

Linde-Beteiligung am Eureka-Projekt 1535 MEDEA

(Micro Electronic Developments for European Applications)

D. Heller, Unterschleißheim

1. Begründung und Zielsetzung von MEDEA

Die Fertigung hochintegrierter, elektronischer Schaltkreise ist ein komplexer Massenprozeß mit vielen Ausbeute-entscheidenden Einzelschritten. Aufgrund der Stückzahlen und der komplexen Prüfverfahren ist eine hundertprozentige Qualitätskontrolle auch nach kritischen Fertigungsschritten in der Regel nicht möglich.

Diese Lage verschärft sich noch kontinuierlich durch das bisher erstaunlich genaue Gesetz von Moore, wonach sich die Integrationsdichte von elektronischen Schaltkreisen etwa alle 2 Jahre vervierfacht, was stets mit kleineren und damit fertigungstechnisch empfindlicheren Strukturen einhergeht. So bestehen heute die Schichtdicken von Gate-Oxiden in CMOS-Transistoren bei Speicherbausteinen aus nur noch wenigen hundert Moleküllagen. Jede Unregelmäßigkeit in dieser Struktur erhöht die Gefahr des elektrischen Durchschlags und damit des Totalausfalls des gesamten Schaltkreises.

Wer in diesem weltweiten, erfolgsentscheidenden Effizienzwettkampf mithalten will, muß gezielte Anstrengungen zur Sicherung oder Steigerung der Qualität seiner Fertigungsprozesse unternehmen.

Während in den Vorläufer-Projekten von MEDEA, JESSI-1 und -2 mehr die fertigungstechnologischen Grundlagen für Halbleiterstrukturen bis herab auf 0,35 µm untersucht wurden, sollten in MEDEA eher anwendungsnahe Entwicklungen der aktuellen Halbleitertechnik betrieben werden. Allerdings sollte die Fertigungs-

technologie dabei auch an 0,15 µm-Strukturen angepaßt werden.

Dies wurde bei der Festlegung der Hauptthemen („Core Competences“) innerhalb MEDEA deutlich.

2. Organisatorische Struktur von MEDEA und des Gase & Chemikalien-Projekts „On-Site Gases & Chemicals“

2.1 Gründung MEDEA

Das Gründungsdokument „MEDEA Frame Agreement“ (MFA) wurde 1996 von folgenden europäischen Halbleiter-Firmen unterzeichnet:

Alcatel, ARM, Ericsson, Infineon, Intracom, Italtel, Mentor Graphics, Nokia, Philips, ST-Microelectronics, VSI-Alliance.

Daneben wurde eine ganze Reihe von Instituten und Universitäten als „Corporate Members“ angebunden.

Auch hier kann man erkennen, daß der Entwicklungsschwerpunkt von der Grundlagen-Forschung hin zu neuen Anwendungen der Mikroelektronik verschoben werden sollte.

In diesem MFA wurden entsprechend den EUREKA-Regeln die generellen Ziele des Projekts, die innere Struktur, die Bedingungen zur Teilnahme und die Grundsätze zur Verwertung der Ergebnisse festgelegt.

Das Programm wurde in sechs Core Competences gegliedert:

1. Multimedia Technologies
2. Communication Technologies
3. Automobile & Traffic Applications
4. Design Techniques

5. CMOS based Technology Platforms
6. Manufacturing Technologies

Jedes Projekt in MEDEA mußte einer dieser Kernkompetenzen zugeordnet werden.

2.2 Förderung

Ein wesentliches Ziel von MEDEA war u.a., durch öffentliche Förderung und Kooperation aller beteiligten Firmen in horizontaler und vertikaler Richtung die vermuteten Wettbewerbsnachteile der europäischen Halbleiterindustrie gegenüber der U.S. amerikanischen und fernöstlichen auszugleichen. Als geeigneter Rahmen für ein öffentlich gefördertes, europäisches Verbundprojekt bot sich das EUREKA-Programm an, in das MEDEA im Jahre 1996 unter Projektnummer 1535 integriert wurde.

Damit standen die wesentlichen Rahmenbedingungen, wie z.B. Teilnahmeberechtigte, Kontrollmechanismen, Förderanteile usw. fest.

2.3 Regeln

- Zur Teilnahme berechtigt waren alle Firmen/Institute mit Stammsitz in Europa.
- Eine straffe Kontroll- und Verwaltungsorganisation sollte installiert werden.
- Projekte wurden von Firmen/Instituten vorgeschlagen, von der MEDEA-Administration geprüft, falls mit den Zielen und Bedingungen kohärent, akzeptiert und in die MEDEA Projektliste aufgenommen (=Erteilung „Label“).
- Dieses „Label“ berechtigte dann zur Beantragung von Fördermitteln bei der nationalen Regierung (die Förderung betrug in Deutschland grundsätzlich höchstens 50 % der Projektkosten, in anderen Ländern sehr verschieden).

Die Linde-Beteiligung am Projekt MEDEA wurde vom deutschen Bundesministerium für Bildung, Forschung und Technologie finanziell gefördert.

- Neben der Entwicklung neuer Produkte und Verfahren sollte die Kooperation in vertikaler (gesamte Wertschöpfungskette) und die in horizontaler (Teilung von Entwicklungskosten, Erfahrungsaustausch gleichartiger Partner) Richtung gefördert werden.
- Weiter sollten insbesondere „kleine und mittlere Unternehmen“ („KMUs“) integriert und gefördert werden.
- Alle Projekte mußten mindestens zwei aktive *industrielle* Partner *verschiedener* Nationalität umfassen.
- Forschungsergebnisse waren innerhalb der Projekte offenzulegen.
- Alle Partner eines Projekts haben ein kostenloses Nutzungsrecht an allen Patenten, die aus *diesem* Projekt hervorgingen.

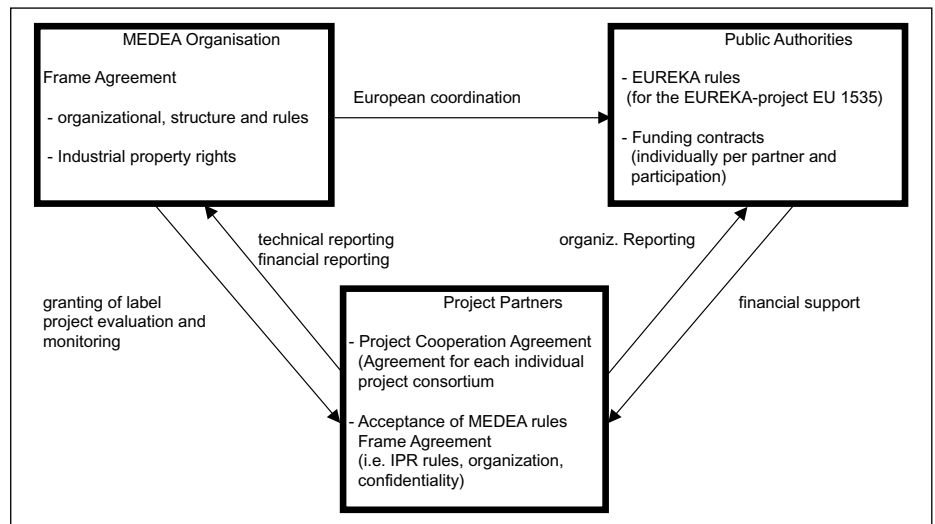


Bild 1 — Organisationsschema MEDEA

Auf Projektebene wurde das MFA durch ein projektspezifisches „Project Cooperation Agreement“ (PCA) ergänzt, in dem die Projektpartner die Struktur des MFA auf eben dieses spezielle Projekt abbildeten und sich damit mehr oder weniger freiwillig direkt den MFA-Regeln unterordneten.

2.4 Geplantes Budget

Das Budget für MEDEA über vier Jahre wurde vom MEDEA Board zusammen mit dem European MEDEA Committee (= Versammlung der Vertreter der nationalen Regierungen) auf insgesamt 2000 MEURO (ca. 4 Milliarden DM) geplant.

Es wurde gemäß *Tabelle 1* auf die sechs Core Competences verteilt.

Innerhalb MEDEA wurde als Maßeinheit für den Projektumfang ein Mannjahr („MY“) gewählt, welches pauschal, d.h. einschließlich aller Nebenkosten (Material, Abschreibungen, ...) mit 167 KEURO/MY bewertet wurde.

Völlig unabhängig davon lagen der Förderung durch die Deutsche Bundesregierung die nationalen Verordnungen zugrunde

(NKFT-88), in denen ein detaillierter Einzelnachweis der Projektkosten (Personal, Material, Forschungsaufträge, Reisen, Verwaltung,...) gefordert wurde.

2.5 Programm-Abwicklung und -Controlling

Bereits im MFA wurde festgelegt, die Projektbetreuung einem speziell dazu geschaffenen „MEDEA-Office“ zu übertragen. Dessen Aufgaben lagen vor allem im Finanz- und Termin-Controlling aller Projekte, dem Berichtswesen an die Subprogramm-Management-Boards und das MEDEA-Board, der Öffentlichkeitsarbeit und der Effizienz-Dokumentation gegenüber den nationalen Geldgebern.

Daneben beauftragte die Deutsche Bundesregierung die Deutsche Gesellschaft für Luft- und Raumfahrt (DLR) mit der nationalen Abwicklung des Programms, insbesondere der Abwicklung der Förderung und der Erfolgskontrolle.

Insgesamt ergab sich für die Projektteilnehmer in Deutschland eine doppelte Berichtspflicht, welche halbjährlich in

englischer (MEDEA-Office) und deutscher Sprache (BMBF/DLR) zu erfüllen war. Außerdem wurde jedes Projekt jährlich einem fachlichen und verwaltungstechnischen Review unterzogen.

Ein Schema der Organe und der Interaktionen in Medea sah dann entsprechend *Bild 1* aus.

2.6 Das Gaseprojekt MEDEA T-612: „On-Site Gases & Chemicals“

Das Gaseprojekt in MEDEA wurde mit dem entsprechenden Projekt für Flüssigchemikalien unter der Bezeichnung „On-Site Gases und Chemicals“ zusammengefaßt und unter der Projektnummer T-612 der Core Competence „Manufacturing Technology“ zugeordnet.

Die generelle Zielsetzung des gemeinsamen Materialien-Projekts in MEDEA wurde großteils von JESSI-2 übernommen, wobei die dort eher noch peripheren Themen wie Umweltschutz und Kostensenkung nun wesentlich stärker ins Zentrum der Aktivitäten rückten.

Naturngemäß war es für die beteiligten konkurrierenden Firmen eine schwierige Frage, wer welches Thema bearbeiten sollte. Immerhin mußten die Ergebnisse veröffentlicht und Nutzungsrechte an die beteiligten Wettbewerber kostenlos abgegeben werden.

Unter dem Druck der Erkenntnis, daß ohne Kooperation kein Projekt stattfinden würde, einigte man sich darauf, in MEDEA ausschließlich Themen zu bearbeiten, die als

Multimedia Technologies	467 MEURO	or	2800 MY
Communication Technologies	400	"	2400 "
Automobile&Traffic Applications	267	"	1600 "
Design Techniques	200	"	1200 "
CMOS based Technology Platforms	400	"	2400 "
Manufacturing Technologies	267	"	1600 "

Tabelle 1: Kostenaufteilung in MEDEA

nicht wettbewerbsrelevant und trotzdem von allgemeinem Interesse eingestuft wurden.

Daneben war klar, daß die MEDEA-Administration keine thematischen Überlappungen der Teilprojekte dulden konnte.

2.7 Organisation des MEDEA-Projekts T-612

Als realistisches Budget wurden für das Gesamtprojekt „On-Site Gases&Chemicals“ 40 MEURO (= ca. 80 MioDM) angesetzt.

