenstadtbereich	25	30	40		500 (ISO-AMC -3,3!)

Beispiele kritischer Kontaminanten und deren Folgen

- Kontaktausfall durch Kieselsäuren aufgrund Siloxan-Kondensation und Lichtbogen-Einfluss während Schalten unter Last
- Betrifft Relais, probe-cards,...



Source: Feinmetall

H. Anderson et al: Silicone contamination, IVF Research Publication 98812, Mölndal, 1997

Beispiele kritischer Kontaminanten und deren Folgen

- Schlechte Kontaktierung beim Lötvorgang
- Grund: Kondensierte Siloxane vergrößern den Kontaktwinkel

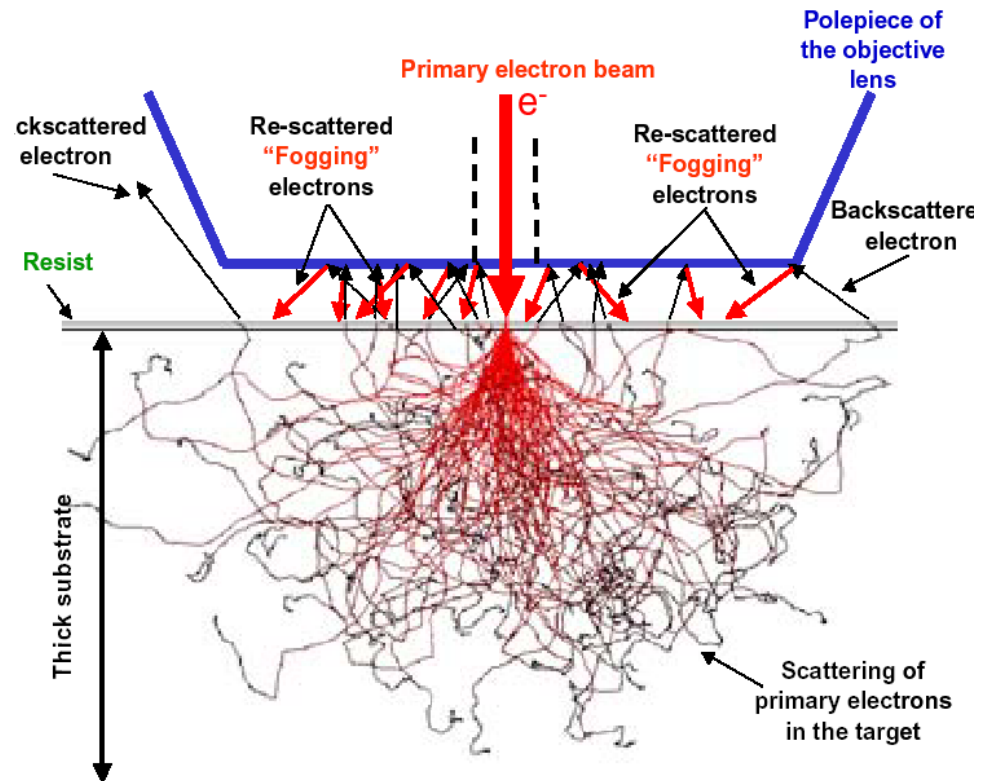


Source: H. Anderson et al: Silicone contamination, IVF Research Publication 98812, Mölndal, 1997

Beispiele kritischer Kontaminanten und deren Folgen

- Fogging auf Linsen durch kondensierte VOC
- Führt zu langwelligen Rückstreu-Elektronen
- Verursacht eine physikalische Schädigung des prozessierten Wafers durch unkontrollierte Belichtung

