

Molekulare Kontamination in Reinstgasen

Modifikationen der SAW Messmethode

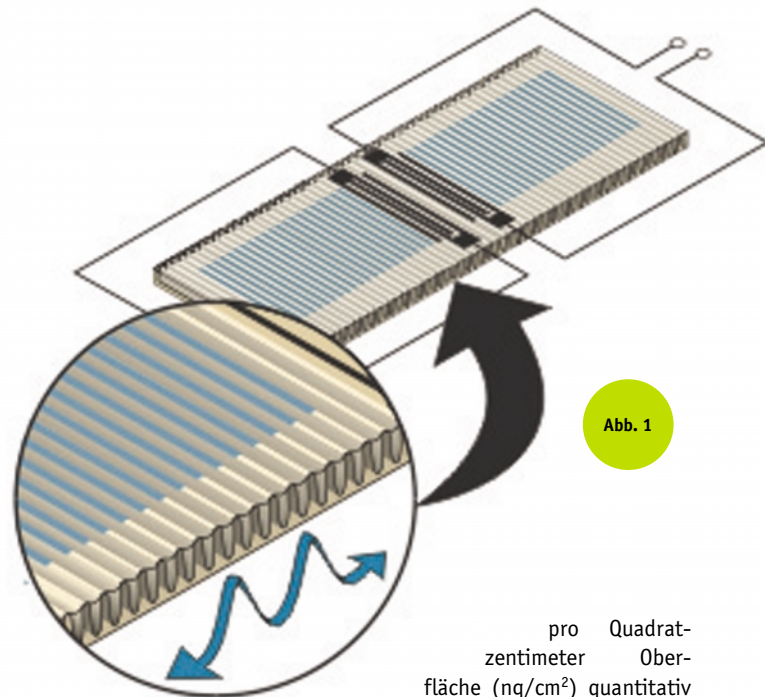
Zahlreiche Beiträge – nicht zuletzt in der GIT ReinRaum-Technik [1,2] – beschäftigen sich mit dem Problemfeld molekularer Kontamination in der Reinraumluft. Dort ist mittlerweile klar, dass diese Verschmutzungsart stetig mehr Beachtung fordert [4] und sukzessive den gleichen Stellenwert bekommt wie das klassische Partikelmonitoring. Diese Bedeutung verschärft sich selbstverständlich in Mini-environments, in denen häufig überhaupt keine Partikel, sehr wohl aber molekulare Verunreinigungen nachzuweisen sind. In der bisherigen Diskussion ist allerdings das Thema Reinstgase überraschend wenig thematisiert, obwohl die Anforderungen an die Qualität dieses Produktionsmittels enorm sind. Der Beitrag zeigt einen neuen messtechnischen Ansatz auf, der es erstmalig ermöglicht, molekulare Kontamination teilselektiv in Reinstgasen zu erfassen. Er befasst sich ebenso mit dem schrittweisen Ausbau der Selektivität.

Begriffe

AMC (airborne molecular contamination) ist der mittlerweile etablierte Überbegriff für in der Reinraumluft enthaltene molekulare Schadstoffbestandteile. Dabei ist sorgfältig zu beachten, dass diese Bezeichnung zunächst einen Summenparameter definiert, den ein SEMI Dokument (SEMI F21-95) in Untergruppen strukturiert: Säuren (Klasse A), Basen (Klasse B), kondensierbare Stoffe (Klasse C) und Dotierstoffe (Klasse D). Weitere Erläuterungen, insbesondere auch zu den Quellen der AMC und ihren Auswirkungen auf das Produkt sind der Literatur [1,2] zu entnehmen.

Nachweis von AMC

Grundsätzlich existieren schon seit längerer Zeit eine Reihe von Nachweismethoden für Luftgetragene Molekulare Kontamination. Ionenchromatografische Messsysteme (IC), Gaschromatografen mit massenspektrometrischer Detektion (GCMS) und atomare Absorptionsspektrometer (AAS) sind einige der bekannteren Stellvertreter. Um hohe Massenempfindlichkeiten zu bekommen, die den geringen Belastungen von reinen Räumen angemessen sind, werden üblicherweise Sorptionseinheiten vorgeschaltet. Durch diese wird die Luftprobe kontinuierlich geführt um die zu erfassende Kontamination aufzukonzentrieren. Danach erfolgt erst die Weiterleitung zum IC/GCMS/AAS Nachweis. Aus der Beschreibung geht hervor, dass diese Nachweismethoden nicht kontinuierlich sind, da erst Probegas aufkonzentriert werden muss. Ferner ist die Nachweiskette komplex genug um sie nur erfahrenem Laborpersonal zu überlassen. Vorteil der Methoden ist zweifellos die Selektivität, d.h. die Identität der kontaminierenden Spezies kann ermittelt werden. Um reinste Medien zeitnah mess-