Die Gesamt-Projektleitung wurde von SGS-Thomson (heute STMicroelectronics) mit Sitz in Crolles (F) übernommen und das Projekt gemäß der Verbrauchskette von Gasen und Chemikalien in die Teilprojekte (SPs)

1. Erzeugung, Qualitätskontrolle
2. Transport
3. Anwendung
4. Entsorgung, Recycling

gegliedert.

In jedem der o. g. Teilprojekte wurden dann Aufgaben („WPs“) von kleinen Firmen- und Institutgruppen formuliert und bearbeitet.

Der Project Leader (PL) vertrat das Projekt nach außen (MEDEA-Administration, andere MEDEA-Projekte) und verantwortete die Gesamt-Berichterstattung, die Subproject Leader (SPLs) waren für die Kommunikation und Berichterstattung innerhalb des Projekts und für die Teilprojekte verantwortlich.

Die Gesamtorganisation des Projekts T-612 stellte sich damit wie in Bild 2 gezeigt dar.

Die MEDEA-Administration forderte auch die Kooperation und Kommunikation zwischen den verschiedenen MEDEA-Projekten. Das Projekt T-612 war mit anderen MEDEA-Projekten gemäß Bild 3 verknüpft.

2.8 Linde-Aufgaben in MEDEA T612

Nach eingehender Diskussion der technische Aufgaben mit ihren Gase-Anwendern aus der Halbleiterindustrie und internen, markt-taktischen Überlegungen entschied sich Fa. Linde für die Bearbeitung folgenden Themen:

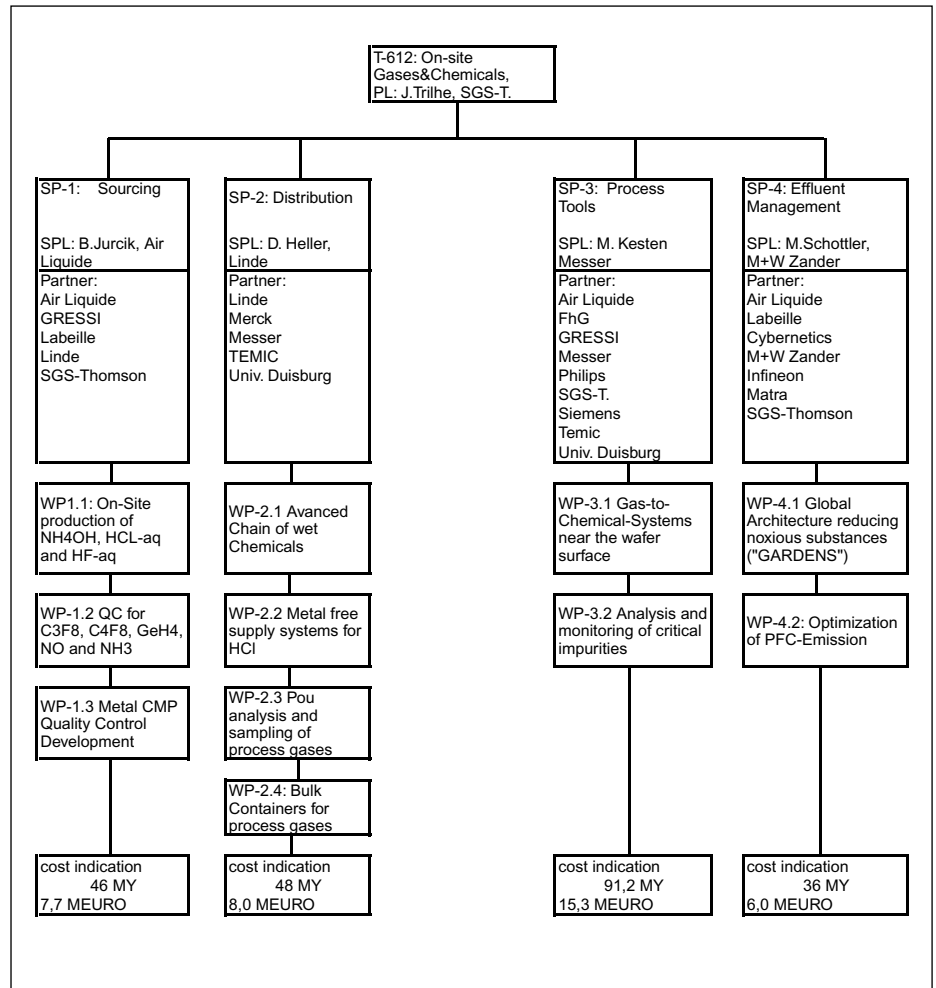


Bild 2 — Organisationsschema „On-Site Gases & Chemicals“

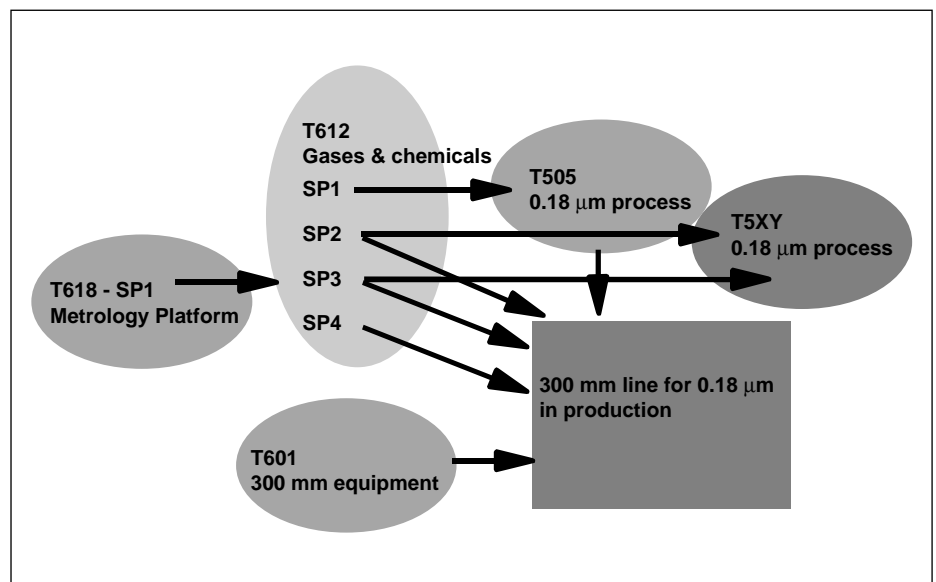


Bild 3 — Verknüpfung von „On-Site Gases & Chemicals“ mit anderen MEDEA-Projekten

1. Entwicklung von Analysenverfahren zur Qualitätskontrolle von Oktafluorpropan und -cyclobutan (WP-1.2)
2. Herstellung von Ammoniak der Reinheit 99,9999 % (= „6,0“), (WP 1.2)
3. Probenahme und Qualitätskontrolle von Prozeßgasen in einer Waferfabrik (WP-2.3)
4. Entwicklung von (1000 l-) Containern für hochreine, korrosive Prozeßgase (WP-2.4).
Dieses Thema wurde bewußt mit Fa. Messer geteilt:
Während Linde ausschließlich Behälter auf Basis „normaler“ Kohlenstoffstähle entwickelte, wollte Messer hier seinen Kryoformprozeß für Edelstähle einsetzen.

3. Entwicklung von Analyseverfahren zur Qualitätskontrolle von Oktafluorpropan und -cyclobutan

3.1 Begründung und Gliederung des Projekts

Die Forderung der Halbleitertechnologie nach niedrigeren Arbeitstemperaturen einerseits und das Bestreben, die Umwelt möglichst wenig mit Treibhausgasen und Ozon-schädigenden Substanzen zu belasten, erweckten einen neuen Bedarf an fluortragenden Gasen mit geringerer chemischer Stabilität als die bekannten Gase Tetrafluormethan oder Hexafluor-ethan. So wurden Oktafluorpropan und -cyclobutan einerseits bezüglich ihres Umwelt-Schädigungspotenzials und andererseits auf ihre Verwendbarkeit in diversen Halbleiter-Fertigungsprozessen untersucht, mit jeweils gutem Ergebnis: In der Umwelt verringerte die weit geringere mittlere Lebensdauer der neuen Gase sowohl das ODP als auch das GWP insgesamt, während Ätz- und andere Prozesse in der Halbleiter-Fertigung bei etwa 200 Grad geringerer Temperatur abliefern.

Da beide Gase in Europa so gut wie nicht in ausreichenden Qualitäten vorhanden waren, sollte Linde diese Gase bereitstellen. Dazu war jedoch die Entwicklung einer entsprechenden Qualitätskontrolle nötig. So wurde dann das folgendermaßen gegliederte Workpackage „Qualitätskon-

trolle für Oktafluorpropan und cyclobutan“ gestartet.

Struktur:

- Definition der potenziell enthaltenen Verunreinigungen (Linde) und deren gerade noch zulässigen Grenzwerte (Infineon).
Konzeption, Entwicklung, Aufbau und Leistungstest einer Analyseinheit, welche bezüglich Kosten, Selektivität, Nachweisgrenzen, Zeitaufwand und Zuverlässigkeit die rationelle Kontrolle der oben definierten Spezifikationen gestattete.

— Transfer dieser Analytik in die Produktion Elektronikgase von Linde in Unterschleißheim, Durchführen einer statistischen Prozeßkontrolle in der laufenden Produktion von C3F8 und C4F8.

— Markteinführung des Produkts

3.2 Anforderungen an die Analytik, Lösungskonzept

Da das Meßverfahren später in der Routineproduktion eingesetzt werden sollte, kam nur eines der dort standardmäßig praktizierten in Frage (Tabelle 2). Um möglichst alle Verunreinigungen in einem Analysenlauf bestimmen zu können, wählte

Gasart	H2O	O2+Ar	N2	CO	CO2	C3H8	CF4	C2F6	CHClF2	HF
C3F8	<1	<0,5	<2	<1	<1	<1	<10	<10	—	<0,1
C4F8	<1	<0,5	<2	<1	<1	—	<10	<10	<5	<0,1

Tabelle 2: Spezifikationen der beiden Gase, wie von Infineon festgelegt

Method:	Gas Chromatography
Column:	Capillary type
Temperature programme:	5 min constant at 40 Degr. C., then linear increase of + 5 Degr. C. per min to 80 degr. C.
Detector:	Discharge Ionisation Detector
Carrier gas:	Helium 6.0 @ 30 ml/min
Sampling volume:	0.5 ml