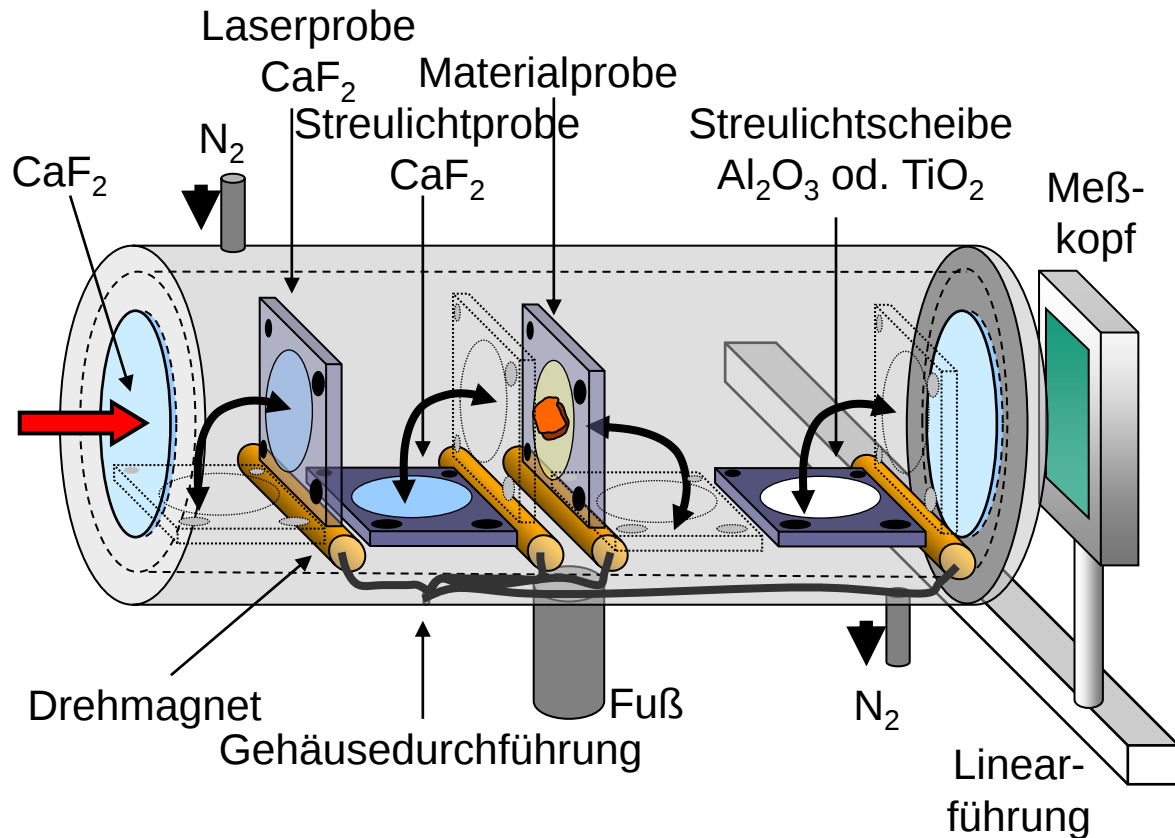
Fogging Effect: re-scattering of electrons



Source: P.Hudek, U.Denker, D.Beyer, N.Belic, H.Eisenmann: **Fogging effect correction method in high-resolution electron beam lithography**, MNE'06 - International Micro- and Nano-Engineering Conference, Barcelona, Spain, September 17-20, 2006.

Beispiele kritischer Kontaminanten und deren Folgen

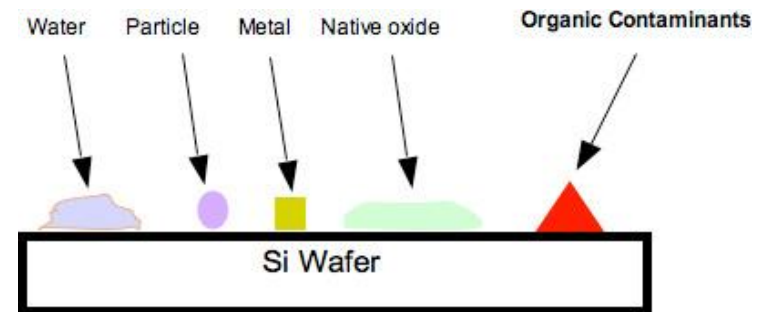
■ Fogging auf Linsen: Messkammer von Zeiss SMT AG



Source: Mit freundlicher Genehmigung von Herrn Dr. Düsing, Carl Zeiss SMT AG

Beispiele kritischer Kontaminanten und deren Folgen

- Weichmacher aus Verpackungsmaterialien
 - Phthalate (beispielsweise in PVC) wirken als Xenohormone
 - DEHP: MAK-Wert = 10 mg/m³
 - DEHP auch als Zusatz in Farben und Lacken bekannt
 - Ersatzstoff: beispielsweise Mesamoll oder Hexamoll
-
- Kontaminationen auf Wafern
 - Phthalate, e.g. DEP, DBP, DOP, DINP,...
 - Organophosphate, z.B. TCEP, TCPP,...als Flammschutzmittel
 - Antioxidantien, z.B. BHT, Oxide von BHT
 - Siloxane, Cyclosiloxane
 - Adipinat, (Weichmacher in PVC o.ä.)
 - Amine
 - Kohlenwasserstoffe



Grenzwerte

- Beispiel: Grenzwerte aus einem 0,25 µm Prozess (1995!)

