

**Direkte Bestimmung von Eisenspuren in Dichlorsilan mit Hilfe der  
Graphitrohren-Atomabsorptionsspektrometrie (GF-AAS)**

Von der Fakultät für Naturwissenschaften  
der Universität Duisburg-Essen  
(Campus Duisburg)  
zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
genehmigte Dissertation

von

**Claus Benninghoff**

aus Oberhausen

Duisburg 2004

Berichtersteller:

Prof. Dr. rer. nat. Alfred Golloch

Priv.-Doz. Dr. rer. nat. Evelin Denkhaus

Tag der mündlichen Prüfung:

03.03.2004

„In einem bestimmten Moment unserer Existenz verlieren wir die Macht über unser Leben, und es wird dann vom Schicksal gelenkt.

Das ist die größte Lüge der Welt.“

„Wenn du etwas ganz fest willst, dann wird das gesamte Universum dazu beitragen, dass du es auch erreichst.“

Paulo Coelho, Der Alchimist

Meinen Eltern

Bei **Herrn Prof. Dr. rer. nat. Alfred Golloch** bedanke ich mich für die freundliche Überlassung des interessanten Themas und die Förderung dieser Arbeit.

Besonders herzlich danke ich **Frau Dr. rer. nat. Ursula Telgheder** für die Betreuung, viele wertvolle Anregungen, die Durchsicht des Manuskripts und menschliche Unterstützung.

Ein weiterer besonderer Dank gilt **Frau Priv.-Doz. Dr. rer. nat. Evelin Denkhaus** für ihre Zusage zur Übernahme des Zweitgutachtens, Diskussionsbereitschaft und menschliche Unterstützung.

**Frau Dipl.-Ing. E. Pulvermacher** der Firma Messer danke ich für viele wertvolle Anregungen bei der Entwicklung des Gaszuleitungssystems und der Bereitstellung des technischen Materials für die Probennahme.

**Herrn M. Schulz** der Firma Mättig Mess- und Regeltechnik und **Herrn J. Hoffmann** der Firma ECO Physics danke ich für viele wertvolle Anregungen bei der Entwicklung des Gasmischsystems.

Den Mitarbeitern der Feinmechanik-Werkstatt der Universität Duisburg-Essen (Standort Duisburg) danke ich für die Modifizierung der Graphitrohre.

Den Mitarbeitern der Elektro-Werkstatt der Universität Duisburg-Essen (Standort Duisburg) danke ich für die Anfertigung der Autoprobe-Steuereinheit.

Weiterhin bedanke ich mich bei allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Arbeitskreises Instrumentelle Analytik, die durch das positive Arbeitsklima und vielen hilfreichen Diskussionen zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Besonders zu erwähnen sind hier **Frau Dipl.-Chem. I. Kumpmann, Herr Dipl.-Chem. S. Brockes, Herr Dipl.-Chem. J. Wylamrzy, Herr Dipl.-Chem. A. Geiger, Herr Dipl.-Chem. G. Aschenbroich, Herr Dr. rer. nat. F. Wilgmann, Herr Dr. rer. nat. R. Nopper, Herr. Dr. rer. nat. A. Schumann** und **Herr Dipl.-Ing. G. Fischer**.

Der Firma Messer danke ich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Diese Arbeit wurde im Rahmen des Projektes MEDEA "Micro Electronics Development for European Applications" T612 "On-Site Gas and Chemicals" durchgeführt.

Abschließend gilt ein besonderer Dank meinen **Eltern, Geschwistern** und **Freunden**, die durch ihre Unterstützung und Motivation einen maßgeblichen Anteil am Gelingen dieser Arbeit haben.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Waferherstellung	2
1.2	Einsatz von Dichlorsilan in der Halbleitertechnologie	4
1.3	Herstellung, physikalische und chemische Eigenschaften von Dichlorsilan	7
1.4	Metallverunreinigungen in reaktiven Prozessgasen	8
<b>2</b>	<b>Stand der Forschung</b>	<b>11</b>
2.1	Analysenverfahren zur indirekten Bestimmung von Elementspuren in reaktiven Prozessgasen	14
2.2	Analysenverfahren zur direkten Bestimmung von Elementspuren in reaktiven Prozessgasen	18
<b>3</b>	<b>Aufgabenstellung</b>	<b>22</b>
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>23</b>
4.1	Aufbau des GF-AAS-Analysensystems	23
4.1.1	Das Gasversorgungssystem	24
4.1.2	Das GF-AAS mit automatischem Probeneingabesystem	26
4.2	Direkte Bestimmung von Eisen in Dichlorsilan	30
4.2.1	Optimierung der Analysenparameter	30
4.2.1.1	Optimierung der Gasinjektionstemperatur	32
4.2.1.2	Optimierung der Gasdurchflussrate	34
4.2.2	Abhängigkeit der eisenspezifischen Extinktion von der Zeit der Probennahme	36
4.2.3	Verfahren zur Reduzierung der durch die Matrix hervorgerufenen spektralen Interferenz	42
4.2.3.1	Atomisierung mit einem internen Argongasfluss	42
4.2.3.2	Metallsalzimprägnierung der Graphitrohre	44
4.2.3.3	Generierung einer HF-Atmosphäre im Graphitrohr	45
4.2.4	Kalibrierung des Analysenverfahrens	47
4.2.4.1	Kalibrierung mit gasförmigem Eisenpentacarbonyl in Argon	48
4.2.4.2	Kalibrierung mit wässrigen HCl angesäuerten Eisenbezugslösungen	50
4.2.5	Quantitative Bestimmung von Eisen in Dichlorsilan	53
4.3	Indirekte quantitative Bestimmung von Eisen in Dichlorsilan	58

<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>62</b>
<b>6</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>64</b>
<b>7</b>	<b>Anhang</b>	<b>68</b>
7.1	Verwendete Geräte	68
7.2	Verwendete Chemikalien	71
7.3	Verwendete Statistikformeln	72
7.4	Messwerttabellen	73

## Abbildungsverzeichnis

Abb. 1.1	Prozessfolge zur Waferherstellung	2
Abb. 1.2	Reaktoren für die Gasphasen-Epitaxie	5
Abb. 1.3	Wachstumsgeschwindigkeit $g$ der epitaktischen Siliziumschicht	5
Abb. 1.4	Wachstumsraten der epitaktischen Siliziumschicht als Funktion der Temperatur bei 1 bar für $\text{SiH}_4$ , $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ , $\text{SiHCl}_3$ und $\text{SiCl}_4$	6
Abb. 1.5	Freie Standardreaktionsenthalpie für die Siliziumbildungsreaktion von $\text{SiH}_4$ , $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ , $\text{SiHCl}_3$ und $\text{SiCl}_4$	6
Abb. 1.6	Dampfdruckkurve von Dichlorsilan	8
Abb. 1.7	Fremdpartikel auf den Leiterstrukturen eines Mikrochips	8
Abb. 1.8	Durch Eisensalze hervorgerufene Gelbfärbung in einer druckverflüssigten Probe von Chlorwasserstoffgas	10
Abb. 2.1	Analysenverfahren zur Bestimmung von Elementspuren in reaktiven Prozessgasen	11
Abb. 2.2	REM-Aufnahmen der inneren Oberfläche der verwendeten Gasversorgungsleitungen	13
Abb. 2.3	Salzrückstände von Chlorwasserstoffgas auf einem Membranfilter	15
Abb. 4.1	Aufbau des GF-AAS-Analysensystems	23
Abb. 4.2	Aufbau des Gasmischers S-4000 (Enviro-nics)	24
Abb. 4.3	Modifizierte Autoprobe-Einheit	26
Abb. 4.4	Maße des kommerziellen Autoprobe-Graphitrohrs in mm	27
Abb. 4.5	Maße des modifizierten Graphitrohrs in mm	28
Abb. 4.6	Injektionseinstellungen der Quarzkapillare für das modifizierte Graphitrohr	29
Abb. 4.7	Abhängigkeit der eisenspezifischen Extinktion von der Zeit der Probennahme bei konstant injizierter Eisenmenge von 1,047 ng	31
Abb. 4.8	Abhängigkeit der eisenspezifischen Extinktion von der Gasinjektionstemperatur bei konstant injizierter Eisenmenge von 1,047 ng	33
Abb. 4.9	Abhängigkeit der eisenspezifischen Extinktion von der Gasdurchflussrate bei konstant injizierter Eisenmenge von 1,047 ng	35
Abb. 4.10	Abhängigkeit der eisenspezifischen Extinktion von der Zeit der Probennahme ( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ -Druckgasbehälter 1; erste Öffnung des Druckgasbehälterventils)	37
Abb. 4.11	Abhängigkeit der eisenspezifischen Extinktion von der Zeit der Probennahme ( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ -Druckgasbehälter 1; zweite Öffnung des Druckgasbehälterventils)	38
Abb. 4.12	Abhängigkeit der eisenspezifischen Extinktion von der Zeit der Probennahme ( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ -Druckgasbehälter 2; erste Öffnung des Druckgasbehälterventils)	38
Abb. 4.13	Abhängigkeit der eisenspezifischen Extinktion von der Zeit der Probennahme ( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ -Druckgasbehälter 2; zweite Öffnung des Druckgasbehälterventils)	39