Tabelle 3: Gas-chromatographische Parameter der C3F8 und C4F8-Analytik

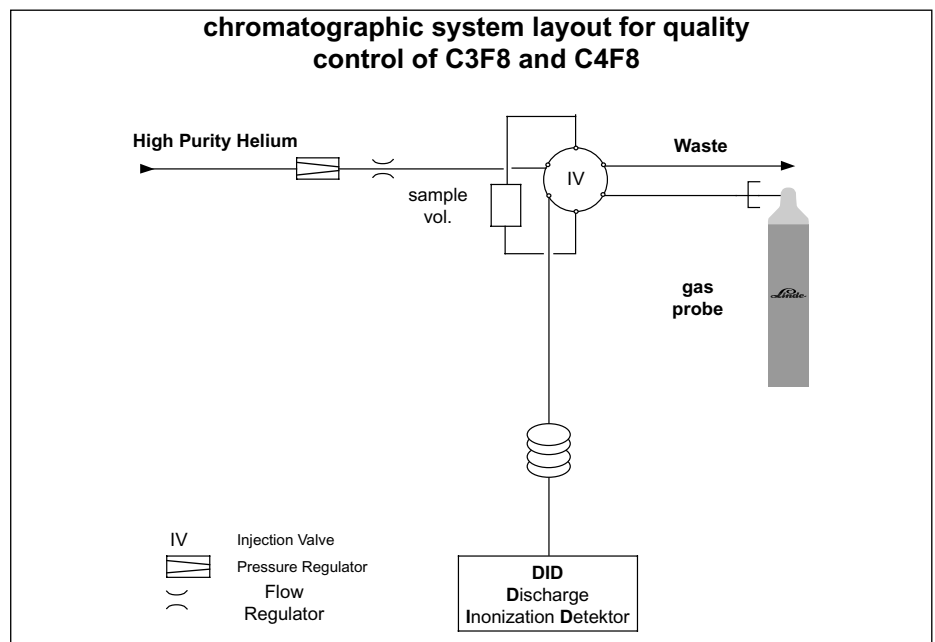


Bild 4 — Gasfluß-Schema der Analytik von C3F8 und C4F8

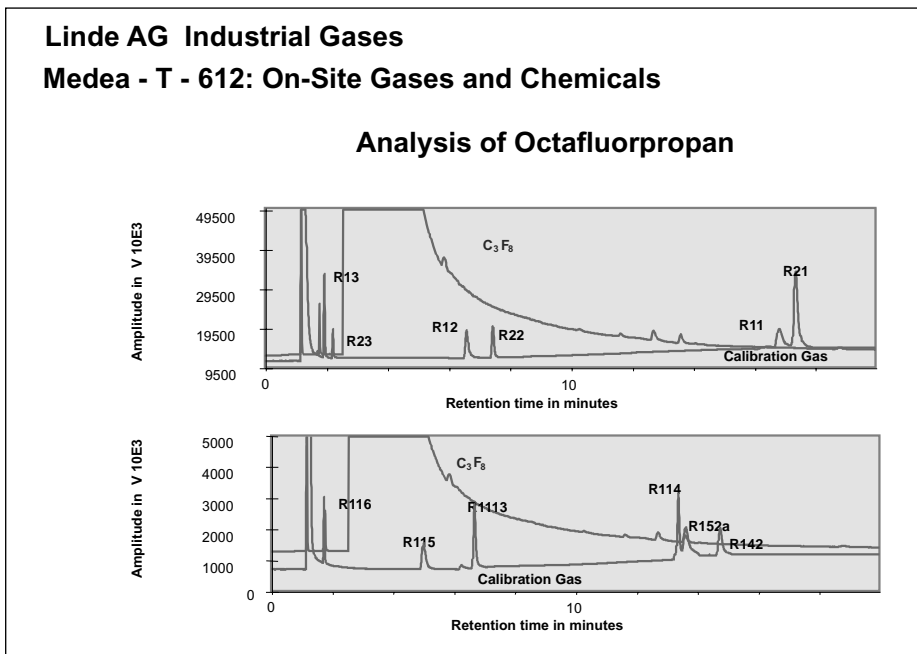


Bild 5 — Chromatogramme der wichtigsten Verunreinigungen in Oktafluorpropan

man ein gas-chromatographisches Trennverfahren mit hochauflösender (d.h. Kapillar-) Trennsäule. Da deren Belastbarkeit bezüglich des Probenumfangs bekanntermaßen gering ist, entschied sich Linde für einen (in jeder Hinsicht!) hochempfindlichen Discharge Ionisation Detektor (Tabelle 3).

Nach der Optimierung von Trennsäule, Dosierung und Temperaturprogramm konnte mit dieser Anordnung die gestellte Aufgabe befriedigend gelöst werden.

3.3 Leistungsparameter der Analytik

Den in Bild 5 stehenden Gas-Chromatogrammen kann man entnehmen, daß innerhalb von 2 Minuten eine vollständige Trennung und ein für die gegebenen Spezifikationen ausreichend empfindlicher Nachweis der gasförmigen Verunreinigungen von Oktafluorpropan gelingt.

Es ist deutlich sichtbar, daß die entwickelte Analytik die geforderten und die endgültigen Spezifikationen sicher prüfen kann (Tabelle 4).

Impurity	Det. Limit	des. Spec.	final Spec
H2O	0,2 ppm	< 1 ppm	<1 ppm
O2 + Ar	0,1 ppm	< 0,5 ppm	< 0,5 ppm
N2	0,2 ppm	< 2 ppm	< 1 ppm
CO	0,1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm
CO2	0,1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm
CF4	0,2 ppm	< 10 ppm	< 10 ppm
C2F6	0,5 ppm	< 10 ppm	< 10 ppm
CHClF2	0,5 ppm	n.n.	< 10 ppm
N2O	0,2 ppm	n.n.	< 2 ppm
C3H8	0,02 ppm	< 1 ppm	n.n.
HF (ppmw)	0,01 ppmw	< 0,1 ppmw	< 0,1 ppmw

Tabelle 4: Nachweisgrenzen, geforderte und erreichte Spezifikationen für C3F8 (etch) und C4F8:

3.4 Statistische Produktkontrolle von C3F8

Tabelle 5 zeigt einen Ausschnitt aus der statistischen Produktkontrolle der ersten Produktionscharge von Oktafluorpropan über 48 Abfüllungen.

Größter Schwachpunkt ist demnach die Spezifikation bzgl. Sauerstoff und Argon, die seinerzeit von ca. 70% aller Proben nicht erfüllt wurde.

Erst nach Einführung gezielter Reinigungsschritte für das Gas und durch Steigerung des Reinigungsaufwands am Druckgasbehälter konnte das Produkt mit befriedigender Ausbeute abgefüllt werden.

(Die Entwicklung der Reinigungsverfahren war nicht Thema in MEDEA.)

Damit wurde dieses Arbeitspaket erfolgreich abgeschlossen.

cont-range [ppm]	O2+Ar	N2	CO2	CF4	C2F6	CO	N2O	HF [ppmw]	H2O
< 0,5	13	3	45	–	10	48	–	48	48
0,5 – 1	23	16	1	42	8	–	48	–	–
1 – 2	4	19	2	1	28	–	–	–	–
2 – 10	8	3	–	5	2	–	–	–	–
10 – 20	1	–	–	–	–	–	–	–	–
20 – 40	–	5	–	–	–	–	–	–	–
40 – 50	–	1	–	–	–	–	–	–	–

Tabelle 5: Statistische Prozeßkontrolle aus der Produktion Oktafluorpropan. Die Anteile, die die jeweilige Spezifikation erfüllen, sind fettgedruckt.

4. Markteinführung Ammoniak 6.0

4.1 Begründung und Gliederung des Projekts

Die Herstellung von blauen Leuchtdioden auf Basis von Siliziumcarbid war lange Zeit ein schwieriger und teurer Prozeß. Durch die Erfindung blauer Leuchtdioden auf Basis von Galliumnitrid wurde der Herstell-

prozeß ganz wesentlich vereinfacht und verbilligt. Dabei entstand aber ein beträchtlicher Bedarf nach höchstem Ammoniak, weil lichtemittierende Schichten wesentlich empfindlicher auf Verunreinigungen reagieren, als die bisher mittels Ammoniak i.w. hergestellten Silizium-Nitrid-Strukturen.

Da in Europa zu Beginn von MEDEA die besten Qualitäten von Ammoniak bei 99,9995 % (5.5) lagen (Tabelle 6), sollte eine neue, fünffach reinere Qualität hergestellt und validiert werden.

Gliederung des Projekts:

- Definition der potentiell enthaltenen Verunreinigungen (Linde) und deren gerade noch zulässigen Grenzwerte (TEMIC), vgl. Tabelle 7.
- Konzeption, Entwicklung, Aufbau und Leistungstest je einer Gas-Reinigungsanlage und einer Analyseneinheit, welche bezgl. Kosten, Selektivität, Nachweisgrenzen, Zeitaufwand und Zuverlässigkeit die Darstellung und die Kontrolle der in o.g. Spezifikationen gestattete.
- Transfer dieser Anlagen in die Produktion Elektronikgase von Linde in Unterschleißheim
- Markteinführung des Produkts

Da jede fundierte Bewertung einer Reinigungsmethode eine entsprechende analytische Kontrollierbarkeit voraussetzt, wurde zunächst mit der Entwicklung der Analysenmethoden zur Kontrolle der o.g. Spezifikation begonnen.

4.2 Entwicklung der Analysenmethoden zum Nachweis der Ammoniak-Qualität 6.0

Hier erwies sich die Verfügbarkeit des Discharge Ionization Detektors aus der Analytik von Oktafluorocyclobutan bzw. -propan als hilfreich: Damit konnten H₂, O₂+Ar, N₂, CO, CO₂ mit Nachweisgrenzen von 10 bis 30 ppb gemessen werden. Allerdings mußten zur Separierung aller Verunreinigungen in einem Lauf zwei verschiedene Back-Flush-Verfahren eingesetzt werden. Dies erforderte die Verwendung von insgesamt 3 Trennsäulen und zwei DID-Detektoren (Bild 6).

Das Gas-Chromatogramm (Bild 7) zeigt den Signal-Rausch-Abstand für Sauerstoff und Stickstoff in Ammoniak im Konzentrationsbereich der geforderten Spezifikationen.

	Supplier 1	Supplier 2	Supplier 3	Supplier 4	Supplier 5	Linde
impurity\grade	99.9995	99.999	99.998	99.9995	99.9994	99.999
oxygen	< 1	< 1	< 2	0.5	< 0.1	< 1
nitrogen	< 1			1,5		< 2
carbon monoxide		< 1	< 2	< 0.1	< 0.05	< 1
carbon dioxide		< 1	< 2	0.4	< 0.1	< 1
THC	< 1	< 1		< 0.1	< 0.05	< 1
moisture	< 1		< 10	2	< 0.2	< 5
argon						
nitrous oxide			< 10		0.02	
oil						
metals					<10(Fe <50) ppb	s.JESSI

Tabelle 6: In Europa verfügbare Ammoniak-Qualitäten verschiedener Lieferanten

impurities	O2	N2	CO	CO2	H2O	KW	FCKW	acid comp.	metals	particles
spec. [ppm]	< 0,1	< 0,2	< 0,1	< 0,1	1	0,05	n.d.	n.d.	s.JESSI	< 10/scft

Tabelle 7: Zulässige Verunreinigungen in Ammoniak 6.0 wie von TEMIC festgelegt

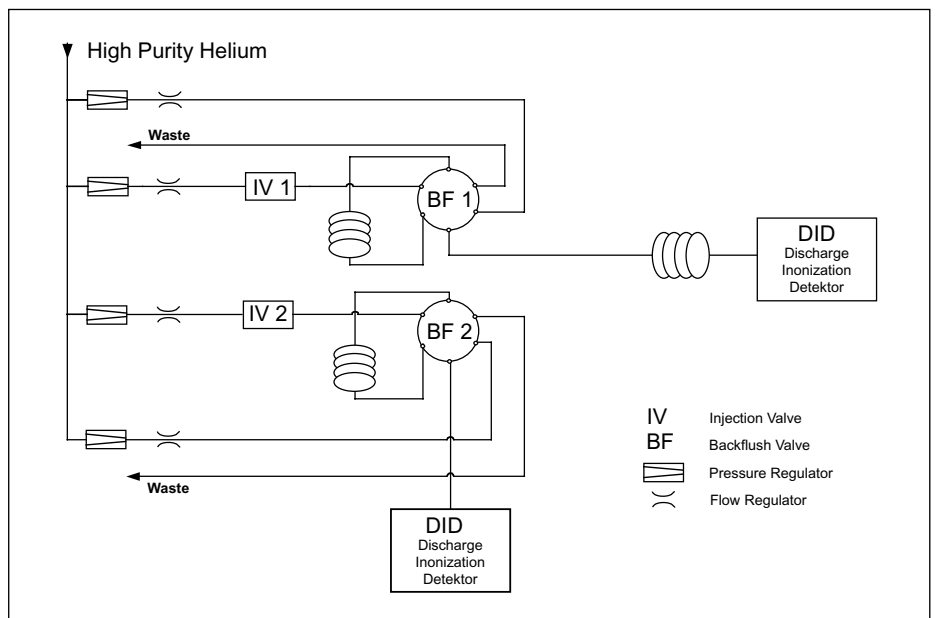


Bild 6 — Schema des gas-chromatographischen Aufbaus zum Nachweis der gasförmigen Verunreinigungen außer Feuchte in Ammoniak

Wesentlich problematischer gestaltete sich die Suche nach einem ausreichend empfindlichen Feuchte-Meßverfahren. Die bekannten Methoden (Phosphorpentoxid, kapazitive oder die Kristallresonanzmethode) scheiterten entweder an der Reaktivität des Ammoniak oder erbrachten nicht

die notwendige Nachweisstärke. Die ebenfalls weit verbreitete Taupunkt-Spiegelmethode wurde zunächst nicht geprüft, da man vermutete, daß weit vor der Feuchte Ammoniak kondensieren würde.