Prozessschritt	AMC Grenzwerte (pptM)				
	Max. Verweil-dauer (h)	Säuren	Basen	Konden-sierbare Stoffe	Dotierstoffe
Wartezeit vor Gate-Oxid	4	13.000	13.000	1.000	0,1
Salicidation	1	180	13.000	35.000	1.000
Kontakt Herstellung	24	5	13.000	2.000	100.000
DUV Photolithographie	2	10.000	1.000	100.000	10.000

- pptM: molare parts per trillion = 10^{-12} (Volumenangabe)
- pptM bezieht es sich auf das Molverhältnis (im Gas: Molekülverhältnis pro Volumen).
- 10 µg Benzylalkohol in 1 m³ Luft [ISO-AMC class -5 (or)] sind etwa 2000 pptM
- Geruchsschwelle von Toluol: 8 mg/m³ (= 2 ppmM oder ISO-AMC class -2,1)

Bereits bei DUV Grenzwert zwischen 1 – 100 ppb!

Source: L. Gail, H.-P. Hortig: Reinraumtechnik, Springer Verlag, Berlin, 2002

Grenzwerte

■ Organische Kontaminationen auf Oberflächen - Schichtdicke

	Schichtdicke Organik
Lithographie	< 0.1 nm
Festplatten	< 1 nm
Raumfahrttechnik	< 4 nm
Feinmechanik allg.	~ 10 nm
Lebensmittel/Pharmaindustrie	Keine sichtbare Kontamination

Source: Carl Zeiss SMT AG

Grenzwerte

■ Beispiel ITRS Roadmap 2010

Year of Production	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024
Flash 1/2 pitch [nm]	38	32	28	25	23	20	18	15,9	14,2	12,6	11,3	10,0	8,9	8,0	7,1	6,3
AMC in Gas Phase [pptV]																
Lithography clean room																
Condensable Organics (w/GCMS retention times >benzene, calibrated to hexadecane)	26000	26000	26000	26000	26000	26000	26000	26000	26000	26000	26000	26000	26000	26000	26000	26000
Organics containing ex. S, P, Si)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Gate/furnace area Wafer																
Dopants	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10

- Bezug: Hexadecan; MW = 226 g/mol
- TVOC = 26000 ppt entspricht etwa ISO-AMC class -3,6 (or)
- TVOC = 100 ppt entspricht etwa ISO-AMC class -6,0 (or)
- Hier wird allerdings angenommen, dass die umgebende Prozessluft VOC-filtriert wird.
- Standzeit der Filter!!

Source: ITRS Roadmap 2010

Zwischenresumee AMC

- AMCs stellen eine immer wichtigere Kontaminationsart dar
 - Geringere Strukturbreiten erhöhen die Anforderungen an AMCs
 - Industrie fordert AMC/VOC-reduzierten Materialien
 - Kritische Kontaminanten und deren Grenzwerte sind prozessbedingt und können nicht allgemeingültig festgelegt werden
- Eine Abschätzung des TVOC-Levels in Reinräumen wird mittlerweile teils schon in der Ausschreibungsphase gefordert (v.a. Raumfahrt, Halbleiter)
 - Notwendig:
Einfaches Screening zur vergleichenden TVOC-Abschätzung und Darstellung kritischer Kontaminanten
 - Lösung:
Mikrokammermessungen nach VDI 2083 Blatt 17 (draft)

Messverfahren zur Bestimmung der spezifischen Emissionsrate von Materialoberflächen

Struktur der Präsentation:

- Motivation; Ausgangssituation
- Existierende Messmethoden für VOC-Emissionen -Auszug
- Vorstellung der VDI 2083 Blatt 17 (draft)
 - Grundlagen der VOC-Messtechnik
 - Probenvorbereitung und -Lagerung
 - VOC-Emissionsmessungen
 - Oberflächenspezifische Emissionsrate
 - Materialklassifizierung in ISO-AMC_m-Klassen
 - Umrechnungsmodell auf reale Produktionsumgebungen