Abb. 4.14	Atomisierungssignal von Eisen in Dichlorsilan	40
Abb. 4.15	Abhängigkeit des Siliziumgehalts eines Graphitrohrs mit Dichlorsilankontaminanten von der Anzahl der Messungen	41
Abb. 4.16	Atomisierungssignal von Eisen in Dichlorsilan und Elementstandard mit einem internen Gasstop	43
Abb. 4.17	Atomisierungssignal von Eisen in Dichlorsilan und Elementstandard mit einem internen Argongasfluss von 100 ml/min	43
Abb. 4.18	Atomisierungssignal von Eisen in Dichlorsilan bei Verwendung eines mit Wolframcarbid beschichteten Graphitrohrs	44
Abb. 4.19	Atomisierungssignal von Eisen in Dichlorsilan bei Verwendung eines mit Titancarbid beschichteten Graphitrohrs	45
Abb. 4.20	Atomisierungssignal von Eisen in Dichlorsilan bei der Generierung einer HF-Atmosphäre im Graphitrohr	46
Abb. 4.21	Kalibriergerade für Eisenpentacarbonyl in Argon mit 99 % - Vertrauensgrenzen	49
Abb. 4.22	Kalibriergerade für wässrige HCl angesäuerte Eisenbezugslösungen mit 99 % - Vertrauensgrenzen	51
Abb. 4.23	Kalibriergerade für wässrige HCl angesäuerte Eisenbezugslösungen in Dichlorsilan mit 99 % - Vertrauensgrenzen	52
Abb. 4.24	Kalibriergerade zur quantitativen Bestimmung von Eisen in Dichlorsilan mit 99 % - Vertrauensgrenzen (Druckgasbehälter 1; Messreihe 1)	54
Abb. 4.25	Kalibriergerade zur quantitativen Bestimmung von Eisen in Dichlorsilan mit 99 % - Vertrauensgrenzen (Druckgasbehälter 1; Messreihe 2)	55
Abb. 4.26	Kalibriergerade zur quantitativen Bestimmung von Eisen in Dichlorsilan mit 99 % - Vertrauensgrenzen (Druckgasbehälter 2)	56
Abb. 4.27	Eisengehalt in Dichlorsilan in Abhängigkeit von der Zeit der Probennahme	57
Abb. 4.28	Experimenteller Aufbau des Gaseinleitungssystems zur indirekten quantitativen Bestimmung von Eisen in Dichlorsilan	58
Abb. 4.29	Kalibriergerade zur indirekten quantitativen Bestimmung von Eisen in Dichlorsilan mit 99 % - Vertrauensgrenzen (Druckgasbehälter 1)	60
Abb. 7.1	Stromlaufplan der Autoprobe-Steuereinheit	69
Abb. 7.2	Bestückungsplan der Autoprobe-Steuereinheit	70
Abb. 7.3	Platinen-Layout der Autoprobe-Steuereinheit	70

## Tabellenverzeichnis

Tab. 1.1	Klassifizierung der reaktiven Prozessgase nach Anwendungsgebieten	4
Tab. 1.2	Physikalische und chemische Eigenschaften von Dichlorsilan	7
Tab. 4.1	Eisengehalt in Dichlorsilan (Druckgasbehälter 1; Messreihe 1)	54
Tab. 4.2	Eisengehalt in Dichlorsilan (Druckgasbehälter 1; Messreihe 2)	55
Tab. 4.3	Eisengehalt in Dichlorsilan (Druckgasbehälter 2)	56
Tab. 7.1	Messwerte zu Abb. 4.7	73
Tab. 7.2	Messwerte zu Abb. 4.8	74
Tab. 7.3	Messwerte zu Abb. 4.9	75
Tab. 7.4	Messwerte zu Abb. 4.10	76
Tab. 7.5	Messwerte zu Abb. 4.11	76
Tab. 7.6	Messwerte zu Abb. 4.12	76
Tab. 7.7	Messwerte zu Abb. 4.13	76
Tab. 7.8	Messwerte zu Abb. 4.15	77
Tab. 7.9	Messwerte zu Abb. 4.21	78
Tab. 7.10	Messwerte zu Abb. 4.22	79
Tab. 7.11	Messwerte zu Abb. 4.23	80
Tab. 7.12	Messwerte zu Abb. 4.24	81
Tab. 7.13	Messwerte zu Tab. 4.1	82
Tab. 7.14	Messwerte zu Abb. 4.25	83
Tab. 7.15	Messwerte zu Tab. 4.2	84
Tab. 7.16	Messwerte zu Abb. 4.26	85
Tab. 7.17	Messwerte zu Tab. 4.3	86
Tab. 7.18	Messwerte zu Abb. 4.29	87
Tab. 7.19	Messwerte zur indirekten quantitativen Bestimmung von Eisen in Dichlorsilan	87

## 1 Einleitung

Die moderne Halbleitertechnologie und deren Mikrochipproduktion auf Siliziumbasis zeichnet sich heute dadurch aus, dass bei kontinuierlicher Strukturverkleinerung Leistungsfähigkeit und Funktionsumfang beständig wachsen. Strukturbreiten und Transistorkantenlängen auf den Mikrochips schrumpften von 10  $\mu\text{m}$  bis zum aktuellen Pentium-4-Prozessor auf 0,18  $\mu\text{m}$ . Darauf integriert er 42 Millionen Transistoren, während der erste Intel-4004-Prozessor mit 2300 arbeitete [1].

In gleichem Maße stiegen zwangsläufig die Anforderungen an die Reinheit der eingesetzten Werkstoffe und Prozesschemikalien. Als Ausgangsmaterial werden reinste einkristalline Siliziumscheiben (*Wafer*) mit einem heute üblichen Durchmesser von 30 cm und einer Dicke von 0,5 mm eingesetzt [2]. Aus diesen Wafern werden in sich mehrfach wiederholenden Prozesszyklen zahlreiche Mikrochips hergestellt. In den letzten Jahren konnten herkömmliche nasschemische Prozesse durch konkurrierende Gasphasenprozesse abgelöst werden, so dass bei gleichzeitiger Optimierung der Fertigungsprozesse der Ausschuss bei der Mikrochipproduktion von sehr hohen 70% Anfang der 90iger Jahre auf 40% verringert werden konnte [3, 4].

Wesentliche Vorteile der Reaktionsführung mit Gasen sind die hohe Reinheit, in der gasförmige Stoffe verfügbar sind und die Tatsache, dass sie sich, ebenso wie die Reaktionsnebenprodukte, allein durch Spülprozesse – ohne weitere Trocknungsprozesse – von den Oberflächen wieder entfernen lassen [5]. Die Bandbreite der eingesetzten Prozessgase erstreckt sich von Inertgasen wie Argon, Stickstoff, Helium über korrosive Gase wie Chlorwasserstoff, Bortrichlorid, Fluorwasserstoff bis zu hochgiftigen Gasen wie Phosphin, Arsin und extrem reaktiven und entflammbaren Gasen wie Silan und *Dichlorsilan* [6]. Kontaminationen durch kritische Schwermetalle wie *Eisen* und Dotierelemente wie Bor stellen nach heutigem Kenntnisstand eine entscheidende Hürde für die weitere Verfeinerung der Mikrostrukturen dar.

Die zunehmenden Reinheitsanforderungen, je nach Element liegen die geforderten maximalen Kontaminationskonzentrationen im mittleren  $\mu\text{g/kg}$ - bzw. unteren  $\mu\text{g/kg}$ -Bereich in der Gasphase, und die physikalisch-chemischen Eigenschaften der eingesetzten Gase stellen spezielle Anforderungen an deren Analyse und das verwendete analytische Instrumentarium. Routineverfahren können in der Regel nicht angewandt werden, so dass neue oder modifizierte Analysenverfahren für die Elementbestimmung der Kontaminationen in den Prozessgasen entwickelt werden müssen.

## 1.1 Waferherstellung

Abb. 1.1 zeigt die Prozessfolge zur Waferherstellung.