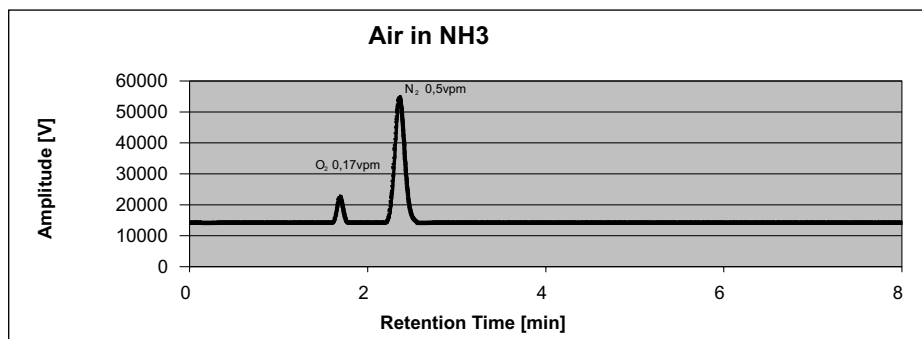


Bild 7 — Chromatogramm von Sauerstoff und Stickstoff in Ammoniak

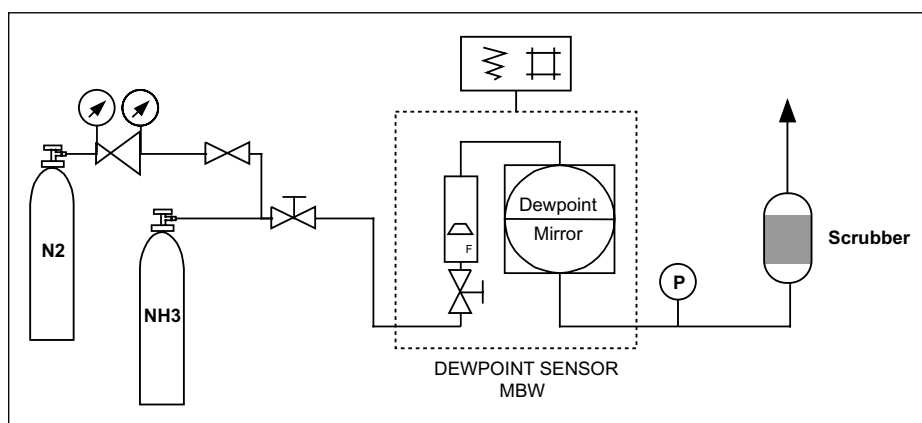


Bild 8 — Gasfluß-Schema zur Feuchte-Messung in Ammoniak

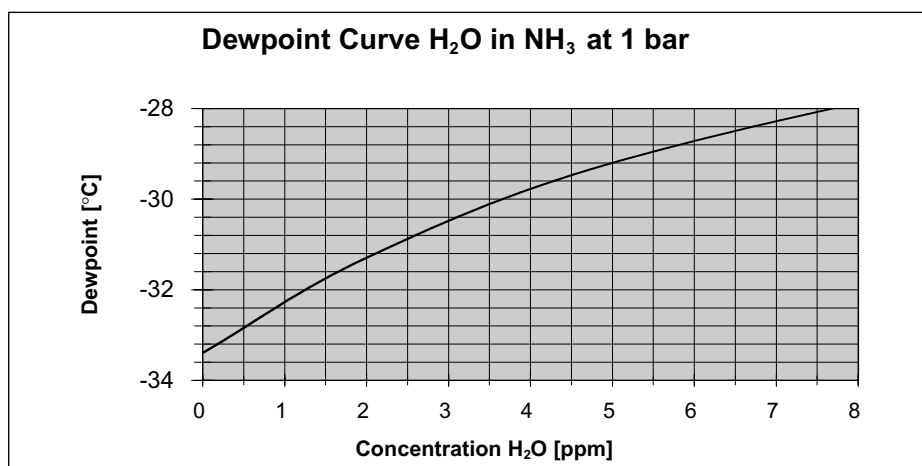


Bild 9 — Funktionelle Abhängigkeit des Taupunkts vom Wassergehalt in Ammoniak

gas. impurities	O2	N2	CO	CO2	H2O	KW	FCKW	acid comp.	metals	particles
spec. [ppm]	< 0,1	< 0,2	< 0,1	< 0,1	1	0,05	n.d.	n.d.	s.JESSI	<10/sqft
detect. limit	0,03	0,05	0,05	0,05	0,5	0,01				
anal. method	GC-DID/bkfl.	GC-DID/bkfl.	GC-DID/bkfl.	GC-DID/bkfl.	FTIR	GC-FID			ICP-MS	LOPC

Tabelle 8: Grenzwerte und Nachweisgrenzen der Verunreinigungen in Ammoniak-6.0

Erst als alle anderen Methoden ausgeschlossen waren, bemühte man den Linde-Anlagenbau um eine thermodynamische Kalkulation der Taupunktkurve von Feuchte in Ammoniak. Völlig überraschenderweise unterschied diese sich deutlich von der Taupunktkurve des reinen Ammoniaks.

Vorversuche mit einem entsprechenden Laboraufbau bestätigten zwar die theoretischen Kalkulationen, waren aber durch den anfälligen Experimentalaufbau sehr zeitraubend, ungenau und unzuverlässig.

Daher wurde ein professionell gefertigtes Taupunkt-Feuchte-Meßgerät angeschafft, welches nach einigen Modifikationen bezgl. der korrosiven/toxischen Eigenschaften des Ammoniak tatsächlich die Messung von Feuchte bis herab zu 0,5 vpm erlaubte (Bild 8).

Mit dieser Anordnung konnte der in Bild 9 gezeigte Zusammenhang zwischen Taupunkt und Wassergehalt des Ammoniak mit ausreichender Genauigkeit und sehr guter Übereinstimmung mit den thermodynamisch berechneten Werten aufgenommen werden.

Die theoretische Erklärung des Phänomens gelingt nur durch die Annahme der Bildung von Molekülclustern aus Ammoniak und Feuchte, welche eine eigenständige physikalische Phase darstellen.

Der Nachweis von Metallen und Partikeln im Ammoniak war bereits im Verlauf des Projekts JESSI mit ausreichend nachweisstarken Meßverfahren gelungen.

Damit konnten alle festgelegten Verunreinigungen nun mit Nachweisgrenzen deutlich unterhalb der Spezifikationen detektiert werden, was gleichzeitig die erfolgreiche Realisierung des ersten Milestones bedeutete (Tabelle 8).

4.3 Entwicklung der Reinigungsverfahren zur Darstellung von Ammoniak 6.0

Bezüglich der Entfernung der jeweiligen Verunreinigungen ging man zunächst von Methodik und Zielsetzung gemäß Tabelle 9 aus.

Wie üblich wurden die Versuche zunächst im Labormaßstab durchgeführt, um aus den dabei gewonnenen Daten anschließend durch Upscaling eine Produktionsanlage zu konstruieren. Während der analytischen Kontrollen der destillativen Versuche wurden nicht nur die durch Destillation zu entfernenden Verunreinigungen gemessen, sondern alle anderen ebenfalls. Dabei

Verunreinigung	Reinigungsverfahren	Restgehalt
Sauerstoff	einstufige Destillation	0,1 ppm
Stickstoff	einstufige Destillation	0,1 ppm
Wasserstoff	einstufige Destillation	0,3 ppm
Kohlenmonoxid	einstufige Destillation	0,1 ppm
C1Hx und C2Hx	einstufige Destillation	0,1 ppm
Kohlendioxid	Adsorption an Aktivkohle	0,1 ppm
Feuchte	Adsorption an Aktivkohle	0,3 ppm
Kohlenwasserstoffe	Adsorption an Aktivkohle	0,1 ppm
Kohlenwasserstoffe > C2	Adsorption an Aktivkohle	0,1 ppm

Tabelle 9: Geplante Reinigungsverfahren und Grenzwerte der Verunreinigungen in Ammoniak-6.0

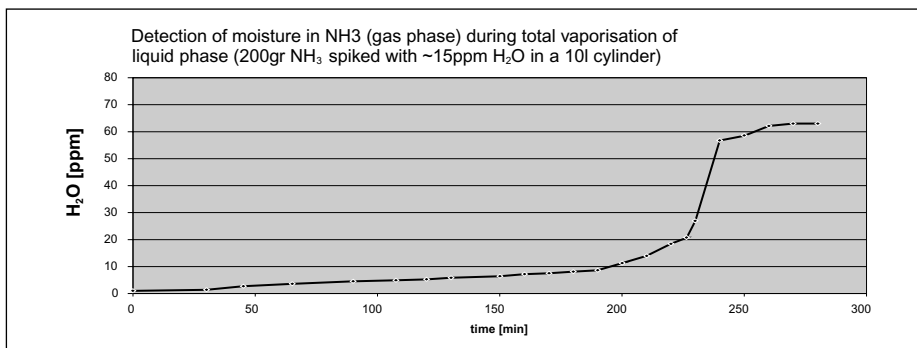


Bild 10 — Phasenverteilung von Feuchte in Ammoniak

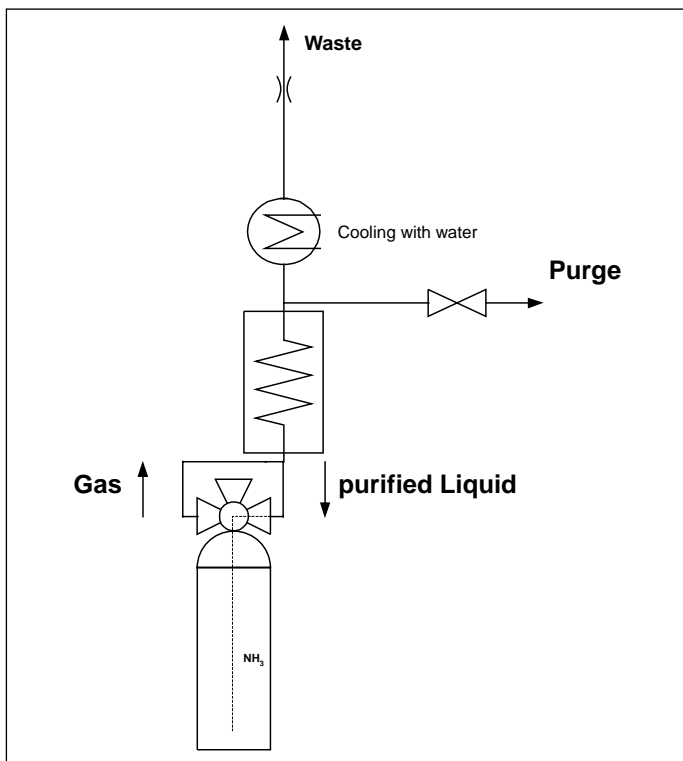


Bild 11 — Schema der Versuchsdestille

zeigte sich überraschenderweise, daß Kohlendioxid, Feuchte und die langkettigen Kohlenwasserstoffe ebenfalls durch Destillation zu entfernen waren, wenn man sich auf die Verwendung der Mittelfraktion des Destillats beschränkte (Bild 10).