Motivation, Ausgangssituation

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

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

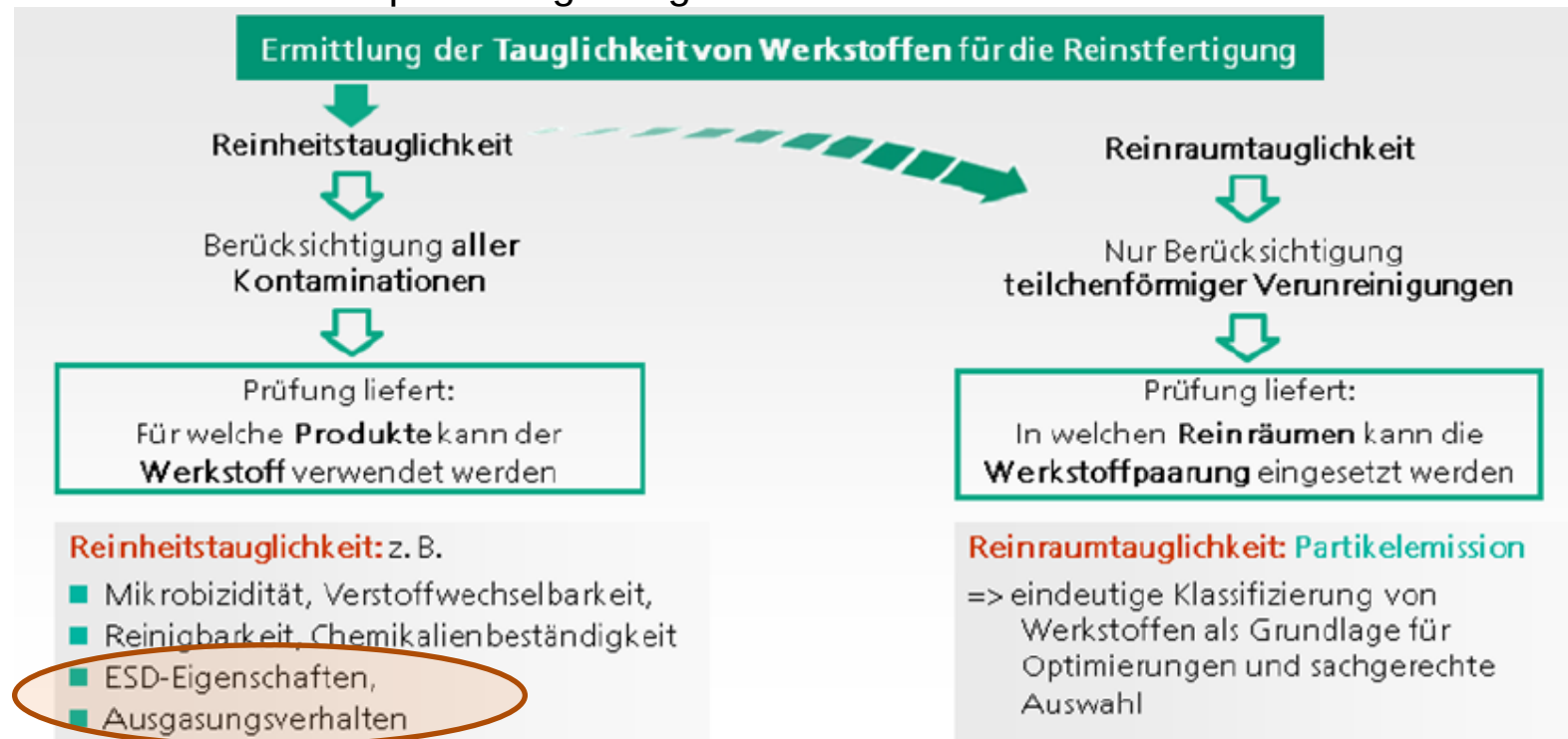
- ISO-AMC-Klassifizierung auf Grundlage der gemessenen Konzentration [g/m^3]
- VOC-Emissionen sind eine der wichtigsten AMC-Klassen: (or)
- Angabe: ISO-AMC (or) = -5,5
- Notwendig: **vergleichende Materialauswahl für Reinräume hinsichtlich TVOC-Emission**

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

Vorstellung der VDI 2083 Blatt 17 (draft)

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



Vorstellung der VDI 2083 Blatt 17 (draft)

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, Organophosphate) 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.

