

ПЕРСПЕКТИВЫ МОНИТОРИНГА ЗАГРЯЗНЕНИЙ ВОЗДУШНОЙ СРЕДЫ ЛЕТУЧИМИ МОЛЕКУЛЯРНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Статья публикуется с разрешения журнала «Cleanroom Technology», май 2014 (www.cleanroomtechnology.com)

Томас Хита,
Анне Рауш,
Олав Верхан,
Фолкер Эберт

Загрязнение воздушной среды летучими молекулярными соединениями является одной из наиболее распространенных проблем в сфере производства полупроводниковой, фотоэлектрической и светодиодной продукции, однако технологии мониторинга и измерения этих загрязнений часто отстают от развивающихся технологий производственных процессов. Настоящий исследовательский проект ЕС позволит коренным образом изменить ситуацию.

Технологический прогресс в некоторых высокотехнологических отраслях обеспечивается возможностью работы с объектами все уменьшающихся размеров, что, в свою очередь, усложняет процесс метрологического мониторинга. Загрязнение молекулярными веществами воздушной среды (англ. AMC – *Airborne Molecular Contamination*) – это химическое загрязнение веществами, содержащимися в воздушной среде в форме аэрозоля или испарений, которое оказывает пагубное воздействие на продукты, процессы или приборы и приспособления. Особенно критичен контроль AMC для производства полупроводниковой и фотоэлектрической продукции, сверхъярких и органических светодиодов, а также в нанотехнологических процессах. В 2013 Европейским Союзом был запущен новый исследовательский проект, целью которого является расширение возможностей по мониторингу загрязнения воздушной среды молекулярными веществами.

В 2011 году по оценке Европейской Комиссии наибольшее количество исследований и разработок было проведено в секторе производства полупроводниковой продукции [1]. В Европе этот сектор охватывает более 110 000 тысяч ра-

бочих мест и дополнительно дает работу еще 500 000 человек. Общемировой рынок полупроводниковой продукции в 2011 году оценивался в 215 млрд. евро [2]. В секторе такого объема, где доходность напрямую зависит от выхода продукта, даже незначительное изменение этого показателя позволяет сэкономить миллионы евро.

Поскольку AMC является и останется в будущем одним из основных факторов, влияющих на выход продукта, потребность в технологиях, позволяющих контролировать AMC, очень высока. Более эффективное внедрение мониторинга повысит конкурентоспособность европейской промышленности.

Основная задача

Образование и поведение летучих молекулярных загрязнений в воздушной среде производственных помещений до сих пор малоизучены из-за отсутствия достаточно чувствительных методов количественного определения этих веществ в реальном времени. Основными источниками AMC являются химические вещества, используемые в процессе производства, повреждение фильтра, строительные и конструкционные материалы, из которых изготовлено здание и непосредственно чистое помещение, а также персонал.

В производственной среде основным источником AMC являются химические вещества, используемые в технологическом процессе. Эти вещества оказывают разрушительное воздействие на процессы микрообработки. Молекулы этих веществ зачастую весьма реактивны и легко абсорбируются поверхностями, в связи с чем и возникают трудности их удаления и измерения. Загрязнение химическими веществами может привести к коррозии металлических поверхностей полупроводниковых пластин или оседать и накапливаться в виде загрязнений на различных поверхностях (например, оптических приборов или пластин) в результате их конденсации.

Химические загрязняющие вещества очень разнообразны по своему составу и типу. Это могут быть кислоты, основания, конденсируемые вещества, допанты и металлы. Список наиболее вредных веществ представлен на сайте ITRS (англ.



Чистое помещение немецкого физико-технического института – одного из партнеров проекта

International Technology Roadmap for Semiconductors – Международная топологическая карта для полупроводников) [3]. Поскольку концентрации таких загрязнителей в воздушной среде чрезвычайно малы (они измеряются в ppb – количество молекул на миллиард), обнаружить их очень сложно. Регуляторные нормы, технологии и аналитические возможности в этой области менее развиты по сравнению со сферой мониторинга загрязнения посторонними частицами [4].

Для мониторинга АМС чаще всего применяются метод масс-спектрометрии для анализа проб воздушной среды и контрольные пластины образцов-свидетелей, несмотря на их многочисленные недостатки. Однако во многих случаях мониторинг АМС даже не проводится. В доступных на рынке газовых анализаторах, как правило, применяются технологии фотоакустической (англ. PAS – *Photoacoustic Spectroscopy*) или внутрирезонансной (англ. CES – *Cavity Enhanced Spectroscopy*) спектроскопии, хотя эти методы разрабатывались для других целей. С научной точки зрения наиболее перспективными являются методы оптического измерения, применяемые для обнаружения в реальном времени сильно разреженных газов. Обычно чувствительность промышленных газоанализаторов, использующих технологию CES, находится на уровне ppb, а сам анализ занимает несколько минут, в зависимости от анализируемого вещества.