So entschloß man sich, auf den Bau einer adsorptiv und destillativ arbeitenden Reinigungsanlage für Ammoniak vollkommen zu verzichten und stattdessen die u.g. Kleinanlage mehrfach zu installieren. Dies bietet gegenüber der ursprünglich geplanten Batch-Konzeption wesentliche, praktische Vorteile:

- sehr geringe Investitionskosten
- Platzbedarf ist kaskadierbar,
- Batchgröße ist kaskadierbar
- Wegfall des Entsorgungszwangs für die Restmengen (diese können für geringere Ammoniak-Qualitäten verwendet werden).

Bild 11 zeigt das Schema der Versuchsdestille, die inzwischen in mehrfacher Ausführung auch für die Produktion genutzt wird.

4.4 Statistische Prozeßkontrolle der Produktion von Ammoniak 6.0

Während die CnHm-Spezifikation eine Produktions-Ausbeute von 75% zuläßt, erreicht man derzeit für die N₂-Spezifikation nur 50% Ausbeute. Dies ist jedoch angesichts des minimalen Investitionsaufwandes für die Reinigungsanlage und der möglichen Verwendung des verworfenen Produkts für andere Anwendungsfälle wirtschaftlich durchaus vertretbar und sinnvoll.

Damit ist das Projektziel erreicht.

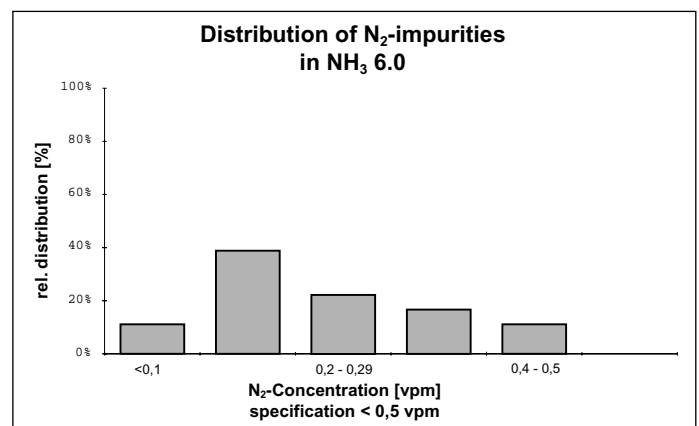


Bild 12 — Statistische Prozeßkontrolle

5. In-line-Gas-Analyse und -Probenahme-Techniken für Prozeß Gase

5.1 Begründung und Gliederung

Allgemein ist bekannt, daß Gase, insbesondere wenn sie korrosive Eigenschaften haben, ad- oder absorbierte Verunreinigungen oder das Grundmaterial selbst von allen gasberührten Oberflächen als Verunreinigung aufnehmen können. Da die Effekte relativ klein sind, treten sie erst bei der Verwendung hochreiner Gase praktisch in Erscheinung.

Weil hochreine (korrosive) Prozeßgase zudem relativ kostenintensiv sind, war es für deren Anwender von Interesse, inwieweit die installierten, hausinternen Verteilungssysteme die Prozeßgase zwischen Druckgasbehälter und dem point of use wieder verunreinigen. Messungen dazu wurden bisher nirgends publiziert, weil solche Messungen äußerst aufwändig sind, die Reinraum-Integrität durch „artfremdes“ analytisches Gerät gestört wird und durch die Probenahme selbst die Qualität eines Prozeßgases gemindert werden kann.

Zunächst schien es, als würde einer der großen Halbleiterhersteller in MEDEA solche Messungen in einer seiner Waferfabs zulassen. Nach näherer Diskussion der Vor- und Nachteile wurde dieses Vorhaben jedoch wieder verworfen, wodurch das Projekt wesentlich restrukturiert werden mußte. Der Wechsel brachte aber den wesentlichen, sachlichen Vorteil mit sich, daß das System nun gewolltermaßen verunreinigt/gestört werden durfte, was in einer laufenden Waferfab niemals denkbar wäre.

Der dann festgelegte Projektablauf sah folgendermaßen aus:

- Definition der interessierenden Verunreinigungen (Infineon, Linde)
- Nachbau eines typischen Prozeßgase-Verteilungssystems bei Linde (Linde)
- Inbetriebnahme nach gasetechnisch optimalen Gesichtspunkten (Linde)
- Untersuchung des Kontaminations-Charakters eines solchen Systems (Linde)
- Betrieb des Systems unter „praxisnahen“ (= teilweise nicht optimalen) Bedingungen (Linde)

- Untersuchung des Kontaminations-Charakters eines solchen Systems (Linde)
- Bericht zu optimalen Konstruktionsregeln und Betriebsvorschriften zur weitestgehenden Sicherung der Gasequalität (Linde)

5.2 Geplante Analytik

Siehe *Tabelle 10*.

Probenahme-Punkte:

- a) direkt nach dem Flaschen-Druckminderer
- b) nach MFC am point of use

Das Schema des in *Bild 13* gezeigten Samplingsystems wurde anhand der Forderungen nach Reinstgase-Tauglichkeit (Inertgas-Spülung, geringste Eigenkontamination), Arbeitssicherheit und Umweltschutz (Scrubber-Ausgang) und der apparatespezifischen Bedürfnisse der Meßgeräte erstellt. Die ehemals ebenfalls

erhobene Forderung nach Reinraum-Tauglichkeit konnte fallen gelassen werden.

Das ICP-MS erlaubte die quantitative Bestimmung von Na, Mg, Al, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Mo und Sn, zusätzlich konnten Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Partikel gemessen werden.

Zur Probenahme für das ICP-MS wurden zwei verschiedene Verfahren angewandt, die eine Unterscheidung von flüchtigen und festen Metallverunreinigungen gestatten:

Die filterbasierte und die hydrolytische Gasprobenahme.

5.3 Experimente

Nachdem die Probenahmemethoden ausreichend untersucht waren, wurden zwei Experimente zur Charakterisierung des Verhaltens von metallischen Verunreinigungen in korrosiven Gasen unternommen.

Analysen-/Samplingverfahren	meßbare Kontaminationen	Nachweisgrenzen
ICP-MS	Metalle	0.1 bis 0.5 ppb
Filtration	Metalle	0.02 bis 1 ppb
FTIR	Feuchte	0,1 ppm
GC/DID	Luftbestandteile, Wasserstoff	10 bis 50 ppb

Tabelle 10: Analyse- oder Samplingverfahren zur in-line Prozeßgase-Analytik

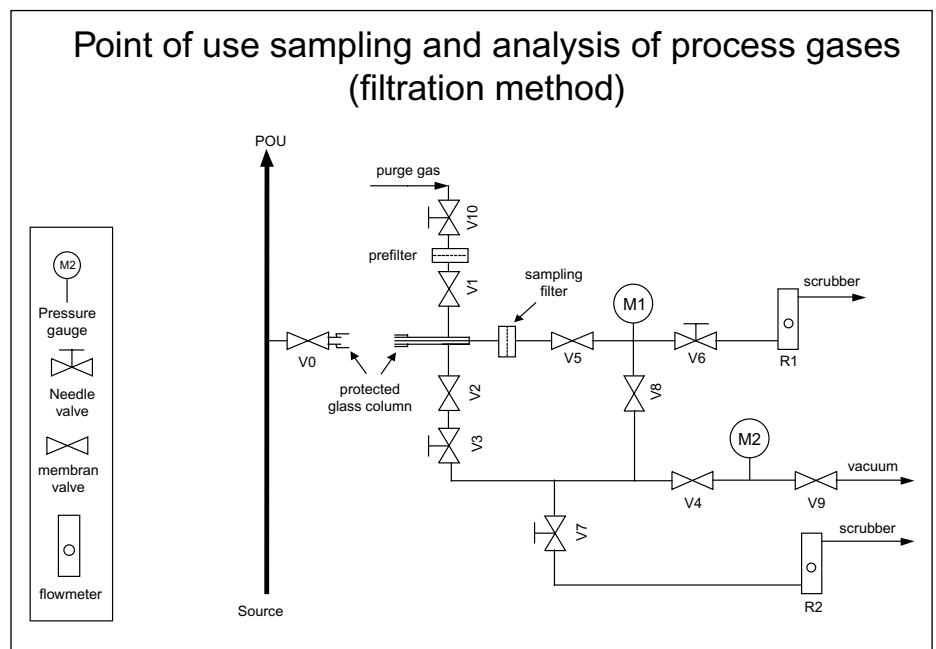


Bild 13 — Fluß-Schema zur In-line Probenahme von Prozeßgasen

5.3.1 Differenzierung des flüchtigen und fester Anteils am gesamten Metallgehalt

Mit dem Modellgas HBr wurde untersucht, wie das Verhältnis zwischen flüchtigen (gasförmig) und festen Metallspuren (Partikel) aufgeteilt ist.

Dazu wurden mehrere Messungen von Metallen mit verschiedenen Probenahme-Techniken vorgenommen (Tabelle 11).

Ausgangspunkt war die Überlegung, daß gasförmigen Metall-Verunreinigungen nicht filterbar aber mittels hydrolytischer Probenahme erfaßbar sind, während Partikel sich im Filter und auch in der hydrolytischen Probe wiederfinden sollten.

Letzteres ist dadurch gesichert, daß beim Einleiten von HBr in die Waschflüssigkeit sich dieses vollkommen auflöst, so daß keine Gasbläschen mehr aus der Flüssigkeit austreten.

Dies war der wesentliche Grund für die Auswahl von HBr als Modellgas.

Schlußfolgerungen:

Bei kleinen Gasproben (< 10 NI) dominieren die Oberflächeneffekte des Probenahmesystems selbst.

Nach Abklingen der Anfangskontamination durch das Probenahmesystem ist der Anteil von Eisenverunreinigungen, die nicht durch Filtern entfernt werden können, kleiner als die Nachweisgrenze der hydrolytischen Probenahme (2 ppb).

1. Nur Hydrolyse ohne Filter:				
— Flußrate :		0,3 l/min		
— Probenumfang		14 l		
— Nachweisgrenze		2 ppb		
Ergebnis:	Meßwert:	4.1 +- 0.5 ppb Fe		(9 Messungen)
	Min-Max-Werte	3.4 bis 5.0 ppb Fe		
2. Reihenschaltung von zwei Filtern und Hydrolyse:				
— Filtertyp		PFA-Gehäuse, PTFE-Membranen,		
— Porenweite:		0,2 mm		
— Blankwert		1,9 ppb		
— Flußrate		0,27 l/min		
— Probenumfang		14 l		
Ergebnis:				
Filter 1:	Meßwert	3.1 +- 1 ppb Fe		(5 Messungen)
	Bereich:	1.7 bis 4.2 ppb Fe		
Filter 2:	Meßwert	6.6 +- 2 ppb Fe		(5 Messungen)
	Bereich:	3.9 bis 9,2 ppb Fe		
Hydrolyse:	Meßwert	3.7 +- 1.4 ppb Fe		(5 Messungen)
	Bereich:	1.6 bis 5.2 ppb Fe		
3. Kontinuierliche Probenahme per Filter, jeweils Austausch der Waschflasche:				
— Filtertyp		s.o.		
— Flußrate		s.o.		
— Probenumfang		87 l		
— Austausch der Impinger		nach 14 l		
Ergebnisse:				
Hydrolyse:		4.7 ppb Fe		
		2.5 ppb		
		2.3 ppb		
		2.6 ppb		
		2.3 ppb		
		1.6 ppb (< 2 ppb)		
Filter:		3.8 ppb Fe		

Tabelle 11: Meßergebnisse zur Verteilung des Metallgehalts in HBr auf die feste und die flüchtige Phase (Probe: 50 l Flasche, HBr 4.5, Flaschenmaterial: 34CrMo4)

5.3.2 Abhängigkeit des Metallgehalts in unter Druck verflüssigten, korrosiven Gasen von der Entnahme-Geschwindigkeit

Ziel dieses Experiments war es, den Zusammenhang zwischen pro Zeiteinheit aus einem Druckgasbehälter entnommener Gasmenge und dem Metallgehalt herauszufinden.