Existierende Messmethoden für VOC

Es existieren mannigfaltige Messmethoden – Auszug

- **ASTM E595-07:**

Ergebnis: TML (total mass loss), CVCM (collected volatile condensable material)

- **ASTM F1227-89 (1999) *withdrawn***

Ergebnis: TML (total mass loss), CVCM (collected volatile condensable material)

- **SEMI E108-0307**

Ergebnis: T_c [ng/cm²] (total organic contaminants)

- **IENT-RP-CC031.2**

Ergebnis: TVOC in µg/g

- **IDEMA M11-99**

Ergebnis: in g/g, g/m² oder g/m³

- **VDA 278**

Ergebnis: in g/g

- **DIN EN ISO 16000-9**

Bestimmung der flächenspezifischen Emissionsrate SER in g/m²s

- **Neu: VDI 2083 Blatt 17 (draft)** speziell für Reinraumanwendungen

- **IENT-RP-CC031.2:** “Method for Characterizing Outgassed Organic Compounds from Cleanroom Materials and Components”

Messstrategie im Feld

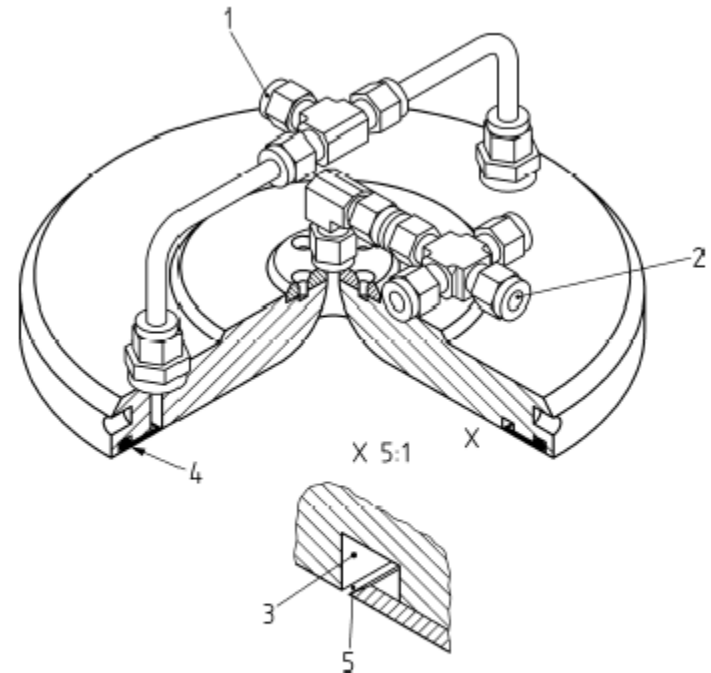
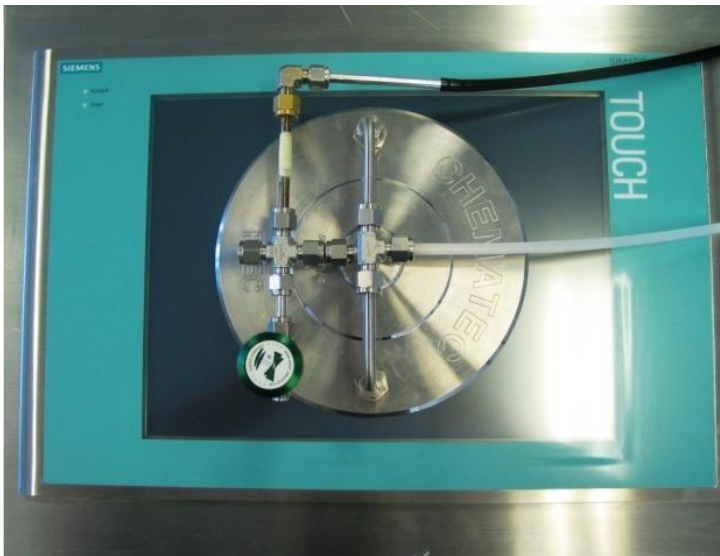
ISO-AMC-Klassifizierung von Reinräumen (DIN EN ISO 14644-8)