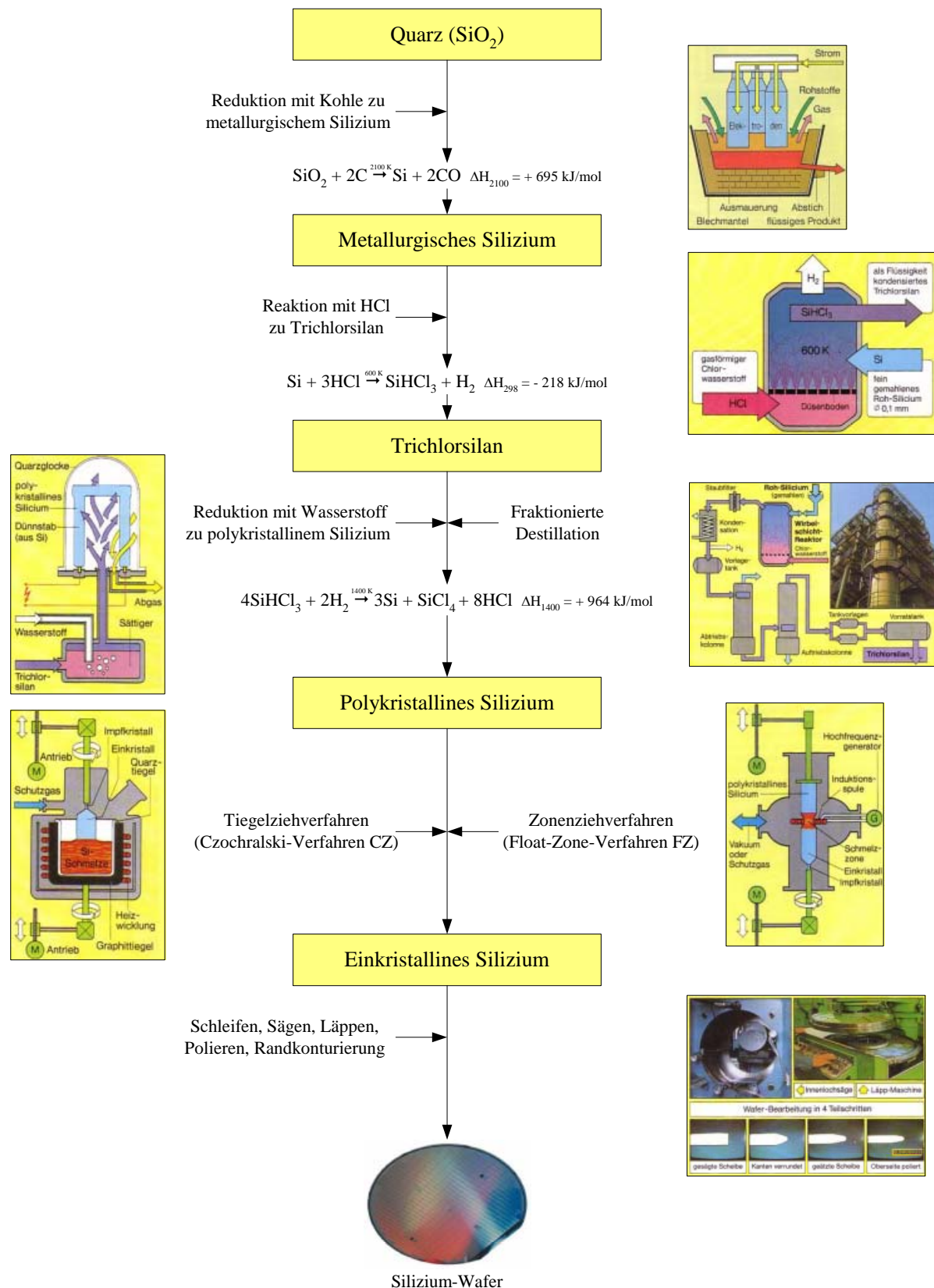


Abb. 1.1 Prozessfolge zur Waferherstellung [7-10]

Bei der Waferherstellung wird metallurgisches Silizium (Roh-Silizium mit 2-4 % Verunreinigungen) durch elektrothermische Reduktion von Siliziumdioxid mit Kohle oder Koks im Niederschachtofen gewonnen. Um chemisch möglichst reines Silizium vorliegen zu haben wird das fein gemahlene Roh-Silizium (0,1 mm Korngröße) im Wirbelschichtreaktor mit Chlorwasserstoffgas versetzt. Als Reaktionsprodukt entsteht unter Wärmeentwicklung hauptsächlich Trichlorsilan, das anschließend in großen Destillationsanlagen von begleitenden anderen Silanverbindungen ( $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ) und Metallverunreinigungen (Fe, Al, Ti) befreit wird. Um polykristallines Reinst-Silizium (Verunreinigungen  $< 1 \mu\text{g}/\text{kg}$ ) zu erhalten wird das gereinigte Trichlorsilan in einem Abscheidungsreaktor an Reinst-Silizium-Dünnstäben mit Wasserstoff umgesetzt.

In der nächsten Stufe muss das polykristalline Reinst-Silizium für die Verwendung in der Mikroelektronik in monokristallines hoch reines Silizium umgewandelt werden. Die Einkristallherstellung erfolgt entweder nach dem Tiegelziehverfahren (*Czochralski*-Verfahren CZ), das heutzutage überwiegt [11], oder dem Zonenziehverfahren (*Float-Zone*-Verfahren FZ). In beiden Verfahren wird ein Impfkristall mit der Siliziumschmelze in Kontakt gebracht und wieder langsam unter Drehung von ihr weggezogen. Dabei kristallisiert Schmelze am Impfkristall aus, wodurch dieser wächst.

Für den Einsatz in der Halbleiterindustrie wird der Einkristall nach dem Abkühlen in Scheiben gesägt. Die Oberflächenschicht, welche für den Aufbau der integrierten Schaltungen (IC, *Integrated Circuit*) der Mikrochips entscheidend ist, wird dabei stark gestört. Durch mechanische und chemische Behandlungen wie Schleifen, Läppen, Ätzen, Polieren und Randkonturierung wird abschließend der beschädigte Oberflächenbereich entfernt.

Bis zum fertigen Mikrochip schließen sich folgende Verfahrensschritte, bei denen größtenteils reaktive Prozessgase zum Einsatz kommen an:

- Epitaxie
- Ätzen
- Isolierschichterzeugung  
(Siliziumoxidation, Nitridabscheidung)
- Silizidabscheidung
- Dotierung
- Fotolithographie
- Metallisierung

Die wichtigsten reaktiven Prozessgase lassen sich nach ihren Anwendungen in fünf Gruppen einteilen und sind in Tab. 1.1 aufgeführt.

**Tab. 1.1** Klassifizierung der reaktiven Prozessgase nach Anwendungsgebieten [8-14]

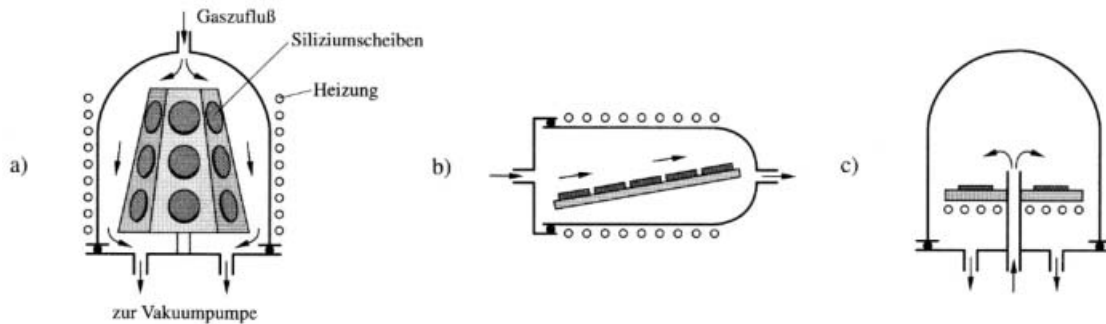
Anwendung	Prozessgas
<b>Epitaxie</b>	SiH <sub>4</sub> , SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , SiHCl <sub>3</sub> , SiCl <sub>4</sub> , Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , WF <sub>6</sub> , Al(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>
Ätzprozesse	Cl <sub>2</sub> , BCl <sub>3</sub> , HCl, ClF <sub>3</sub> , CF <sub>4</sub> , NF <sub>3</sub> , CHF <sub>3</sub> , CF <sub>3</sub> Cl
Dotierung	AsH <sub>3</sub> , PH <sub>3</sub> , B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
Siliziumoxidation, Nitridabscheidung	O <sub>2</sub> , HCl, C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> , CCl <sub>4</sub> , NH <sub>3</sub> , N <sub>2</sub> O
Silizidabscheidung	WF <sub>6</sub>

## 1.2 Einsatz von Dichlorsilan in der Halbleitertechnologie

Dichlorsilan wird in der Halbleitertechnologie bei der Gasphasen-Epitaxie (Epitaxie von gr. epi – (dar-)auf, (dar-)über und taxis – Ordnung) eingesetzt. Die Gasphasen-Epitaxie gehört zu den Technologien, die unter dem Oberbegriff chemische Abscheidung aus der Gasphase (CVD, *Chemical Vapour Deposition*) zusammengefasst werden und ist eine der wichtigsten modernen Verfahrensprinzipien in der Mikrochipproduktion auf Siliziumbasis.

Das Prozessgas wird in einem Reaktor (Abb. 1.2) bei 1050 °C über die Wafer geleitet wo es in niedermolekulare Bestandteile zerfällt und sich hochreine einkristalline Siliziumschichten (0,5 – 20 µm) auf der Substratoberfläche abscheiden [11].





**Abb. 1.2** Reaktoren für die Gasphasen-Epitaxie [8, 11]

a) Zylindrischer Reaktor (Barrel-Reaktor)

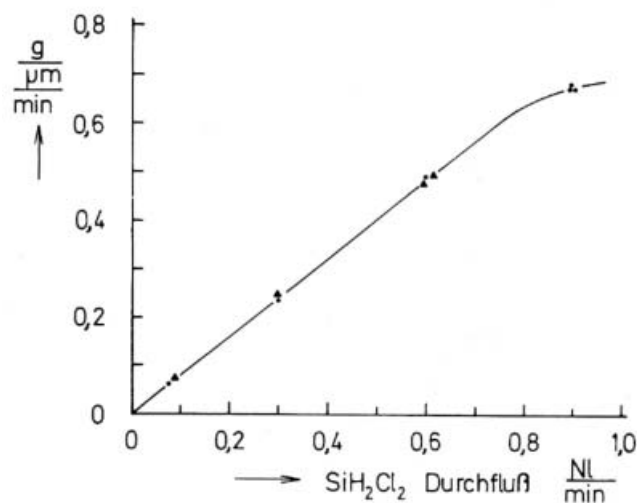
b) Horizontalreaktor

c) Plattenreaktor (Pancake-Reaktor)

Die Richtung der Reaktion kann durch die Konzentration des Dichlorsilans in der Gasphase beeinflusst werden. Häufig wird vor dem Abscheiden des Siliziums die Waferoberfläche durch Zuführung hoher Prozessgaskonzentrationen gereinigt, da in diesem Fall die Reaktion von rechts nach links verläuft, d.h. es wird eine dünne ( $0,5 - 1 \mu\text{m}$ ) Siliziumschicht von dem Wafer abgetragen [10]. Danach erfolgt bei niedrigeren Konzentrationen die Abscheidung.