Wie zu erwarten, ist der Metallgehalt über einen weiten Fluß-Bereich sehr niedrig und liegt teilweise unter den Nachweisgrenzen der verwendeten Meßmethode mit einem plötzlichen Anstieg, wenn die Flüssigkeit im Behälter zu sieden beginnt.

Untersuchungen an 10 l Flaschen mit Chlorwasserstoff zeigten einen scharfen Anstieg des Eisengehalts bei einer Entnahme von ca. 50 g/min (das entspricht einer Verdampfungsrate in einer 10 l-Flasche von ca. 30 mg/(min*cm²).

So kann nun für jede Flaschengröße und jede Gasart eine maximal zulässige Flußrate für minimalen Metallgehalt angegeben werden (Bild 14).

Schlußfolgerung:

Für Chlorwasserstoff sollte bei Raumtemperatur die Entnahmerate aus 10 l-Flaschen 50 g/min und aus 50 l-Flaschen 135 l/min nicht überschreiten, will man einen drastischen Anstieg des Metallgehalts im entnommenen Gas vermeiden.

5.3.3 Weitere Prüfung der Korrelation von Eisen- und Partikelgehalt in Chlor

Nachdem in Experiment #1 festgestellt worden war, daß der weitaus größte Anteil von metallischen Verunreinigungen in Partikelform vorliegt, wurde nun versucht, die Auswirkung der notwendigen Ventilbewegungen auf den Partikel- und Metallgehalt in Chlor festzustellen. Dazu wurden synchron sowohl Partikel- als auch Eisen-

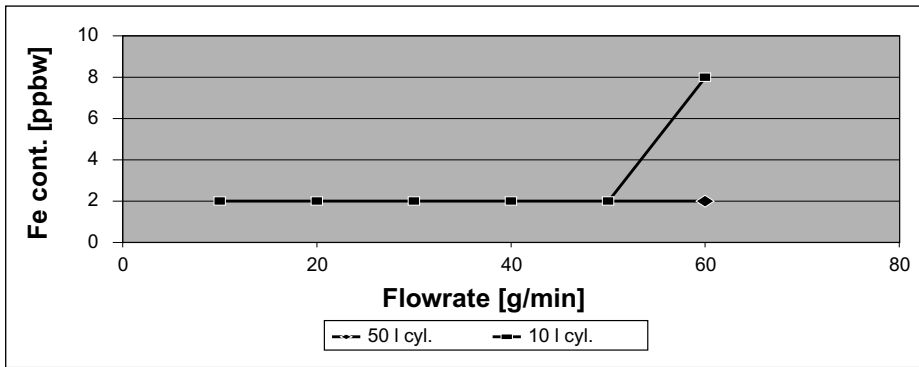


Bild 14 — Eisengehalt in Abhängigkeit von der Flußrate

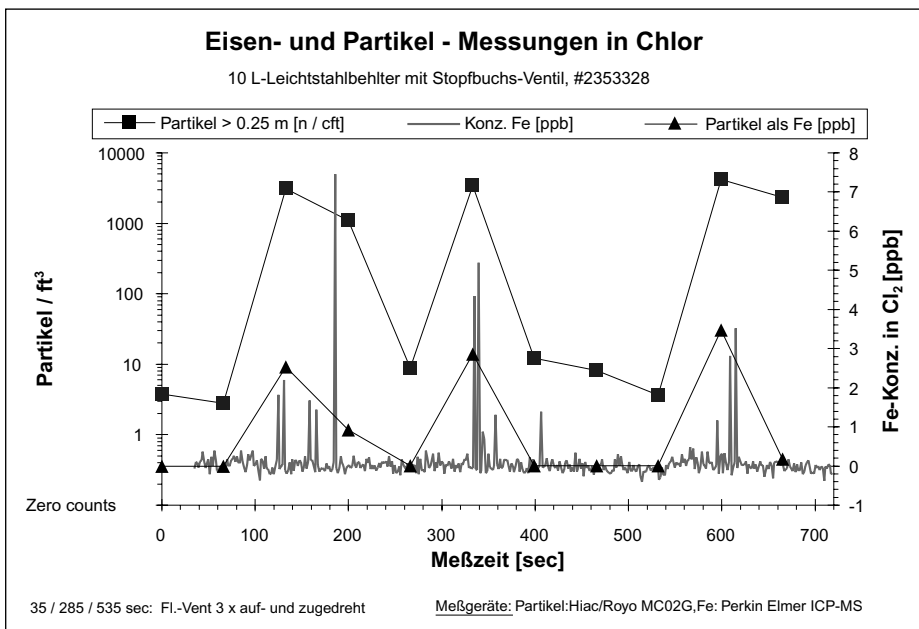


Bild 15 — Korrelation der Eisen-Messungen am ICP-MS mit gemessenen Partikelzahlen

messungen vorgenommen. Da die Zeitintervalle zum Erhalt eines statistisch (eingermaßen) gesicherten Partikelgehalts wesentlich größer als das maximal zulässige Zeitintervall für die Metall-Probenahme war, konnte eine direkte Korrelation nicht erstellt werden. Erst nach Aufsummieren der Metallmessungen innerhalb des Meßintervalls für die Partikel ergab sich die oben gezeigte, deutliche Korrelation.

In Bild 15 wurden die Partikel-Zählwerte (Quadrate) unter der (willkürlichen) Annahme, es handle sich um kugelförmige Partikel von 0,5 µm Durchmesser in entsprechende Eisengehalte (Dreiecke) umgerechnet. Obwohl das Modell wesentlich mehr Freiheitsgrade enthält als nur die Partikelgeometrie, ist die Korrelation zum gemessenen Eisengehalt (graue Kurve) frappierend.

5.3.4 Betriebstest des Modell-Verteilungssystems

Das Design des Modell-Versorgungssystems wurde den oben bei den Sampling-Systemen bereits gestellten Anforderungen unterworfen, sollte aber gleichzeitig in Aufbau, Betriebsweise und bei charakteristischen Parametern in Benutzung befindlichen Systemen entsprechen.

Das in Bild 16 gezeigte System wurde nach den heute in der Gase-Installationen in ULSI-Waferfabs üblichen Qualitätsstandards bei Linde in Unterschleißheim aufgebaut.

Diese Standards betreffen das Material, das Design, die Reinigungsverfahren beim Hersteller, die Versiegelung während des Transports aller verbauten Halbzeuge, sowie die Infrastruktur der Verarbeitungswerkstatt vor Ort (Reinraum ca. Kl. 1000), die Fügeverfahren, deren Qualitätsprüfungen und die Qualifikation der eingesetzten Mitarbeiter.

Das System wurde nach der Montage zunächst mit hochreinem Stickstoff gespült und getrocknet, anschließend auf Argon 6.0 umgestellt zur Spurenanalytik mittels ICP-MS.

Nach diesen Vorbereitungen und Messungen wurde mehrfach HCl (6.0) in das System eingelassen, die Differenz der Verunreinigungen am Ein- und Ausgang gemessen und das System anschließend wieder mit Argon 6.0 inertisiert, wobei die vorgenannten Messungen wiederholt wurden (Bild 17).

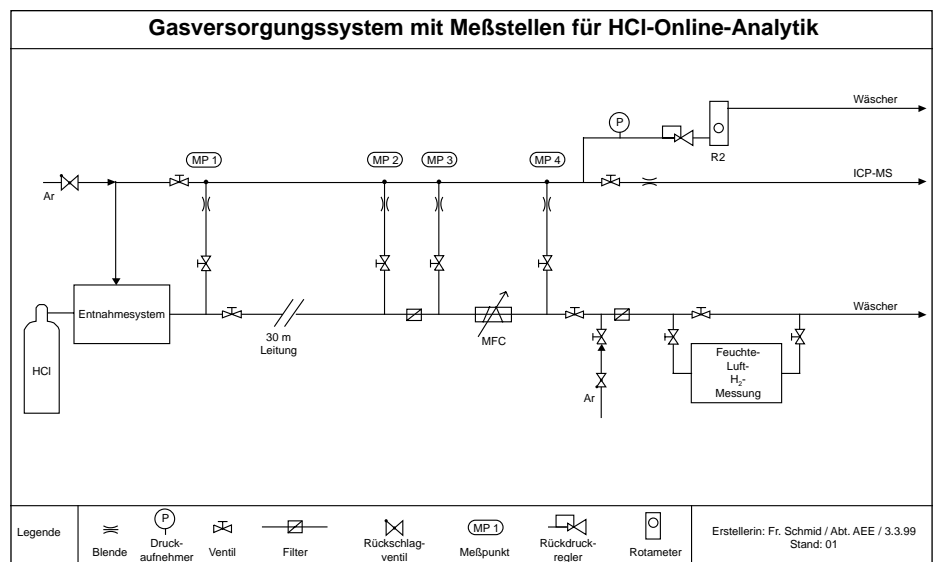


Bild 16 — Schema des Modell-Versorgungssystems

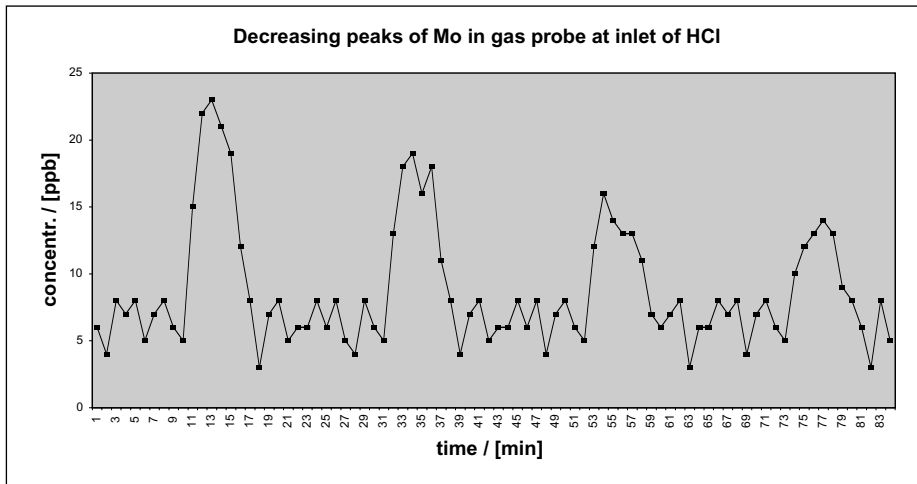


Bild 17 — Abnehmende Molybdänpeaks bei wiederholtem Einlaß von HCl

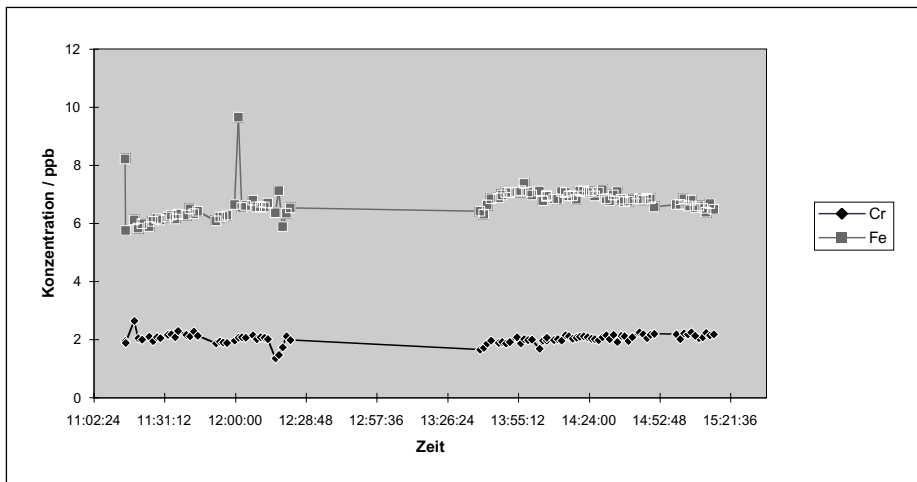


Bild 18 — Chrom- und Eisengehalt in HCl vor und nach Stopp des Gasflusses

5.4 Ergebnisse:

5.4.1 Metall-Kontamination

- Während des erstmaligen Freispülens mit Argon 6.0 konnten keinerlei metallische Verunreinigungen am Gasausgang festgestellt werden. Die unvermeidlichen gasförmigen Verunreinigungen aus der atmosphärischen Luft konnten mit Ausnahme der Feuchte innerhalb einer Stunde auf die Nachweisgrenzen reduziert werden.
- Die erstmalige Einlaß von HCl 6.0 bewirkte einen deutlichen Anstieg der Molybdängehalte zwischen Ein- und Ausgang (Anstieg von 10 ppb auf 20 ppb). Dieser Anstieg ging bei weiterem Betrieb mit einem konstanten Spülfluß an HCl wieder auf das Eingangsniveau zurück, allerdings erst nach Ablauf von

ca. 30 Std. Das entspricht einem 600-maligen Gasaustausch im System. Da ein 30 stündiges Spülen mit hochreinem HCl praxisfern ist, wurde untersucht, ob durch wechselweises Spülen und Evakuieren eine Zeitverkürzung der Vorbehandlung des Systems möglich ist. Tatsächlich zeigten 10 Evakuier-/Spülzyklen zunächst mit hochreinem Argon und anschließend drei Spülzyklen mit hochreinem HCl die gleiche Wirkung bei einem Zeitaufwand von ca. 1 h.