- Messung durch Probenahme auf Adsorber;
Analyse durch TD-GC/MS
- Analyse im Labor mit TD-GC/MS



Existierende Messmethoden für VOC - Materialien

- **ISO 16000-10: “FLEC-Zelle”**
siehe auch **ASTM D7143-11**
und **ENV 13419-2** (zurückgezogen)
- Prüfzellen-Verfahren
 - Messtemperatur: 23 °C
 - Bezug detektierte Masse TVOC/Oberfläche der Probe



Legende

- 1 Lufteinlass
- 2 Luftauslass
- 3 Kanal
- 4 Dichtungsmaterial
- 5 Schlitz

Quelle: ISO 16000-10

Auswahl des Messverfahrens

- Überblick aus VDI 2083 Blatt 8.1 Molekulare Verunreinigungen der Reinraumluft (AMC)

ISO-AMC-Klasse N 10 ⁿ g/m ³	Kontaminantenfamilie									
	Säure		Base		Organische Kontaminante	Biotoxin		Kondensierbare Kontaminante	Ätzende Kontaminante	Dotierung
0										
-1										
-2										
-3	IMP, DIFF	IC, UVS	IMP, DIFF	IC, UVS		IMP, SB, DIFF, SOR	IC, UVS, GC-FD, GC-MS, IR, CPR		IMP, DIFF, SOR	GC-FD, GC-MS, IR, IC, ICP-MS, GFAAS, UVS
-4	IMP, DIFF	IC, UVS, CLS, IR, CPR	IMP, DIFF	IC, UVS, CLS, IR, CPR	DIFF, SOR, SB	IMP, DIFF	IC, UVS, CLS, IR, CPR	SOR	IMP, DIFF	GC-FD, GC-MS, IR, IC, ICP-MS, GFAAS, UVS
-5	IMP, DIFF	IC, UVS, IR, CLS, CPR	IMP, DIFF	IC, UVS, IR, CLS, CPR		IMP, DIFF	IR, CLS, CPR, GC-MS, ICP-MS		IMP, DIFF, SOR	GC-FD, GC-MS, IR, IC, ICP-MS, GFAAS, UVS
-6	IMP, DIFF	IC, UVS, IR, CLS, CPR	IMP, DIFF	IC, UVS, IR, CLS, CPR		IMP, DIFF	IR, CLS, CPR, GC-MS, ICP-MS		IMP, DIFF, SOR	GC-FD, GC-MS, IR, IC, ICP-MS, GFAAS, UVS
-7	IMP, DIFF	IC, UVS, IR, CLS, CPR	IMP, DIFF	IC, UVS, IR, CLS, CPR		IMP, DIFF	IR, CLS, CPR, GC-MS, ICP-MS		IMP, DIFF, SOR	GC-FD, GC-MS, IR, IC, ICP-MS, GFAAS, UVS
-8	IMP	IC								
-9	IMP	IC, CZE, IMS	IMP	IC, IMS						
-10										
-11										
-12	IMP	CZE	IMP	IC, CZE						