Durch diese Prozessführung werden die Voraussetzungen für eine möglichst störungsfreie Anlagerung von Siliziumatomen an die freie Substratoberfläche geschaffen. Eine Dotierung der epitaktisch aufgewachsenen Schicht, die je nach Verwendung vom Hersteller vorgegeben wird, kann durch Zugabe von reaktiven Gasen wie Phosphin, Arsin und Diboran erfolgen.

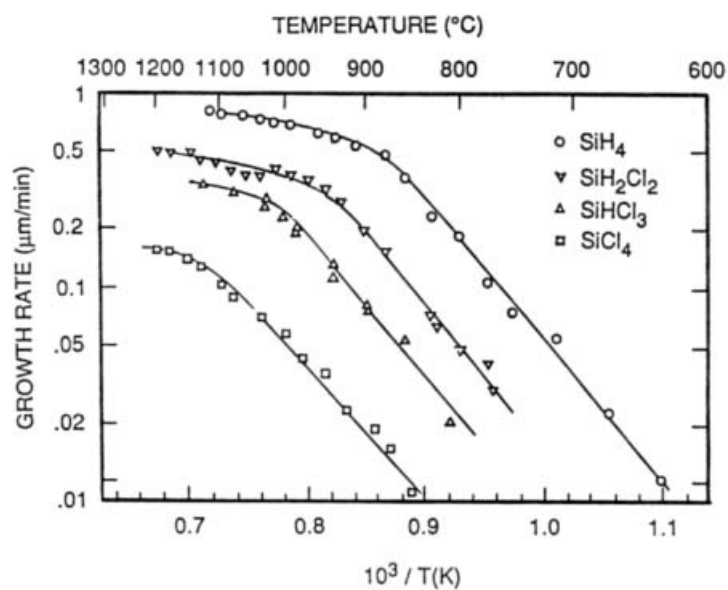
Abb. 1.3 zeigt eine typische Wachstumsrate der epitaktischen Siliziumschicht mit Dichlorsilan.



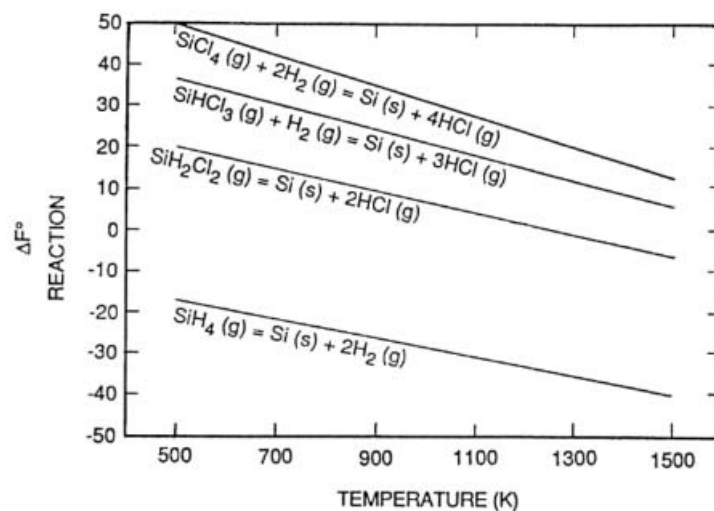
**Abb. 1.3** Wachstumsgeschwindigkeit  $g$  der epitaktischen Siliziumschicht [10]  
( $1 \text{ NL} = \text{Volumen von } 1 \text{ dm}^3 \text{ bei } p = 1 \text{ atm und } T = 300 \text{ K}$ )

Neben Dichlorsilan, das primär in der Niederdruckabscheidung (SACVD, *Sub-Atmospherical Chemical Vapour Deposition*) zwischen 0,1 und 1 bar verwendet wird [11], kommen weitere reaktive Prozessgase wie Silan, Trichlorsilan und Tetrachlorsilan zum Einsatz.

In Abb. 1.4 ist der Vergleich der Wachstumsraten der epitaktisch aufgetragenen Siliziumschicht in Abhängigkeit von der Temperatur der vier Gase aufgeführt. Auf Grund der freien Standardreaktionsenthalpie für die Siliziumbildung (Abb. 1.5) führt unter gleichen Bedingungen ein höherer Chlorierungsgrad zu einer niedrigeren Abscheidungsrate.



**Abb. 1.4** Wachstumsraten der epitaktischen Siliziumschicht als Funktion der Temperatur bei 1 bar für SiH<sub>4</sub>, SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, SiHCl<sub>3</sub> und SiCl<sub>4</sub> [12]



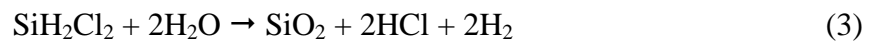
**Abb. 1.5** Freie Standardreaktionsenthalpie für die Siliziumbildungsreaktion von SiH<sub>4</sub>, SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, SiHCl<sub>3</sub> und SiCl<sub>4</sub> [12]

### 1.3 Herstellung, physikalische und chemische Eigenschaften von Dichlorsilan

Dichlorsilan wird als Nebenprodukt bei der Herstellung von Trichlorsilan gewonnen.



Die Abfüllung in elektropolierte Edelstahldruckgasbehälter erfolgt unter Verflüssigung des Gases bei ca. 2 bar und 15 °C [6]. Es ist darauf zu achten, dass die Druckgasbehälter vollständig evakuiert werden, da Dichlorsilan sehr empfindlich gegenüber Feuchtigkeit reagiert.



Dichlorsilan ist ein farbloses, giftiges, brennbares, korrosives, hochreaktives und instabiles Gas. Es ist über 55 °C selbstentzündlich und kann mit Luft schon bei 32 °C ein spontan explosionsfähiges Gemisch bilden. Die wichtigsten physikalischen und chemischen Eigenschaften, so wie die Dampfdruckkurve sind in Tab. 1.2 und Abb. 1.6 aufgeführt.

**Tab. 1.2** Physikalische und chemische Eigenschaften von Dichlorsilan [6, EG-Sicherheitsdatenblatt Messer]

Molare Masse g/mol	Zustand bei 20 °C und 1 bar	Schmelzpunkt °C	Siedepunkt °C	Kritische Temperatur °C	Kritischer Druck bar
101	gasförmig	-122	8,4	178,95	44,6
Dampfdruck bei 20 °C bar	Relative Dichte gasf. (Luft=1)	Zündtemperatur °C	Explosionsgrenze Vol% in Luft	Löslichkeit in Wasser (20 °C, 1 bar)	MAK-Wert ml/m <sup>3</sup>
1,7	3,5	185	2,5-80	Hydrolisiert	0,5

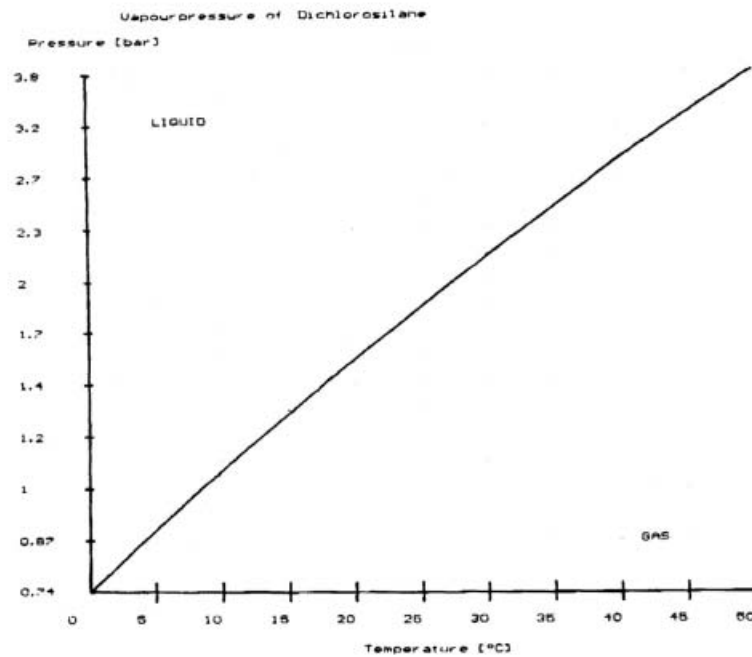


Abb. 1.6 Dampfdruckkurve von Dichlorsilan [Mättig GmbH Unna, Kundendaten]

#### 1.4 Metallverunreinigungen in reaktiven Prozessgasen

Metallverunreinigungen in reaktiven Prozessgasen kommen auf Grund ihres vielfältigen Einsatzes in der modernen Halbleitertechnologie eine besondere Bedeutung zu, da sie die einwandfreie Funktionsweise der Mikrochips beeinträchtigen. Insbesondere einzelne Partikel können Leiterbahnen, die eigentlich voneinander isoliert sind, elektrisch verbinden und Kurzschlüsse verursachen (Abb. 1.7).