- Wegen der hohen Flüchtigkeit von Molybdänchloriden scheint Molybdän ein gut geeigneter Tracer für das Kontaminationsverhalten von Edelstahlsystemen zu sein. Bei allen anderen, ebenfalls gemessenen Metallen (s.o.) konnte dagegen kein Anstieg nachgewiesen werden.

- Jeder erneute Wechsel von Argon auf HCl erzeugte erneut auch diesen Anstieg von 10 auf 20 ppb Molybdän. Dies ist ein sehr erstaunliches Ergebnis, da man bisher annahm, solche Kontaminations-Schübe hingen ursächlich mit der Wirkung von eingedrungener Feuchte bei Flaschenwechseln zusammen. Vermieden werden kann ein solcher Anstieg nur durch mindestens fünffaches Spülen/Evakuieren des Systems mit HCl und natürlich Vernichtung des Spülgases.
- Sprunghafte Wechsel in der Flußrate des HCl in der Größenordnung einer Zehnerpotenz (entsprechend dem Zu- oder Abschalten eines Gasverbrauchers) haben keinen Einfluß auf den Molybdängehalt.
- Ein anhaltender Stopp des Gasflusses über mehr als fünf Stunden erzeugt dagegen wiederum eine Mo-Emission. Für das Freispülen dieses Peaks gilt das oben bereits Gesagte.
- Andere Metalle werden vom Stopp des Gasflusses ebenfalls nicht beeinflusst. Bild 18 zeigt das die Gehalte an Eisen und Chrom vor und nach einem Gasstopp. (HCl-Fluß: 5l/min, Dauer des Stopps: 80 min).
- Der Wechsel eines Druckgasbehälters ruft keine Kontamination hervor, wenn danach zehn Evakuier-/Spülzyklen mit Argon 6.0 und einem Endvakuum von 0,2 mbar und anschließend drei Spülzyklen mit HCl erfolgen.

5.4.2 Gasförmige Verunreinigungen

Parallel zum Freisetzung von Molybdän wurde stets auch eine Emission von Kohlenmonoxid von ca. 0,3 auf 1,5 ppm und von Wasserstoff von ca. 1,4 auf 10 ppm registriert. Diese gasförmigen Kontaminationen konnten aber wesentlich leichter durch zehnmaliges Spülen mit Argon reduziert werden.

5.5 Empfehlungen

5.5.1 Design

- Die heute angewandten Designregeln bezgl. Materialauswahl, Materialvorbehandlung und Materialverarbeitung, bezgl. Armaturenbaueinheit und Systemdimensionierung sind weiter Stand der Technik.
- Einplanung der Evakuierbarkeit des gesamten Systems auf ca. 0.2 mbar.

Dies setzt eine zentrale Systemsteuerung voraus, da sonst die Betriebs-schritte nicht rationell genug durchge-führt werden können und damit über kurz oder lang gefährdet sind. Weiter betrifft dies Pumpenleistung, Leitungs-führung, zentrale Systemsteuerung, Dichtungsfragen und Überdrucksiche-rung spezieller Vakuumelemente.

- Die Verwendung trockenlaufender Vakuumpumpen ist eine wesentliche Voraussetzung für einen kontaminationsarmen Wechsel der Druckgasbehälter und ein sauberes Spülen des gesamten Systems.

5.5.2 Betrieb

- Eine ausreichende Anzahl von Spül-/Evakuierzyklen mittels Stickstoff aber auch mittels des Brauchgases muß zwingend angewendet werden (Auto-matisierung).
- Eine Unterbrechung des Gasflusses um mehr als 5 Std. sollte vermieden wer-den. Sollte sich das nicht vermeiden lassen, muß unbedingt ein komplettes Spül-/Evakuierprogramm einschließlich des Brauchgases durchgeführt werden, bevor das Brauchgas zum point of use gelangt.

6. Druckgasbehälter (ca. 1000 l) für hochreine, korrosive Prozeßgase

6.1 Begründung und Gliederung des Projekts

Der Bedarf einer großen, zeitgemäßen Halbleiterfabrik an Prozeßgasen kann für manche intensiv verwendeten Arten durch-aus mehrere Tonnen pro Jahr erreichen. Durch die gestiegenen Reinheitsanforde-rungen und die latenten Rekontaminations-möglichkeiten bei Gasen ist eine hundert-prozentige Qualitätskontrolle wünschens-wert, jedoch sehr kostentreibend. Dabei ist der Umstand, daß Prozeßgase überwie-gend in maximal 50 l fassenden Druckgas-behältern geliefert werden, besonders störend:

Einerseits, weil die teure Analytik immer nur eine relativ kleine Gasmenge (< 50 kg) beurteilt und zweitens, weil bei kleinen Behältern die relative Kontaminationsge-fahr größer ist als bei Großgebinden („Con-tainer“).

Großgebinde für korrosive Gase sind durchaus in Europa verfügbar, wurden jedoch noch niemals auf ihre Tauglichkeit bezgl. hochreiner, meist korrosiver Prozeß-gase untersucht.

Die Fa. Linde übernahm in Zusammenar-beit mit Infineon daher die Aufgabe, die technische Eignung von Großgebinden (bis 1000 l) für hochreine Gase zu testen, die Wirtschaftlichkeit dieser Lösung mit der vorhandenen zu vergleichen und ggf. eine gesamte Versorgungskette für die Verwen-dung der Großgebinde einzurichten.

Da von vornherein klar war, daß es zwei wesentliche Alternativen bezgl des Grund-materials (Karbonstahl vs. Edelstahl) und damit der Herstellkosten, aber auch der Reinheits-Performance geben würde, wurde das Projekt zweigeteilt:

Linde verfolgte die Karbonstahl-Lösung, während Fa. Messer die Edelstahl-Variante bearbeitete.

Hier wird nur über die Karbonstahl-Lösung berichtet.

Der Projektablaufplan sah demgemäß wie folgt aus:

- Definition der technischen Anforderun-gen an die Großgebinde durch Infineon und Linde
- Marktschau nach geeignet erscheinenden Exemplaren, notfalls Spezialkon-struktion
- Experimentelle Untersuchung des Kontaminationsverhaltens an korrosi-ven Gasen bis zur Reinheit 6.0
- Entwicklung von Reinigungsverfahren für die Großgebinde
- Einholen evtl. notwendiger Zulassun-gen
- Cost of Ownership-Vergleich der bisherigen Lieferteknik zu der von Großgebinden

- Einführung der Druckgasbehälter in den Markt

6.2 Definition der technischen Anforderungen

Da die Großgebinde in bestehende Liefer-strukturen integriert werden sollten und eine Gasepalette mit breit gestreuten physikalisch-chemischen Eigenschaften aufnehmen sollten, ergab sich folgendes Lastenheft:

- Bauartzulassung vorhanden
- Volumen zwischen 500 und 1000 l
- möglichst leicht
- mit verbreiteten Hebezeugen handhab-/transportierbar
- möglichst geringe Stellfläche
- Vakuumverträglichkeit
- Korrosionsbeständig gegen alle fragli-chen Prozeßgase
- hohe Zuverlässigkeit / Betriebssicher-heit
- Keine meßbare Kontamination von korrosiven Gasen bis Reinheit 6.0
- Preiswert.

6.3 Marktschau und Auswahl der Versuchsmuster

Die Marktschau anhand des o.g. Lasten-hefts ergab zwei verschiedene Varianten, die sich bezgl. Stellflächenbedarf, Volumen und Kosten deutlich unterschieden (Tabelle 12).

Wegen des geringeren Stellflächenbedarfs, der Kosten und der Aussicht, eine Hoch-druckvariante mit 300 bar Prüfdruck zu erhalten, entschied sich Linde, die Anwen-dungsexperimente mit der stehenden Variante (Bild 19) durchzuführen.

Meßgröße	liegende Variante	stehende Variante
Volumen [l]	950	825
Prüfdruck [bar]	33	33
Material	P355N (DIN 10028,3T)	P355N (DIN 10028,3T)
Masse [kg]	600	650
Stellfläche [cm x cm]	100 x 250	110 x 110
Höhe [cm]	100	177,5

Tabelle 12: Technische Daten der Behälter

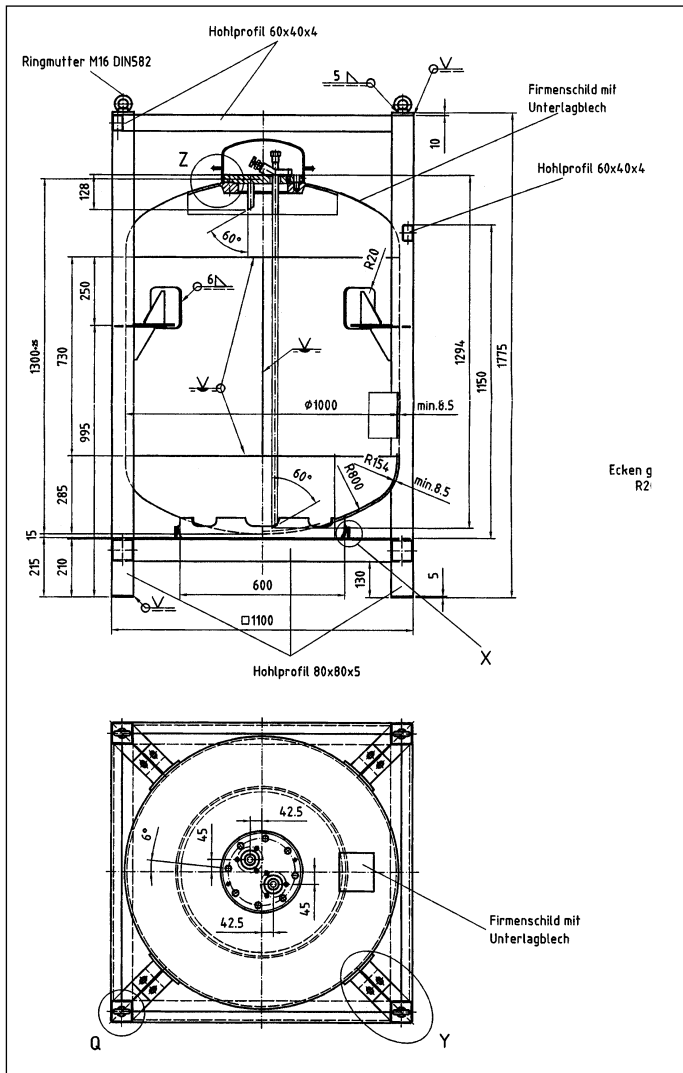


Bild 19 —
Konstruktions-
zeichnung des
stehenden Behäl-
ters



Bild 20 — Modell-Behälter aus Plexiglas

6.4.1 Entwicklung der Vorbehandlungs- verfahren

Als Basis für die Reinigungsmethode sollte das für 50 l-Druckgasbehälter bei Linde seit JESSI eingeführte Verfahren der inneren Spülung mittels wässriger Salzsäure auch hier verwendet werden. Dabei erhob sich die grundsätzliche Frage, wie man mit möglichst geringen Mengen diese Salzsäure sicher alle inneren Oberflächen des Behälters benetzen kann.