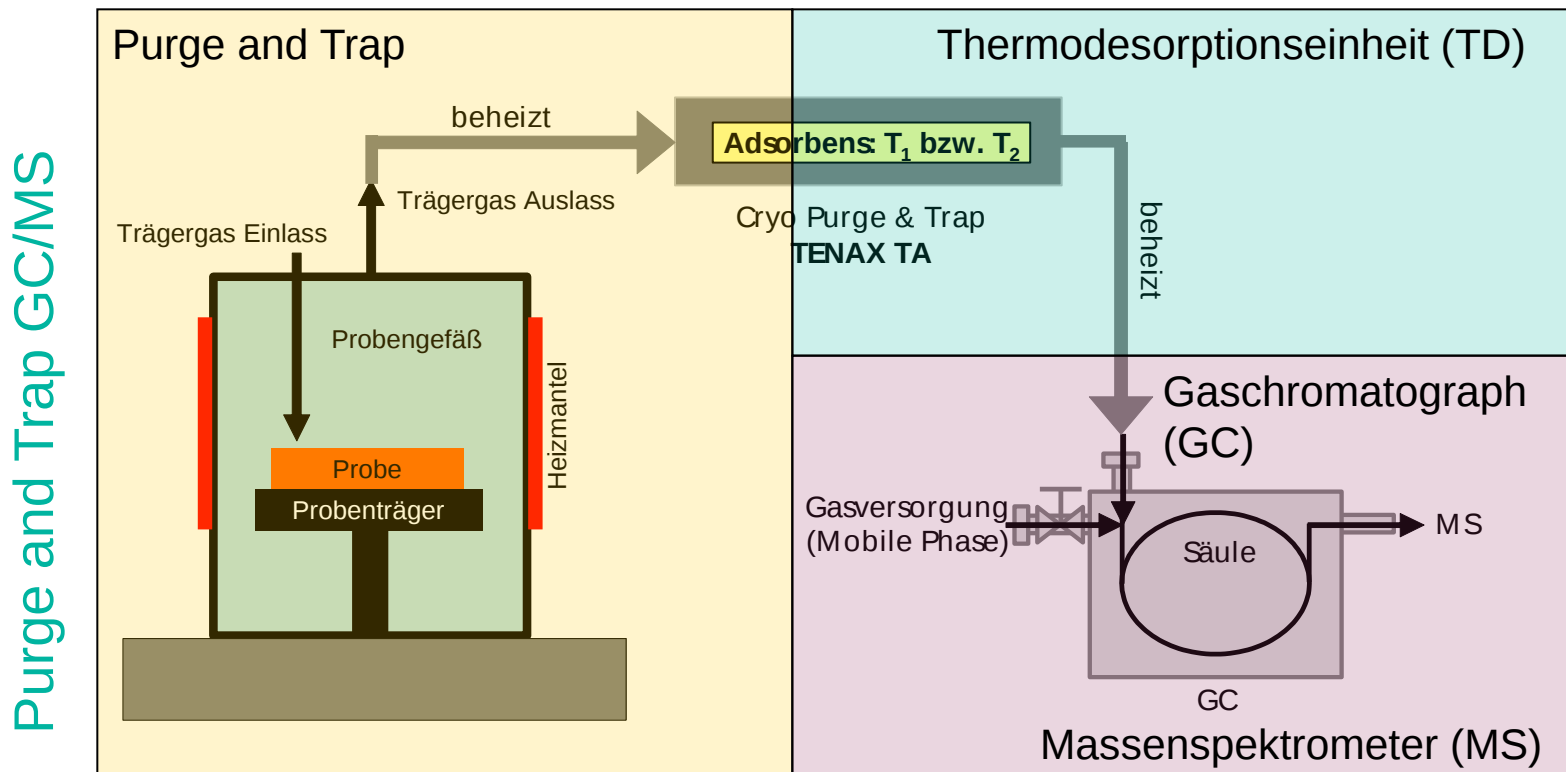
TD-GC/MS

TD-GC/MS
bietet breites
Spektrum an
detektierbaren
Kontaminanten

- Probenahmeverfahren: Thermo-Desorption (TD) mit Sorbensröhrchen (SOR)
- Separates Analyse-Verfahren: Gaschromatographie-Massenspektroskopie (GC-MS)

Grundlagen Messtechnik VOC durch TD-GC/MS

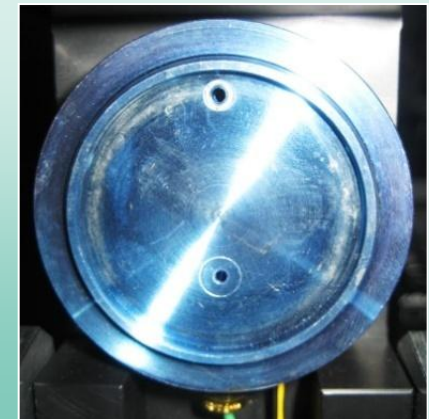
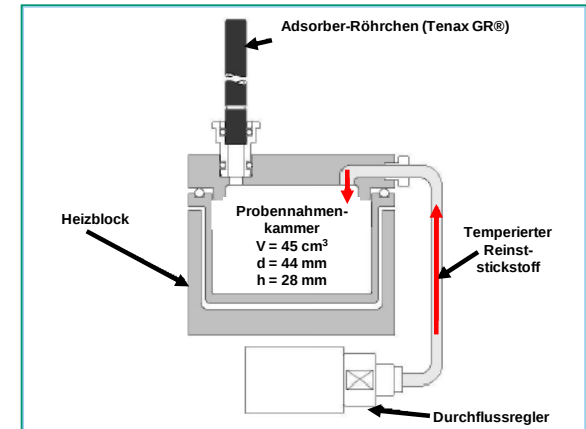
- Purge and Trap TD-GC/MS: Thermodesorption mit gekoppelter Gaschromatographie und Massenspektrometer; vorgeschaltete Probekammer und Adsorberröhrchen:
Emissionskammermessungen