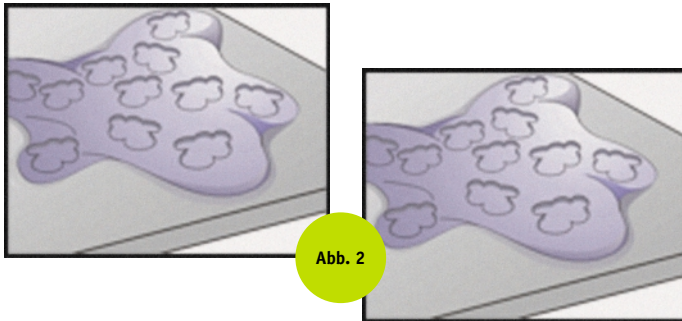
technisch überwachen zu können, ist der Übergang auf eine echt kontinuierliche Methode unumgänglich.

On-line-Nachweis von AMC

Die derzeit praxistauglichste Methode um molekulare Kontaminationen kontinuierlich zu erfassen erfolgt durch die Ausnutzung eines Oberflächeneffektes. Dieser Effekt setzt auf die Resonanzveränderung eines oszillierenden Siliziumkristalls bei Anlagerung von Fremdmasse. Eine spezielle Schwingungsform, die akustische Oberflächenwelle (Englisch: surface acoustic wave – SAW, siehe Abbildung 1 und Literatur [3]), ist namensgebend für das Verfahren. Die Oberfläche von SAW-Sensoren schwingt im MHz-Frequenzbereich und molekulare Ablagerungen auf der Oberfläche vermindern die Resonanzfrequenz.

Es werden Frequenzänderungen gemessen – und zwar relativ zu einem Referenzsensor. Durch den Frequenzvergleich wird eine molekulare Oberflächenkontamination in der Maßeinheit Nanogramm

pro Quadrat-zentimeter Oberfläche (ng/cm^2) quantitativ bestimmt. Parameter wie Auflösungsvermögen, Störeffekte und Empfindlichkeit werden an anderer Stelle diskutiert [5]. In der jüngeren Vergangenheit bestand das Problem in dem Umstand, dass diese Messtechnik zwar hochempfindlich, jedoch beinahe vollkommen unselektiv war. Es existierten lediglich Silizium-Oberflächensysteme (als Simulation einer Wafer-Oberfläche), die „spezifisch“ für organische Kontaminanten (SEMI-Stoffklasse C) waren. Darüber hinaus musste auf Selektivität verzichtet werden. Aussagen zu den im Messverlauf adsorbierten Stoffen konnten nur im Nachhinein mit komplexen Labor-Nachweismethoden (TOF-SIMS – time of flight secondary ion mass spectrometer) gemacht werden. Dies liefert insgesamt genug Motive um die Selektivität der SAW-Methode voranzutreiben. Der Lösungsansatz liegt in einer gezielten Veränderung der Sensoroberfläche. Ziel ist es, die Oberfläche des Sensors chemisch selektiv für diejenigen Stoffe zu gestalten, die tatsächlich von messtechnischem



Interesse sind. Derzeit stehen hier – neben organischen Kohlenstoffverbindungen – Schwefeloxide und anorganische Säuren auf der Wunschliste von Analytikern in der Halbleiter-, Elektronik- und Optikindustrie. Ein erster Teilschritt zur Selektivität wird durch die Verwendung von Oberflächen gemacht, die zumindest für andere Semistoffgruppen teilweise selektiv sind. Diese Beschichtungen sind in der derzeit verfügbaren Technologie Kupfer, Silber und Permalloy. Dabei sind Silber und Kupferoberflächen gute Detektorschichten für gasförmige anorganische Säuren – mithin also für AMC der SEMI Stoffklasse A. Kupfersensoren eignen sich besonders für den Nachweis von HCl, HF, HBr, Cl₂ und Stickoxiden NO_x. Silberflächen werden bevorzugt zur Detektion von Schwefeloxiden SO_x, H₂S und NO_x eingesetzt.