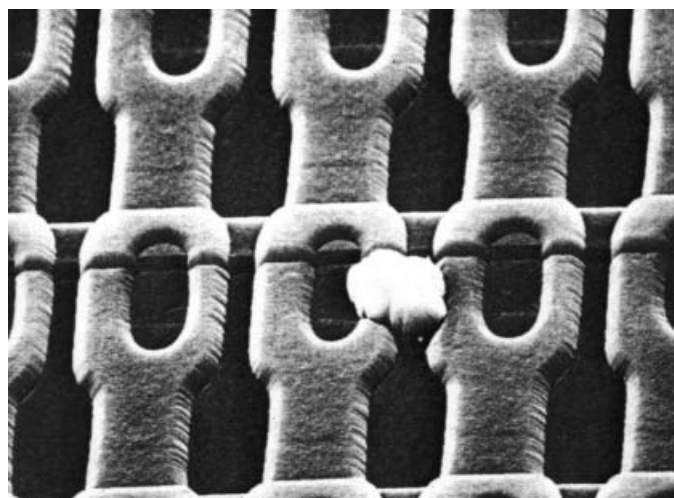


Abb. 1.7 Fremdpartikel auf den Leiterstrukturen eines Mikrochips [15]

Die metallischen Verunreinigungen beschränken sich aber nicht nur auf Partikel. Mit Mikrofiltern einer Porenweite von 0,2  $\mu\text{m}$  gelingt es nicht Eisenkontaminationen aus Chlorwasserstoffgas vollständig zu entfernen [5, 16]. Der Hauptteil der Kontamination passiert ungehindert den Filter und führt zu weiteren empfindlichen Störungen im Mikrochip-Produktionsprozess [17]:

- Übergangsmetalle und deren Verbindungen bewirken einen großen Abstand zwischen Leitungs- und Valenzband, was zu einer verminderten Lebensdauer des Mikrochips führt.
- Das relativ hohe Diffusionsvermögen der meisten Übergangsmetalle fördert auch bei niedrigen Temperaturen Reaktionen, die zu Defekten auf den Wafern führen.
- Bei hohen Prozesstemperaturen führen große Diffusionskoeffizienten zu einer schnellen Kontamination weiter Bereiche des Wafers.
- Ein Niederschlag der Metalle auf den Si/SiO<sub>2</sub>-Grenzflächen vermindert die Ausbeute der MOS (*Metall Oxid Semiconductor*) – Bauteile.

Die Reinheit des eingesetzten Prozessgases spielt somit eine entscheidende Rolle in der Halbleiterindustrie. Sie wird aber nicht nur durch das Gas selbst, sondern auch durch die eingesetzten Komponenten im Gasverteilungssystem wie Druckgasbehälter, Ventile, Druckregler, Gasversorgungsleitungen, Filter und Verbindungsstücke bestimmt. Zu einem hohen Metalleintrag kommt es hauptsächlich durch das hohe Korrosionspotential der Prozessgase und der damit verbundenen Reaktion mit ihren metallischen Druckgasbehältern, Ventilen und Versorgungsleitungen.

Abb. 1.8 zeigt hierzu eine durch Eisensalze hervorgerufene Gelbfärbung, die sich bei einer druckverflüssigten Probe von industriell hergestelltem Chlorwasserstoffgas einstellt.



**Abb. 1.8** Durch Eisensalze hervorgerufene Gelbfärbung in einer druckverflüssigten Probe von Chlorwasserstoffgas [5]

Da der größte Metalleintrag durch Eisenverunreinigungen verursacht wird, gilt Eisen als Indikationselement für andere aus dem Gasverteilungssystem stammenden Metallverunreinigungen.

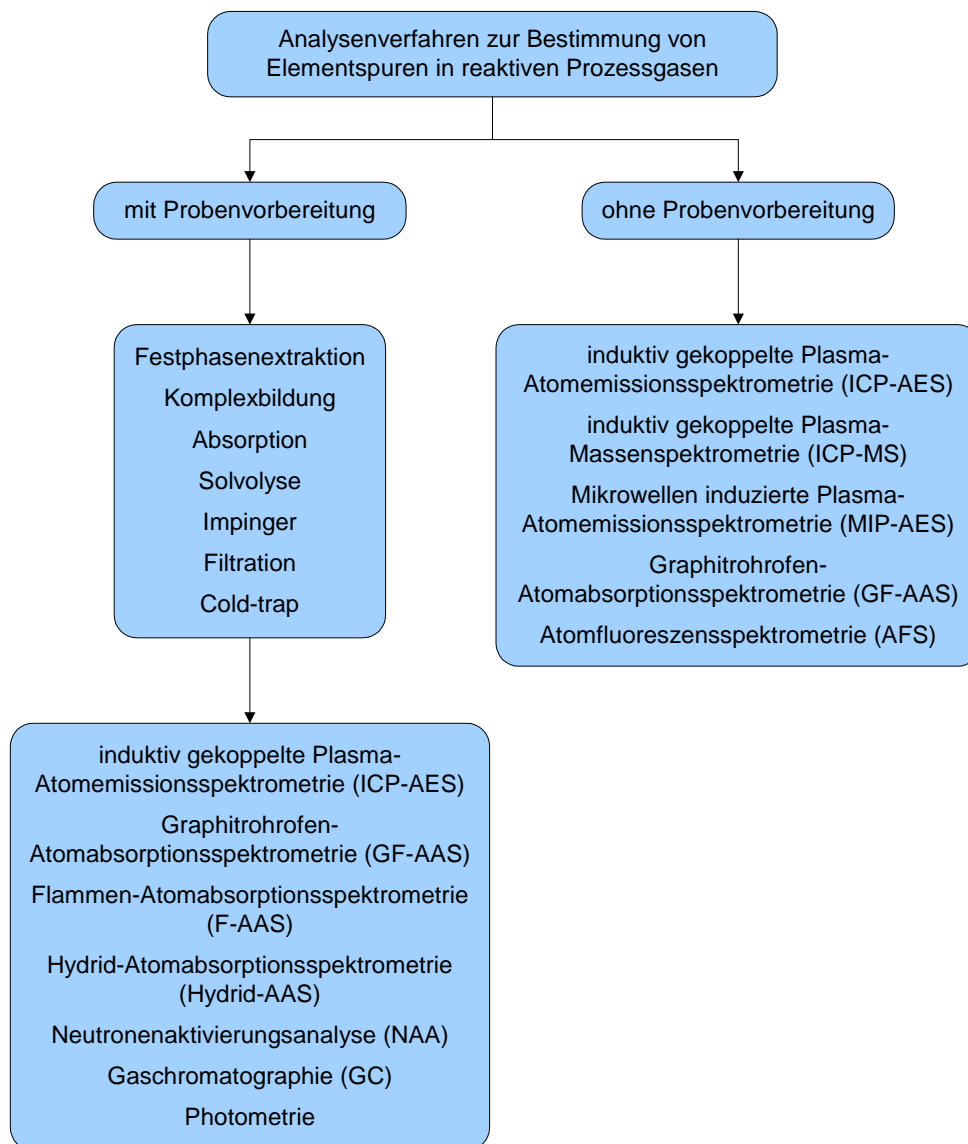
Für Dichlorsilan liegt die derzeitig von der Halbleiterindustrie geforderte maximale Kontaminationskonzentration bei 100 µg/kg Eisen in der Gasphase\*.

---

\* Persönliche Mitteilung Dipl.-Ing. E. Pulvermacher 2003, Messer

## 2 Stand der Forschung

Die Analysenverfahren zur Bestimmung von Elementspuren in reaktiven Prozessgasen unterscheiden sich grundsätzlich in ihrer Methodik und können in zwei Gruppen unterteilt werden (Abb. 2.1). Zur ersten Gruppe zählen die indirekten Bestimmungsverfahren, bei denen der eigentlichen Analyse eine umfangreiche Probenvorbereitung in Form von Filtration, Solvolyse oder Absorption vorausgeht. In den meisten Fällen ist eine weitere Aufarbeitung der Proben erforderlich, um sie den Analysenverfahren zugänglich zu machen. Die zweite Gruppe umfasst direkte Bestimmungsverfahren, bei denen auf eine aufwendige Probenvor- und -nachbereitung verzichtet werden kann.



**Abb. 2.1** Analysenverfahren zur Bestimmung von Elementspuren in reaktiven Prozessgasen

Bei der Bestimmung der Elementverunreinigungen ist unabhängig von der Art des Analysenverfahrens zu beachten, dass die Reinheit der Prozessgase nicht nur durch das Gas selbst, sondern durch das gesamte Gasverteilungssystem bestimmt wird. Die einzelnen Komponenten wie Druckgasbehälter, Ventile, Druckregler, Gasversorgungsleitungen, Filter und Verbindungsstücke beeinflussen in hohem Maße die Reinheit der Gase und sind, soweit möglich, der Matrix entsprechend auszuwählen.