Устройство, с помощью которого можно провести анализ и получить результат в течение одной минуты, позволит более своевременно обнаружить превышение допустимого уровня загрязняющих веществ в воздушной среде, определить источник загрязнения и принять необходимые меры еще до потери данных и/или ухудшения качества продукта.

Имеющиеся на данный момент приборы и инструментарию для осуществления мониторинга воздушных молекулярных загрязнений непрактичны из-за их высокой стоимости, больших размеров, ненадежности или сложной эксплуатации. Кроме того, существует проблема отсутствия эталонных образцов для количественной оценки уровней загрязнений АМС в производственной среде. Эталонные образцы такого важного вещества как аммиак, предоставляемые национальными институтами метрологии (англ. NMIs – *National Metrology Institutes*), содержат его в количестве 1 ppm, что гораздо выше обычного допустимого предела для производства.

Что касается других молекулярных веществ-загрязнителей воздушной среды, таких как слаболетучие органические соединения (англ. sVOCs – *Semi-volatile Organic Compounds*), то для них стандартные образцы вообще отсутствуют. Обычно в таких случаях используются специально подобранные для каждого конкретного случая системы для генерации газовой смеси с неизвестными характеристиками проницаемости или диффузии, из-за чего концентрацию полученного газа невозможно интерпретировать в международной системе единиц СИ. В качестве альтернативного варианта используются стандартные образцы газа в баллонах неизвестного или даже заведомо плохого качества, которые анализируются и разбавляются с помощью регуляторов массового расхода газа.

Проект

В рамках Европейской программы метрологических исследований EMRP (англ. *European Metrology Research Programme*) стартовал новый проект «MetAMC», в котором приняли участие эксперты, имеющие многолетний опыт работы с высокочувствительными измерительными методами и стандартными образцами. Целью этого проекта является проведение всестороннего исследования текущих и будущих

Проект Европейской программы метрологических исследований по изучению загрязнений воздушной среды летучими молекулярными веществами – «MetAMC»

Срок проведения: 2013-2016.

Стоимость: 2,9 млн. долл. США.

Задачи:

- Изучение принципов и практического применения методов фотоакустической (PAS) и внутрирезонансной (CES) спектроскопии для мониторинга АМС в реальном времени.
- Разработка улучшенного метода NICE-OHMS с более высокой чувствительностью для выявления АМС.
- Расширение области применения газовой хроматографии для мониторинга АМС.
- Разработка динамического метода для отслеживания уровней АМС.

Партнеры проекта:

Mittateknikan Keskus (MIKES), Финляндия
Cesk. metrologick. institut Brno (CMI), Чешская Республика
Istituto Nazionale di Ricerca Metrologica (INRIM), Италия
Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB), Германия
VSL B.V. (VSL), Голландия
NPL Management Limited (NPL), Великобритания
HC Photonics Corporation (HCP), Тайвань
Politecnico di Torino (POLITO), Италия

методов мониторинга химических загрязняющих веществ. В рамках проекта будет проведено исследование недостатков методов PAS и CES, связанных со временем анализа и пределами обнаружения – двумя наиболее критичными факторами для мониторинга чистых помещений.

На втором этапе будет проведена оценка неопределенности и отслеживаемости методов измерений для подтверждения их соответствия стандартам высококачественных измерений, необходимых в производстве полупроводников. На основании полученных данных будет проведен анализ пригодности метода мониторинга АМС. Для точной оценки возможности практического применения обоих методов их исследование на приемлемость будет проводиться в условиях чистых помещений.

Согласно Международной топологической карте для полупроводников [5] методы мониторинга АМС в реальном времени являются одной из ключевых потребностей отрасли. Если в ходе проекта будет обнаружено, что хотя бы один из анализируемых методов может быть эффективно применен на практике, это станет инновационным решением проблемы отсутствия эффективных методов мониторинга АМС в производстве полупроводников.

Этот проект также позволит изучить практическое применение других методов спектроскопии помимо PAS и CES (последний включает спектроскопию внутрирезонансного ослабления сигнала во времени и усиленную резонатором лазерную абсорбционную спектроскопию) для мониторинга АМС. В частности, в рамках проекта будет проведен анализ возможностей практического применения сверхчувствительной помехоустойчивой резонансной оптической гетеродинной молекулярной спектроскопии (NICE-OHMS), что будет иметь большое значение для определения методик, способных выявить загрязняющие вещества в сверхмалых количествах.

Проект «MetAMC» будет охватывать также и неспектро-скопические методы анализа. В частности, будет проведено сравнительное исследование новых методов мониторинга AMC в автономном режиме и классической газовой хромато-графии с целью определения более эффективных способов применения лабораторного оборудования, широко исполь-зуемого для мониторинга AMC.