In Sonderanwendungen werden ferner Permalloy (Legierung aus Eisen und Nickel) Oberflächen verwendet, um die Korrosion zu detektieren, die auf die Oberflächen von Festplatten-Schreib/Leseköpfen wirkt. Die Fortschreibung dieser Entwicklungen geht derzeit in die weitere Erhöhung der Selektivität, indem SAW-Oberflächen durch gezielte Beschichtungen mit Polymeren behandelt werden (s. Abb. 2), welches das selektive Ankoppeln von AMC-Kontaminanten erlaubt.

Designmodifikation zum Einsatz in Gasleitungen

Die ersten technischen Umsetzungen von SAW-Sensoren waren Messgeräte, die darauf basieren, dass die Luftprobe durch Diffusion auf den Sensor gelangt. Diese etwa zigaretenschachtelgroßen Geräte werden mittlerweile mit

SiO₂-, Cu- und Ag- Sensoroberflächen erfolgreich in Reinräumen der Halbleiterindustrie eingesetzt. Eine logische Weiterentwicklung ist die Ablösung des Diffusionsprinzips durch eine wohldefinierte Zwangsdurchströmung. Dazu wird der vormals freiliegende SAW-Sensor druckfest gekapselt und mittels zweier VCR Verschraubungen für den Anschluss an eine Gasversorgung vorbereitet (s. Abb. 3). Der somit entstehende Messaufbau ähnelt sehr stark dem konventionellen Diffusionsaufbau, jedoch ist der Sensor nur noch über eine druckfeste Verschraubung zugänglich. Während klassische SAW-Sensoren mit Diffusionsprinzip eher für das Reinraummonitoring und die Überwachung/Effizienzbestimmung von chemischen Filterstufen gedacht sind, erschließt das Durchflussdesign neue Anwendungsfelder. Es wurde gewählt, um den Durchflusssensor in Produktionstools (Stepper/Scanner, Diffusionsprozesse, Nassätzung) aber auch in Druckleitungen zu integrieren. Da die Druckfestigkeit bis 7 bar gegeben ist, lassen sich korrosive Gasspuren oder kondensierbare Kohlenstoffverbindungen direkt in Stickstoff oder Luftnetzen nachweisen. Der Normdurchfluss von 1 (oder 0,1) Kubikfuß pro Minute stellt sicher, dass diese System auch zusammen mit einem konventionellen optischen Partikelzähler (OPC) betrieben werden kann. Die Echtzeit Datenerfassung wird üblicherweise auch parallel zu einem OPC betrieben, da die digitalen Schnittstellen des SAW-Gerätes einen kontinuierlichen Datenstrom in geeignete Softwarepakete erlauben.