Grundlagen Messtechnik VOC durch TD-GC/MS

Technische Umsetzung der Kammermessungen: Lösung

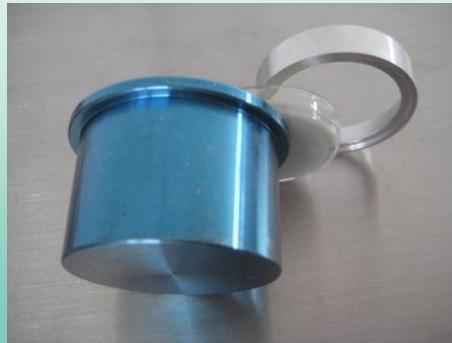
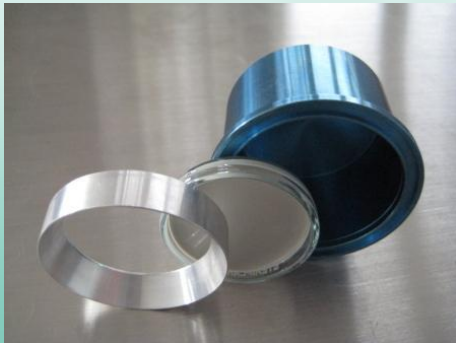
- Keine Temperatursenken: Komplette Kammer beheizt
- einfache Reinigung: Kammer separat reinigbar
- kleineres Kammervolumen: leer $V = 45 \text{ cm}^3$
- Lösung μ CTE Mikrokammer von MARKES International



Probenvorbereitung und -Lagerung

Technische Umsetzung Probenvorbereitung:

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



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.

Werkstoffklassifizierung nach VDI 2083-17 (draft)

Beispiel: repräsentativer Werkstoff bei 23 °C

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

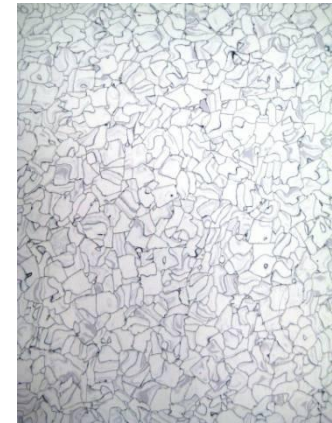
$A = 0,001 \text{ m}^2$
 $t = 1 \text{ s}$
 $m_{\text{TVOC}} = 0,085 \text{ ng}$

$A = 1 \text{ m}^2$

$t = 1 \text{ s}$

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

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



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

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



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

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

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

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

Die durch das Einbringen von VOC-emittierenden Werkstoffen zu erwartende ISO-AMC-Klasse eines Reinraums (CR) mit bekannten Betriebsparametern im stationären Zustand 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

$\sum SER_m$ = Summe aller SER_m relevanter Materialien

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



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

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

Beispielwerte:

A_{CR} = 100 m²

V_{CR} = 300 m³

LWR_{CR} = 0,15 1/s

FLA_{CR} = 0,1

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

Zischenresumee Ausgasung aus Werkstoffen und in Produktions-/Fertigungslösungen

- Partikelemissionsverhalten nun möglich
 - Werkstoff- und Reinraum-Klassifizierung bzgl. Ausgasungen: nun möglich
 - Bislang keine Messmethode, welche eine direkte Abschätzung realer Umgebungen ermöglichte
 - Richtlinie VDI 2083 Blatt 17 (draft) ermöglicht Klassifizierung von Materialien hinsichtlich deren **VOC-Ausgasungseigenschaften** durch:
 - Vorbereitung und Lagerung der Materialprobe
 - Probenahme durch Mikroammermessung
 - Auswertung durch TD-GC/MS
 - Klassifizierung des Materials anhand der ermittelten spezifischen Emissionsrate
 - Mögliche Abschätzung des TVOC-Levels realer Produktionsumgebungen
-