Наличие годных эталонных образцов имеет особенно важное значение для калибровки оборудования и периоди-ческой проверки результатов измерений. Калибровка газо-анализатора микропримесей обычно проводится с помощью баллонов с эталонными газовыми смесями. Приготовление этих смесей осуществляется гравиметрическим методом, предусматривающим взвешивание газообразных или жид-ких компонентов с высокой степенью чистоты в баллонах. Такой способ взвешивания обычно позволяет снизить отно-сительную неопределенность до 0,02% [6], однако в случае химически активных газов гравиметрический метод далеко не так точен. Это наглядно можно представить на приме-ре сравнения результатов, полученных с помощью смеси CCQM-K46, содержащей аммиак, одно из критических для производства полупроводников загрязняющих веществ, в концентрации 30 ppm и азот.

Даже, несмотря на то что количество аммиака в эталон-ной смеси более чем на 3 порядка превышает показатель, обычно наблюдаемый в чистом помещении, при анализе сме-си наблюдается значительное расхождение результатов. При более низких концентрациях расхождение будет еще выше [7]. Поскольку многие молекулярные вещества этого класса обладают высокой химической активностью (например, хло-ристый водород или фтористый водород), такие результаты вызывают большие опасения, особенно учитывая растущую потребность отрасли в подобных эталонных смесях.

Впрочем, для других молекулярных загрязнителей воз-душной среды, включая низколетучие органические соеди-нения, также не всегда доступны качественные эталонные образцы в баллонах. Это связано со сложностью изготов-ления таких образцов из-за высокой температуры кипения и, следовательно, низкого давления пара эталонных веществ. Одним из основных альтернативных вариантов является ди-намическое изготовление газовых смесей, описанное в стан-дарте ISO 6145 [8], т.е. смешение струи калибровочного газа известного объема (по массе) со струей комплементарного или дополняющего газа (как правило, азота или воздуха). Наиболее перспективными в этой области являются диффу-зионные методы, поскольку химическое вещество содержит-ся в инертной стеклянной пробирке. Однако диффузионные системы, используемые в NMI, не могут быть перевезены из метрологической лаборатории на предприятие для кали-бровки инструментов. Поэтому калибровка оборудования на месте требует разработки инновационного компактного дей-ствующего стандарта, что и является задачей этого проекта.

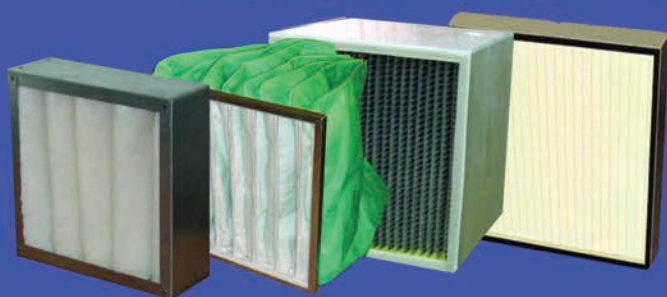
Справочные материалы

1. R&D ranking of the top 1000 non-EU companies by industrial sec- tor, in 'The 2011 EU Industrial R&D Investment Scoreboard'. Iri.jrc. ec.europa.eu/research/docs/2011/vol_II_3.pdf.
2. Latest Semiconductor Sales data, Brussels, 2 Aug 2012, [https:// www.eeca.europa.eu/data/File/ESIA_WSTS_PR0612m.pdf](https://www.eeca.europa.eu/data/File/ESIA_WSTS_PR0612m.pdf).
3. AMC definitions, www.itrs.net/Links/2011ITRS/Chapter%20Links/ Yield/AMC_ITR_Definitions_090724_AN.xls.
4. ISO 14644-8 Classification of airborne molecular contamination.
5. The International Technology Roadmap for Semiconductors, 2011 Edition, www.itrs.net/links/2011ITRS/Home2011.htm.
6. MJT Milton, GM Vargha and AS Brown; Metrologia 48 R1-R9 (2011).
7. AMH van der Veen et al 2010. International comparison CCQM-K46: Ammonia in nitrogen. Metrologia 47 08023 (2010).
8. ISO 6145: Gas analysis – preparation of calibration gas mixtures us- ing dynamic volumetric methods www.iso.org.



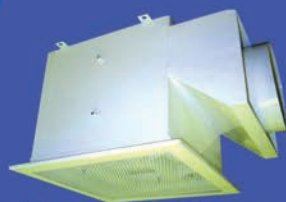
ФИЛЬТРЫ ВОЗДУШНЫЕ

ДЛЯ ЧИСТЫХ ПОМЕЩЕНИЙ ЛЮБЫХ
ТРЕБОВАНИЙ ЧИСТОТЫ



ФИЛЬТРЫ КЛАССОВ G3 - H17
ГОСТ Р 51251-99 (EN 779 и EN 1822)

Фильтрующие камеры
(СКФ и ССФ)
для размещения карманных
и складчатых фильтров



Модули (МВ) для
установки HEPA фильтров