Abb. 3

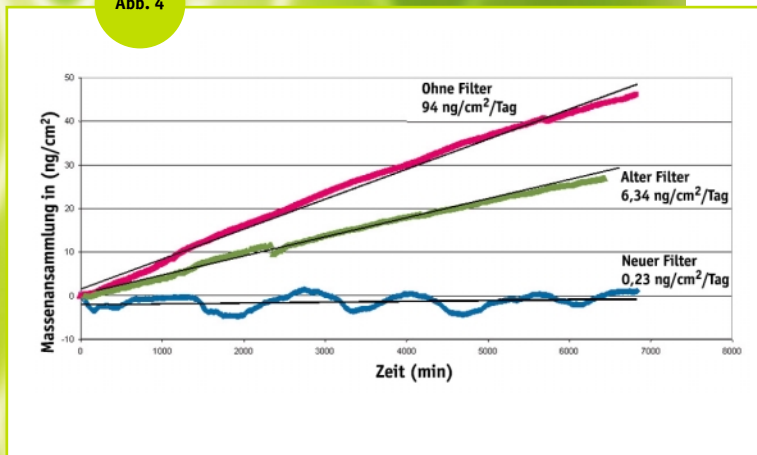


Abb. 4

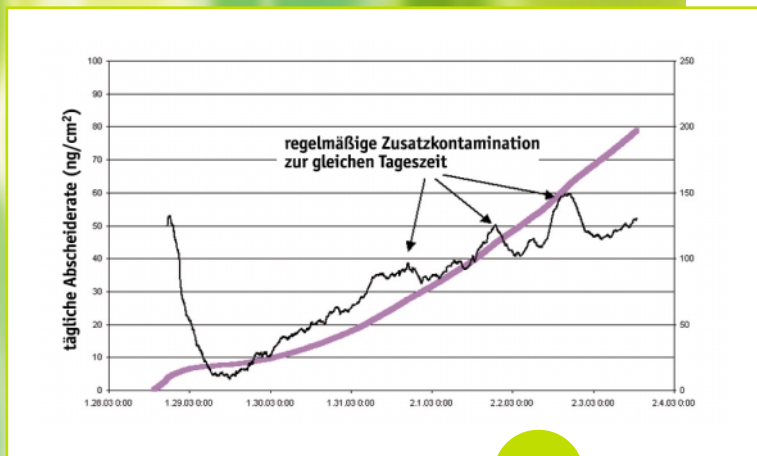


Abb. 5

Daten aus der messtechnischen Praxis

Auf die Diskussion typischer Messwerte von SAW-Sensoren mit SiO₂ Sensoroberfläche wird ausführlich in der Literatur [5] eingegangen, daher seien an dieser Stelle Beispiele von Ag- und Cu- Systemen diskutiert. Abbildung 4 zeigt die Messergebnisse eines SAW Sensors über eine Woche – bestückt mit einem Silberdetektor. Das Messsystem eignet sich besonders zum Spurennachweis von SO₂, und so wurde es in eine Wafer Belichtungsanlage (Stepper mit 248 nm Wellenlänge) integriert. Die obere Messkurve (rot) zeigt die SO₂-Belastung ohne chemische Filterung im Prozesstool. Die tägliche SO₂-Abscheiderate liegt bei etwa 10 ng/cm². Wird das Tool mit chemischem Adsorptionsfilter betrieben, kann die SO₂-Belastung selbst bei einem alten Filter um den Faktor 2

vermindert werden (mittlere Kurve – grün). Bei neuwertigen Filtereinheiten (untere Kurve – blau) reduziert sich die verbleibende Belastung um mehr als einen Faktor 40. Die Testserie liefert somit wertvolle Hinweise um die Einsatzdauer der chemischen Filter zu optimieren.

Eine Messkurve (über einen Zeitverlauf von ebenfalls einer Woche) mit Kupfersensor zeigt Abbildung 5. Der vermutete Kontaminant besteht hier aus Chlorspuren. Der langfristigen täglichen Sensorbelastung von etwa 10 ng/cm² sind Spitzenbelastungen überlagert, welche typischerweise zu identischen Tageszeiten auftreten. Dies liefert natürlich Prozessinformationen, die äußerst nützlich zur Optimierung der Produktion sind.

Randbedingungen

Wie in dem Beitrag [5] diskutiert, gehen die SAW-Sensoren nach Erreichen einer bestimmten Massenbelegung in Sättigung. Auch für die neuen Ag-, Cu- und Permalloy-Oberflächen gilt, dass der schwingende Kristall regelmäßig getauscht werden muss. Es ist von Wechselintervallen zwischen 8 und 12 Wochen auszugehen, wobei die tatsäch-

liche Stärke der Kontamination natürlich stark in die zu erwartende Lebensdauer eingeht.

Fazit und zukünftige Entwicklungen

Insgesamt haben AMC-Sensoren die Praxisreife erreicht, die ihren Einsatz nicht schwieriger als den eines Streulicht Partikelzählers macht. Es existieren bereits verschiedene Oberflächensysteme, die gewisse Teilelektivitäten erreichen und zumindest die SEMI Stoffgruppen A und C abdecken. Die Integration in Prozesstools und Gasdruckleitungen erweitert den Einsatzbereich massiv. Binnen Jahresfrist wird über Entwicklungen zu berichten sein, welche durch geeignete Oberflächenbeschichtungen eine weitere Erhöhung der Selektivität erzielen und weitere Einsatzgebiete erschließen.

Literatur

- [1] Kümmerle: AMC: Luftgetragene Kontamination, GIT ReinRaumTechnik 2/2000
- [2] Forslund, O'Reilly, Scharnberg: Lösungsansätze zur AMC-Minderung in Reinräumen, ReinRaumTechnik 2/2001
- [3] Ballantine, et al: Acoustic wave sensors, Academic press, Inc, San Diego, CA USA (1997)
- [4] Kinkead, et al: Forecast of airborne molecular contamination limits for the 0,25 micron high performance logic process, SEMATECH technology transfer #95052812A-TR(1995)
- [5] Dressler: Luftgetragene Molekulare Kontamination AMC, GIT ReinRaumTechnik 3/2001

DER AUTOR

Jörg Dressler
 PMT Partikel Messtechnik AG
 Steinstr. 3/1
 D – 71296 Heimsheim
 j.dressler@pmt-ag.com
 Tel.: 07033/5374-0
 Fax: 07033/5374-22

INFORMATIONEN Easy Info 202