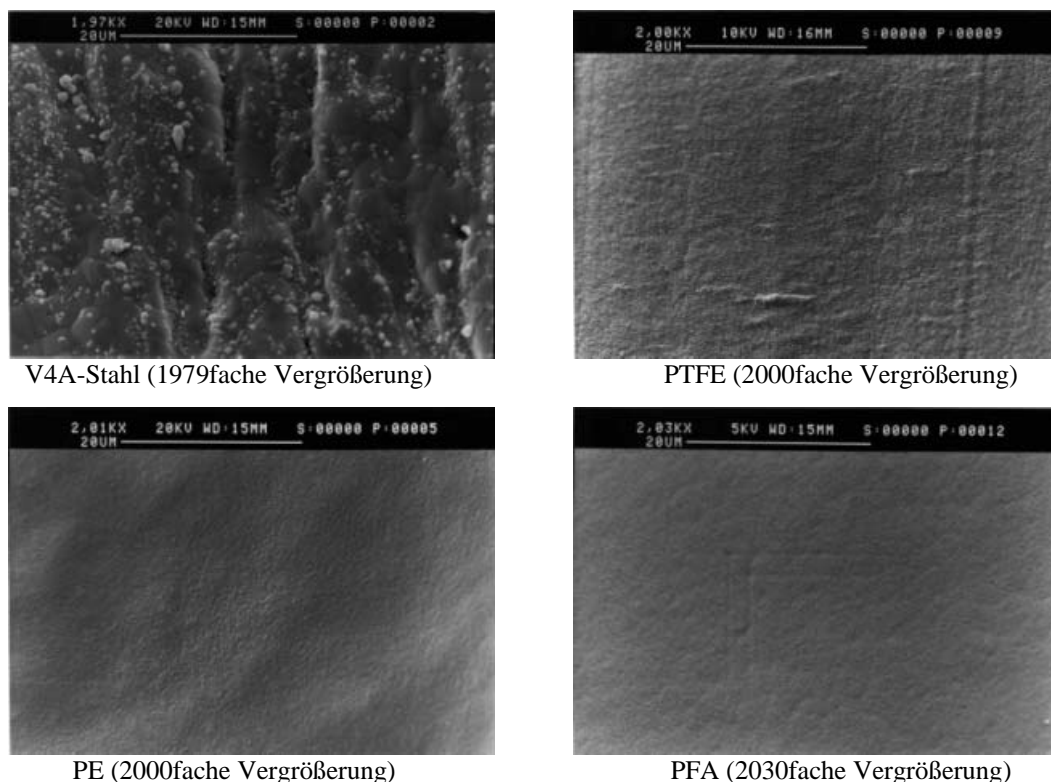
So zeigen Untersuchungen zum Partikelverhalten der Einheit Druckgasbehälter/Druckgasbehälterventil, dass der Partikelaustrag von den heute routinemäßig eingesetzten elektropolierten Edelstahldruckgasbehältern am geringsten ist. Auch ergeben Feuchtemessungen zur Untersuchung des Adsorptions/Desorptionsverhaltens der Druckgasbehälteroberfläche, dass der elektropolierte Edelstahldruckgasbehälter die kleinste aktive Oberfläche aufweist und somit die Gas-Feststoff-Wechselwirkungen minimiert sind [18].

Ventile und Druckregler sind zentrale Komponenten im Gasverteilungssystem, die vielschichtigen Anforderungen und Belastungen standhalten müssen. Die Reinheit der reaktiven Prozessgase und die Zusammensetzung von präzisen Gasgemischen darf durch sie nicht verändert werden. Durch eine sorgfältige, den speziellen chemischen Eigenschaften der Gase und der Funktion der Bauteile angepasste Werkstoffwahl, eine hochwertige mechanische Bearbeitung, eine definierte Oberflächenbehandlung und spezielle Reinigungsmethoden lassen sich Kontaminationen, verursacht durch Ventile, klein halten.

Die größte Gefahr einer Verunreinigung der Gase besteht bei jedem Druckgasbehälterwechsel. Hierbei wird das Hauptventil wechselseitig mit Atmosphäre und Brauchgas beaufschlagt. Besonders kritisch ist hier die Wechselwirkung von Feuchte mit reaktiven Prozessgasen wie z.B. Dichlorsilan, da entstehende Korrosionsprodukte mit ihrem Gehalt an Schwermetallen in das nachfolgende Gasversorgungssystem eingeschleppt werden. Die Folge ist, dass Qualität und Ausbeute der Endprodukte verschlechtert werden und die Lebensdauer des Gasverteilungssystems abnimmt. Die in das Ventil eingedrungene Luft muss daher vor der Brauchgasentnahme mit einer geeigneten Spüleinrichtung und reinem bzw. trockenem Spülgas entfernt werden. Auf gleiche Weise sind Brauchgasreste vor dem Abkoppeln des entleerten Druckgasbehälters zu entfernen. Besonderen Einfluss hat dabei die Konstruktion des Ventils. Die üblichen Hochdruck-Membranventile und Druckregler haben als Konstruktionsmerkmal eine Feder im Gasraum zum Rückstellen der Unterspindel. Hieraus ergeben sich erhöhte Kontaminationseinträge und Nachteile für das Freispülverhalten, die einer Optimierung entgegenstehen. Durch die Konstruktion eines speziellen Hochdruck-Membranventils und Druckreglers wird die Verbannung der Rückstellfeder aus dem Gasraum

ermöglicht [18]. Außerdem ergibt sich ein geringeres Totvolumen und eine strömungsgünstigere Gestaltung des Innenraums. Um eine weitere Reduzierung des Kontaminationseintrags zu erreichen, sollten nur Ventile und Druckregler aus Edelstahl mit elektropolierter Oberfläche verwendet werden.

Das verwendete Material der Gasversorgungsleitungen, Durchflussmesser und Gefäße hat ebenfalls einen erheblichen Einfluss auf das Analysenergebnis. Untersuchungen verschiedener Materialien für die Gasversorgungsleitungen zeigen, dass ausschließlich bei Verwendung von Perfluoralkoxy-Copolymer (PFA) die Kalibrierfunktion mit dem Prüfgas Eisenpentacarbonyl in Argon, gemessen mit der MIP-AES, linear ist [19]. Bei den Materialien Stahl (V4A), Polytetrafluorethylen (PTFE) und Polyethylen (PE) kommt es besonders bei Prüfgasvolumenströmen von unter 0,1 l/h zu einer starken Krümmung der Kalibrierkurve. Weiterhin kommt es durch Adsorption an den Oberflächen der Gasversorgungsleitungen zu Intensitätsverlusten. Diese wirken sich am stärksten bei Edelstahl aus, da es im Vergleich zu den Kunststoffen eine raue und damit vergrößerte Oberfläche aufweist (Abb. 2.2). Bei den Materialien PTFE und PE kommt es neben Adsorptionsprozessen auch zu einer Diffusion des Eisenpentacarbonyl in die oberflächennahen Schichten der Kunststoffe.



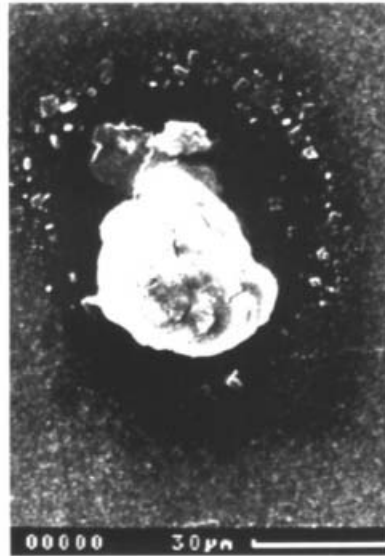
**Abb. 2.2** REM-Aufnahmen der inneren Oberfläche der verwendeten Gasversorgungsleitungen [19]

Weitere Untersuchungen von *Ortner et al.* [20-22] und *Englert et al.* [23] zur Oberflächentopographie verschiedener Fluorkunststoffmaterialien zeigen, dass PFA nicht nur eine außergewöhnliche glatte Oberfläche, sondern auch eine geringe Mikroporosität aufweist. Interaktionen zwischen Substanzen und der PFA-Oberfläche werden dadurch gehemmt [24]. Damit ist PFA als Leitungs- und Gefäßmaterial für die Reaktivgasanalytik und niedrigkonzentrierter Elementbezugslösungen und -prüfgase bestens geeignet.

## 2.1 Analysenverfahren zur indirekten Bestimmung von Elementspuren in reaktiven Prozessgasen

Bei der indirekten Bestimmung von Elementspuren in reaktiven Prozessgasen werden unterschiedliche Verfahren zur Probenvorbereitung wie Filtration partikelgebundener Verunreinigungen, Einleiten des Probengases in eine geeignete Absorptionslösung, Festphasenextraktion und *Cold-trap*-Verfahren angewandt. Diese sind jedoch mit einem zum Teil hohen apparativen und zeitlichen Aufwand verbunden. Zudem ist bei den verschiedenen Probenvorbereitungsarten mit einem partiellen Verlust der zu bestimmenden Verunreinigungen und einer erhöhten Kontamination durch die eingesetzten Reagenzien zu rechnen.

*Faix et al.* [15] beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung von partikelgebundenen Schwermetallspuren in hochreinem Chlorwasserstoff. Zur Trennung der Verunreinigungen vom Gas werden Polycarbonat-Membranfilter mit einem Porendurchmesser von 0,05 µm eingesetzt. Die nachfolgende Bestimmung der Elemente Br, Mg, Mn, Na, Sb, Sn, Te, Ti und Zn auf den Filtern erfolgt mit der instrumentellen NAA. Für die Elemente Cr, Cu, Ni und Fe werden die Filter mit Königswasser (3HCl : HNO<sub>3</sub>) aufgeschlossen und anschließend mittels der GF-AAS bestimmt. Die Autoren berücksichtigen dabei nicht, dass Verunreinigungen gasförmig und in Aerosolen gelöst bzw. als Partikel kleiner 0,05 µm vorliegen können [5, 13, 16, 25, 26]. Hierzu ist in Abb. 2.3 ein Filter, über den Chlorwasserstoff geleitet wurde, dargestellt.