Zunächst wurde versucht, das bei 50l-
Behältern praktizierte Versprühen der

6.4 Behältertests

Die wichtigste zu untersuchende Eigenschaft von Großgebinden für hochreine, korrosive Gase war die nach den Rekontaminationspotential. Immerhin besteht die eigentliche Wertschöpfung bei der Herstellung von Prozeßgasen in der Nachreinigung großtechnisch verfügbarer Gase-Qualitäten, so daß eine Wiederverunreinigung die Wertschöpfung vollkommen zunichte macht.

Das Rekontaminationspotential eines Gasbehälters wird wesentlich bestimmt von der geometrischen Form des Innenraums (Spülbarkeit, Abmessung der Oberfläche), der Rauigkeit der Oberfläche, dem Behältermaterial (Korrosion!), den verwendeten Dichtungselementen und Armaturen, aber auch von der Eignung für reinigende Vorbehandlungsverfahren und von diesen Verfahren selbst.



Bild 21 — Kippvorrichtung für 1000 l Container (hier mit der liegenden Behälter-Variante)

Salzsäure im Behälter mittels Stickstoff auch hier anzuwenden.

Die hier gezeigte Plexiglas-Variante (Bild 20) eines Druckgasbehälters wurde auch zur optischen Prüfung der Benetzung während der Innenreinigung verwendet. Als Resultat stellte sich heraus, daß mit einer Menge von 50 l Salzsäure in Verbindung mit dieser Kippvorrichtung eine befriedigende Innenreinigung des kompletten Behälters möglich war.

Für die Kontaminationsexperimente wurde eine Kippvorrichtung (Bild 21) gebaut, die es ermöglichte, geringe Mengen an hochreinen Prozessgasen mit der gesamten Innenoberfläche des Containers in Kontakt zu bringen, so daß der Kontaminationseffekt maximal war.

6.4.2 Kontaminationsuntersuchungen

Prüfstein für die Eignung von Behälter und Vorbehandlungsverfahren war die Messung der Verunreinigung eines hochreinen, korrosiven Gases durch den Einfüll-, Lager- und Transportprozeß. Als preiswertester Repräsentant wurde Chlor der Reinheit 6.0 eingesetzt. Davon wurden jeweils 35 kg in den Behälter gefüllt, so daß dort auch eine unter Druck verflüssigte Phase entstand, mit der Kippvorrichtung intensiv über die gesamte Innenoberfläche mehrere Stunden lang verteilt und letztlich die Reinheit einer entnommenen Probe bestimmt. Nach mehreren Änderungen der Parameter bei der Vorbehandlung der Behälter war letztlich analytisch kein Unterschied mehr zwischen der eingefüllten und der entnommenen Qualität feststellbar. Dies stellte jedoch bereits einen worst-case dar, da sich evtl. vorhandene Verunreinigungen im Betriebsfall auf eine um den Faktor 20 größere Gasmenge verteilen würden.

Damit war die grundsätzliche Eignung beider ausgewählter Behältertypen zur Abfüllung von korrosiven Gasen der Reinheit 6.0 bewiesen.

6.4.4 Praktische Erprobung, Zuverlässigkeits- und Handlings-Untersuchung

Linde konnte während des Projekts den Versorgungsauftrag für einen Hersteller von Glasfaser-Kabeln u.a. mit Chlor 5.0 gewinnen. Da dort die gesamte Gaseversorgung neu aufgebaut werden mußte, bot Linde die Versorgung mittels Großgebinden an und erhielt die Zustimmung des Auftraggebers.

Dazu entwarf die Installationsabteilung für Spezialgase-Versorgungen eine entspre-

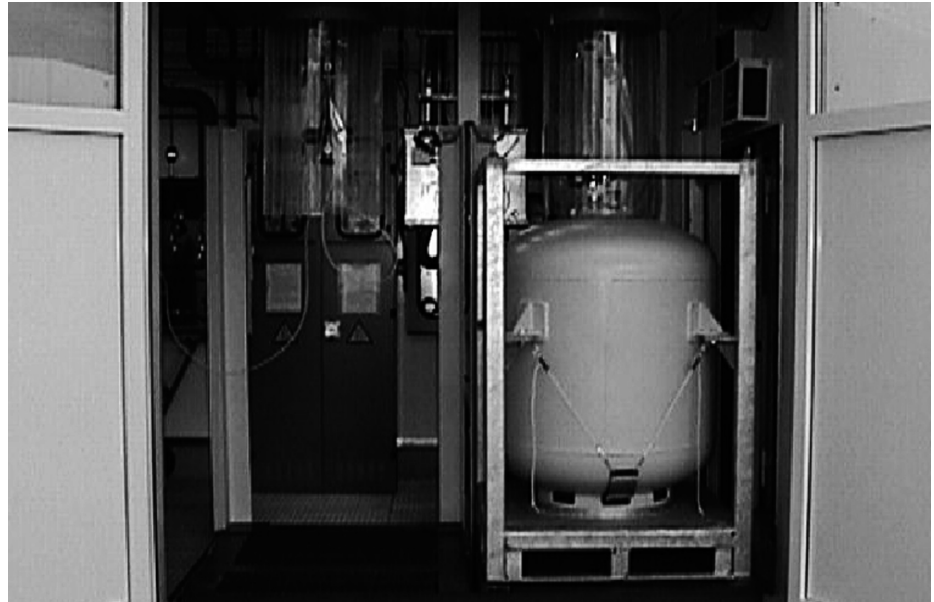


Bild 22 — Stehender Niederdruck-Großbehälter für Chlor in Wetterschutz- und Anschluß-Gehäuse

chende Unterstell- und Anschluß-Einheit für den Niederdruck-Behälter, welche auf den Bildern 22 und 23 zu sehen ist.

Inzwischen ist die Anlage seit 2 Jahren im Dauerbetrieb. Seither laufen die Niederdruckbehälter in ständigem Kreislauf zwischen Füllbetrieb und Verbraucher. Insgesamt erfolgten bisher für diesen Kunden 50 Füllungen. Behälterausfälle oder Qualitätseinbrüche des Produkts wurden bisher nicht registriert.

Linde kann naturgemäß nur den Anteil des Gaseabfüllers und den Transportanteil der Cost-of-Ownership-Kalkulation vorlegen.

Anteil des Lieferbetriebs an der Cost of Ownership aus Kunden-Sicht:

$$\begin{aligned} \text{Gesamtkosten} &= \text{Produktkosten} \\ &+ \text{Handhabungskosten} \\ &+ \text{Transportkosten} \\ &+ \text{Behältermiete} \end{aligned}$$

Das Volumen der Standard Druckgasbehälter („Flasche“) wird einheitlich mit 50 l, das des Niederdruck-Großbehälters mit 830 l angenommen.

Damit kann ein Niederdruck-Großbehälter ca. 17 Druckgasflaschen und ein Hochdruck-Großbehälter 19 Druckgasflaschen ersetzen.

Die in Tabelle 13 genannte weite Spanne bei den Analytikskosten für Flaschen ergibt sich aus den Wahlmöglichkeiten des Kunden, jeden einzelnen Behälter oder nur wenige



Bild 23 — Nahaufnahme zweier Niederdruck-Behälter im Gehäuse 6.5
Cost-of-Ownership Abschätzung

Behälter je Produktions-Charge analysieren zu lassen.

Die in Tabelle 13 angegebenen Zahlen sind zunächst begründbare Abschätzungen. Erst die längere Anwendung der Methode wird zeigen, ob sich diese bewahrheiten.

	Container	:	Flaschen
Produkt:	1	:	1
Handhabung:			
Wartung (20%)	1	:	2
Gasreinigung & Füllung (35%):	1	:	2.5
Analytik (25 %):	1	:	1.5 to 6
Restgas-Entleerung (20%):	1	:	5
Mittelwert der Handhabung:	1	:	2.3 to 3.1
Transport:	1	:	1
Behältermiete:	1	:	1
Summe	1	:	2 bis 3

Tabelle 13: Produkt- und Handhabungs-Kostenvergleich zwischen Großbehältern und Flaschen

Trotzdem kann man feststellen, daß Preisreduktionen für ein Prozeßgas durch die Einführung von Großgebinden im Vergleich zum Preis der Lieferform in Flaschen etwa auf die Hälfte des Ausgangswertes möglich sein können.

Durch die oben beschriebene Markteinführung ist das Projekt erfolgreich abgeschlossen.

7. Ergebnisse der Linde-Aktivitäten in MEDEA

Die allgemeine Zielsetzung von MEDEA, neue Anwendungen für neu verfügbare integrierte Schaltkreise zur Marktreife zu bringen, wurde erreicht. Dies zeigen sowohl die veröffentlichten Produkt-Neueinführungen als auch die Bewertungen durch verschiedene öffentliche und wirtschaftliche Gremien.

Linde hat seine intern gesteckten Ziele für die Beteiligung an MEDEA ebenfalls erreicht:

Es konnte sowohl die Produktpalette wesentlich erweitert werden (Ammoniak-6.0, Octafluorocyclobutan und -propan) als auch wesentliche Beiträge zur Kostensenkung (Einführung der Großgebinde für Prozeßgase, Verlängerung der Lebensdauer von Verteilungssystemen für korrosive Gase) geleistet werden. Für unsere großen Halbleiterkunden stehen diese Produkte natürlich ebenso zur Verfügung, wie die Ergebnisse der Reinheitsmessungen in einem typischen Verteilungssystem für hochreine, korrosive Prozeßgase.

Nachfolgend die wichtigsten Ergebnisse der MEDEA-Beteiligung von Linde in Stichworten:

- Absenkung der Nachweisgrenzen bei der Ammoniak-Analytik auf 6.0-Niveau

- Entwicklung von Reinigungsverfahren und der Abfülltechnik für Ammoniak 6.0
- Einführung von Ammoniak 6.0 in den europäischen Gasemarkt
- Erstentwicklung der Analytik für Oktafluorocyclobutan und -propan bis 5.0-Niveau
- Einführung beider Gase in den europäischen Gasemarkt
- Quantifizierung der Rekontaminations-eigenschaften von Edelstahl-Verteilungssystemen
- Entwicklung von Verfahren zur Vermeidung von Rekontaminationen an dieser Stelle und zur deutlichen Verlängerung der Lebensdauer solcher Systeme
- Aufstellen von Design- und Betriebsregeln zur Realisierung der o.g. Verfahren
- Nachweis der Möglichkeit, hochreine, korrosive Gase bis 6.0 in Großgebinden bis 1000 l zu liefern
- Aufbau der gesamten Vorbehandlungs- und Abfüll-Infrastruktur dazu
- Einführung von Großgebinden in den europäischen Gasemarkt

8. Nachtrag

Zum Zeitpunkt der Berichterstattung hat die Laufzeit des Nachfolgeprojekts MEDEA+ bereits begonnen.

Linde hat die Teilnahme am Projekt T301: „0,1 mm Waferfab Design“ vorbereitet.

Das Projekt hat das „Label“ der MEDEA+-Administration gerade erhalten.