**Abb. 2.3** Salzurückstände von Chlorwasserstoffgas auf einem Membranfilter [27]

Der um den abgefilterten Partikel gebildete ringförmige Salzurückstand, stammt typischerweise von einem getrockneten Flüssigaerosol. Durch die Filterporen können flüssige Schwebstoffe gedrückt werden, so dass gelöste Metallsalze sowie kleinere Partikel und gasförmige Kontaminationen nicht vollständig von dem Filter zurückgehalten werden. Zur quantitativen Bestimmung von Elementverunreinigungen in reaktiven Prozessgasen sind Verfahren, bei denen ausschließlich Filter zur Abtrennung der Kontaminationen verwendet werden, nicht geeignet.

*Denysyn, Yin und Bandy* [16] erweitern die Probenvorbereitung für die Analyse von Chlorwasserstoff um den Schritt der Einleitung des Gases nach Passieren eines PTFE-Membranfilters (Porendurchmesser: 0,2  $\mu\text{m}$ ) in deionisiertes Wasser (*Impinger*-Verfahren). In den aufgeschlossenen Filtern und der Absorptions- bzw. Extraktionslösung werden die Elemente Cr, Cu, Ni und Fe mittels der GF-AAS bestimmt. Hohe Blindwerte aus den Filtern schränken die Nachweisstärke des Verfahrens ein.

*Schram* [5, 28] berichtet über eine weitere Problematik des *Impinger*-Verfahrens. Die besonders relevanten Eisenverunreinigungen zeigen im Falle des Modellsystems Chlorwasserstoff/Wasser ein unstetes Extraktionsverhalten. Ist die wässrige Phase mit Chlorwasserstoff gesättigt (ca. 37 Gew.% bei Raumtemperatur), so nimmt sie keine weiteren Eisenionen mehr auf. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten kann die Reaktion der als  $\text{FeCl}_3/\text{FeCl}_2$  vorliegenden Verunreinigungen mit wässrigem Chlorwasserstoff gemäß



sein. Das so entstehende Hexachloroferrat ist extrem flüchtig und kann damit leicht aus der Lösung ausgetrieben werden. In verdünnter Chlorwasserstofflösung wird das Gleichgewicht nach links verschoben, da das  $\text{H}_3\text{FeCl}_6$  lipophile Eigenschaften aufweist und einen höheren Dampfdruck als  $\text{FeCl}_3$  besitzt. Wird also mit  $\text{FeCl}_3$  kontaminiertes Chlorwasserstoffgas in eine konzentrierte Chlorwasserstofflösung eingeleitet, sollte die Lösung nicht weiter mit Eisen angereichert werden, da es als  $\text{H}_3\text{FeCl}_6$  ausgetrieben wird.

*Cui et al.* [29] wenden ein Solvolyse-Verfahren an, bei dem die Gase  $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{B}_2\text{H}_6$ ,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{AsH}_3$  und  $\text{PH}_3$  durch verschiedene Absorptionslösungen geleitet werden. Die anschließende Bestimmung von Al, Ca, Cr, Cu, Fe, Mn, Na, Pb und Zn erfolgt mittels der GF-AAS. Die Autoren weisen auf die Schwierigkeiten der Probennahme hinsichtlich unvollständiger Absorption der Probengase hin.

*Scharf, Hahn und Emrich* [30] bestimmen Arsin in Phosphin-Trägergasgemischen ( $\text{H}_2$  oder Ar). In vier hintereinander verbundenen Gaswaschflaschen wird die oxidative Umsetzung von Arsin und Phosphin mit Salpetersäure genutzt. Die Wiederfindungsraten des  $\text{AsH}_3$  von 50 % erfordern das Erwärmen der zweiten bis vierten Gaswaschflasche mit Hilfe eines 500 W-IR-Strahlers, um die Wiederfindungsraten auf 97 % zu erhöhen. Der Arsengehalt in der Absorptionslösung wird mittels der Hydrid-AAS bestimmt.

*Chen, Lin und Yang* [31] bestimmen photometrisch Bor in Chlorsilanen. Nach Abtrennung des Analyten von der Matrix durch Hydrolyse, Abrauchen der Lösung bis auf 0,2 ml, Aufnehmen des Rückstandes in 48 %iger HF, ein weiteres Abrauchen der Lösung und Aufnehmen des Rückstandes in 1 ml Wasser erfolgt mittels Karminsäure als farbiges Reagenz ( $\lambda = 610 \text{ nm}$ ) die Borbestimmung. Diese aufwendige Analyse gehört zu der Gruppe der *Cold-trap*-Verfahren, bei denen das Probengas vor Beginn des ersten Analysenschritts durch Kühlung mit flüssigem Stickstoff verflüssigt wird, um so die weitere Probenbehandlung zu vereinfachen. Weitere Beispiele für diese Vorgehensweise sind die Untersuchungen von Silizium und Chlorsilanen mit Hilfe der ICP-AES und NAA [32], sowie die Bestimmung von B, P und As in Chlorsilanen mittels ETV-ICP-MS [33, 34]. Der große Nachteil dieser Methode ist, dass sich flüchtige Bestandteile der Proben mit der Matrix verflüchtigen können und nicht analysiert werden.

*Ruimei et al.* [35] beschreiben ein gaschromatographisches Analysensystem zur Bestimmung von Phosphor in Dichlorsilan. Das verflüssigte Probengas wird in ein mit Quarzkugeln gefülltes beheizbares Rohr injiziert und dann bei  $760 \text{ }^\circ\text{C}$  unter  $\text{H}_2$ -Atmosphäre

teilweise zersetzt. Die als Chloride vorliegenden Phosphorverunreinigungen werden zu  $\text{PH}_3$  reduziert, durch eine NaOH-Lösung geleitet, gaschromatographisch getrennt und mit Hilfe eines flammenphotometrischen Detektors (FPD) bei  $\lambda = 526 \text{ nm}$  detektiert.

*Miyazaki* und *Nakagawa* [36] versuchen Metallverunreinigungen von Chlorwasserstoff und Bortrichlorid durch Festphasenextraktion mit Polyfluorkunststoffen als Adsorptionsmittel abzutrennen. Anschließend werden die Metallkontaminationen mit Säuren vom Adsorptionsmittel gelöst und mittels ICP-AES und F-AAS untersucht. Die Autoren zeigen, dass eine höhere Anreicherung der Metallspuren mit dem vorgestellten Analysensystem als bei der Lösungsabsorptionsmethode erreicht werden kann. Sie bestimmen aber keine Wiederfindungsraten, so dass die Vollständigkeit der Adsorption an der Festphase nicht überprüft werden kann.

*Liu et al.* [37] empfehlen die indirekte Borbestimmung in Trichlorsilan. Sie beruht auf der Reaktion von Tetrafluoroboration ( $\text{BF}_4^-$ ) mit Tris(1,10-phenanthrolin)-cadmium-Reagens ( $\text{Cd}(\text{Ph})_3^{2+}$ ) zum Ionenassoziationskomplex  $\text{Cd}(\text{PH}_3) \cdot 2 \text{BF}_4$  und nachfolgender Bestimmung des Cadmiums (GF-AAS) in diesem Komplex.

Allen Analysenverfahren zur indirekten Bestimmung von Elementverunreinigungen in reaktiven Prozessgasen ist gemeinsam, dass eine zusätzliche Kontaminationsgefahr durch die eingesetzten Chemikalien und Materialien besteht. Auch ist nicht sichergestellt, dass ein vollständiges Auffangen der Probe und deren Kontaminationen unabhängig von der Probenvorbereitungsart erreicht wird. Voraussetzung für eine richtige Analyse der Prozessgase ist ein über die Anreicherungszeit konstanter Elementverunreinigungseintrag. Zudem ist die Durchführung indirekter Bestimmungsverfahren sehr zeitaufwendig und sie bieten keine Möglichkeit zu einer kontinuierlichen Überwachung der Elementverunreinigungen in Prozessgasen. Diese Problematik kann durch Analysenverfahren zur direkten Bestimmung von Elementverunreinigungen in reaktiven Prozessgasen verhindert werden.

## 2.2 Analysenverfahren zur direkten Bestimmung von Elementspuren in reaktiven Prozessgasen

In der Literatur sind nur wenige Analysenverfahren zur direkten Bestimmung von Elementverunreinigungen in reaktiven Prozessgasen beschrieben. Voraussetzung für die Durchführbarkeit ist ein Meßsystem, das speziell auf die Eigenschaften reaktiver Prozessgase ausgelegt ist.

*Barnes et al.* [38-46] verfügen mit dem seit 1992 entwickelten *Sealed Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer* (SICP-AES) über ein neues Instrument zur Analyse von reaktiven Prozessgasen. Das SICP-AES ist so konzipiert, dass zur Unterhaltung des Plasmas innerhalb einer geschlossenen Quarzvorrichtung nur geringe Flussraten ( $< 70$  ml/min verglichen mit ca. 14 l/min für ein ICP-AES) des Plasma- bzw. Probengases nötig sind. Mit diesem Analysengerät ist es möglich, kleine Probengasmengen zu untersuchen und niedrigere Nachweisgrenzen zu erreichen, da die zwangsläufige Verdünnung der Probe durch das Plasmagas geringer ist. Angefangen mit der quantitativen emissionsspektrometrischen Bestimmung von Arsen in Silan findet das SICP-AES weitere Anwendung bei der Analyse von C, Fe, Ge, Mg, Mo, Mn, Ni, Sn und V in Arsin, C und Sn in Chlorwasserstoff sowie Ni und Fe in Chlor. Die Autoren untersuchen auch partikuläre bzw. gasförmige Verunreinigungen in *electronic grade* Chlor. Ein Partikelzähler wird ergänzend zum SICP-AES eingesetzt um Partikelgröße, Partikelkonzentration und Elementzusammensetzung der Kontaminationen im Chlorgasstrom zu bestimmen. Die Ergebnisse zeigen, dass die Elemente Al, C, Ca und Sn sowohl partikulär als auch gasförmig vorliegen, wohingegen Ti nur als partikuläre Verunreinigung vorkommt. Trotz Einsatz einer "Multielementmethode" können nur wenige Elemente quantitativ bestimmt werden, da die Kalibrierung nicht zuletzt durch fehlende zertifizierte Referenzproben schwierig ist.

*Schram* [28] beschreibt die direkte Einleitung von Chlorwasserstoff in ein ICP-Atomemissionsspektrometer. Das Gaszuleitungssystem aus PE-Schläuchen bewirkt, dass Kontaminationen, die durch das Einwirken des korrosiven Chlorwasserstoffs auf Metallteile hervorgerufen werden, auf dem Weg vom Druckgasbehälter ins Plasma vermieden werden. Durch das *Bypass-Backflush-System* wird der Gasfluss über Ventile geregelt, die nicht im eigentlichen Messgasstrom angeordnet sind. Alternativ dazu werden peristaltische Pumpen mit Viton-Schläuchen zur Steuerung des Probengasstroms eingesetzt. Die Vorteile sind sowohl die erhöhte Empfindlichkeit gegenüber der Einspeisung von wässrigen Extraktionslösungen, da bei konventionellen pneumatischen Zerstäubern lediglich ca. 3-5 % der gelösten Analysenprobe das Plasma als Aerosol erreichen, als auch die Verringerung der

Kontaminationsgefahr, da der Gasfluss ohne Ventilbewegung im Probengasstrom geregelt werden kann. Ein großer Nachteil ist, dass peristaltische Pumpen für den Transport von Flüssigkeiten konzipiert sind und daher die speziellen Vorteile wie konstante Flussraten kleiner Mengen nicht auf den Gastransport übertragbar sind. Eine weitere Problematik ist, dass die Intensitäten der Emissionslinien des Plasmas von der Art und Konzentration des zusätzlich eingespeisten Gases abhängt. Auch hier ergibt sich das Problem der Kalibrierung des Analysenverfahrens durch fehlende zertifizierte Referenzproben.

*Hutton et al.* [47] und *Rosamiliz* [48] bestimmen Arsen und Jod in Silan mit Hilfe der ICP-MS. Für die Untersuchung von Gasen wie z.B. Chlor, Chlorwasserstoff oder Dichlorsilan kann diese Methode nicht genutzt werden, da die Korrosion von metallischen Systemkomponenten wie Samplern und Skimmern zu unkontrollierbaren Kontaminationen und Zerstörung des Analysengerätes führt. Die mangelnde Materialbeständigkeit gegenüber reaktiven Matrices gehört mit zu den Hauptproblemen der Reaktivgasanalyse. Untersuchungen von Silan und Tetrafluorsilan mit Hilfe eines modifizierten Quadrupol-MS-Systems bei dem der konventionelle Zerstäuber und die Sprühkammer durch ein Gaszuleitungssystem ersetzt wird, sind nicht weiterverfolgt worden [49].

*Pulvermacher, Telgheder et al.* [50, 51] bestimmen Bor in Dichlorsilan mit Hilfe eines modifizierten ICP-Atomemissionsspektrometers. Zur Probennahme und Reduzierung des Probengasdruckes ist eine PTFE-Kapillare mit dem Druckgasbehälter verbunden. Diese Kapillare wird von einem Polyvinylchlorid (PVC)-Schlauch umgeben, so dass durch Spülen mit Argon keine Feuchtigkeit durch die Kapillarwände treten kann. Das Inertgas wird ebenso zur Verdünnung des Dichlorsilans verwendet. Die Regulierung des Proben- und Prüfgasflusses in das ICP-AES erfolgt über peristaltische Pumpen, die zuvor mit einem elektronischen Blasenähler kalibriert werden. Über einen Bypass vor den Pumpen kann zur Unterbrechung der Probengaszufuhr ins Plasma ohne Ventilbetätigung der Gasstrom über einen Gasfilter (*Puratex*:  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KMnO}_4$ ) geleitet werden. Der Anschluss zum Injektorrohr der Plasmafackel erfolgt anstelle des herkömmlichen Zerstäubers und der Zerstäuberkammer über ein spezielles Quarzstück mit drei Zuleitungsmöglichkeiten für die Dosierung des Probengases, Zerstäubergases und Prüfgases. Der Druckverlust, der sonst durch den Zerstäuber hervorgerufen wird, kann mit Hilfe eines Ventils zur Druckreduzierung erreicht werden. Als Prüfgas wird ein Diboran/Argon-Gemisch (12,8  $\mu\text{g/l}$  B in Ar) verwendet und mittels der Additionsmethode eine Nachweisgrenze von 0,63  $\mu\text{g/g}$  Bor in Dichlorsilan berechnet. Der wesentliche Vorteil dieses analytischen Verfahrens liegt in der konti-

nuierlichen Überwachung der Borkontamination in Dichlorsilan. Eventuelle Schwankungen können somit direkt erfasst werden.

*Khvostikov et al.* [52, 53] entwickeln ein nichtdispersives Atomfluoreszenzspektrometer (NAFS) zur Überwachung von Eisenspuren in Chlorwasserstoffgas. Die Atomisierung der Metallverbindungen erfolgt durch eine Tantalspirale, die in einem Quarzrohr mit drei Eingängen für Proben-, Prüf- und Verdünnungsgas befestigt ist. Als Fluoreszenzquelle kann sowohl eine elektrodenlose Entladungslampe (EDL) als auch eine Hohlkathodenlampe (HKL) eingesetzt werden. Als Prüfgas wird  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  in Argon ( $15,7 \mu\text{g/l Fe in Ar}$ ) eingesetzt. Die Nachweisgrenze für die Bestimmung von Eisen in Argon liegt bei  $16 \text{ ng/l}$ , erhöht sich jedoch bei Zugabe von 1 % HCl auf  $22 \text{ ng/l}$  bzw. auf  $2,2 \mu\text{g/l}$  bei einer Zugabe von 4-10 % HCl zum  $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Ar}$ -Gemisch. Obwohl die Atomfluoreszenzspektrometrie zu den nachweisstärksten Analysenmethoden gehört zeigen die durchgeführten Untersuchungen, dass ihre Anwendung in der Reaktivgasanalytik durch den Einfluss der Matrix auf das Analysensignal begrenzt ist.

*Kirschner* [19, 54] verwendet ein Mikrowellenplasma als Anregungsquelle für die atomemissionsspektrometrische (MIP-AES) Bestimmung von Eisen in Chlorwasserstoffgas. Das entwickelte Gasdosierungssystem erlaubt sowohl die kontaminationsfreie Einleitung korrosiver Gase als auch die dynamisch-volumetrische Verdünnung des verwendeten Prüfgases ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$  in Argon ( $50 \mu\text{g/l Fe in Ar}$ )). Es wird eine Nachweisgrenze von  $0,1 \mu\text{g/l}$  Eisen in Chlorwasserstoff erreicht. Auf Grund des eingeschränkten Leistungsbereichs des verwendeten Mikrowellengenerators (625 W) und der damit verbundenen niedrigen gaskinetischen Temperatur (2300 K für das Argonplasma) kann kein Eisen in Chlorwasserstoff detektiert werden. In Druckgasbehältern gelagerter Chlorwasserstoff enthält hauptsächlich Eisenchloride als Verunreinigungen für die Atomisierungstemperaturen zwischen  $2100 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $2300 \text{ }^\circ\text{C}$  erforderlich sind. Die gaskinetische Temperatur des MIP erreicht gerade diesen Temperaturbereich, nimmt aber bei Anwesenheit von Chlorwasserstoff soweit ab, dass die Eisenchloride nicht in eine atomare Form überführt werden können. Der Einsatz eines leistungsfähigeren Generators (über 1 kW) zur Erzeugung höherer gaskinetischer Temperaturen ist hier empfehlenswert.

*Telgheder und Mitarbeiter* [55-63] bestimmen Fe, Ni und Cu in Chlorwasserstoff, Chlor und Bortrichlorid mit Hilfe eines modifizierten GF-AA-Spektrometers. Zur Probennahme und Reduzierung des Druckes der reaktiven Prozessgase wird anstelle eines Druckminderventils mit großer innerer geometrischen Metalloberfläche ein äußerst korrosionsbeständiges Drosselventil mit elektropolierter Edelstahloberfläche und einer Tantalventilnadel verwendet. Als Gasversorgungsleitungen kommen PTFE-Schläuche zum Einsatz. Der zu analysierende

Probengasstrom wird über einen Schwebekörperdurchflussmesser (PTFE-Dichtungsmaterial) reguliert und in das GF-AAS geführt. Die automatische Gasinjektion erfolgt über ein magnetisches PTFE-Ventil mit Hilfe einer modifizierten Autoprobe-Einheit. Anstelle der Graphitsonde ist auf dem PTFE-Gleitschlitten eine Quarzkapillare befestigt, die mittels eines Elektromotors an die seitliche Öffnung des speziell gefertigten Autoprobe-Graphitrohrs herangefahren wird. Die Steuerung erfolgt über das Temperaturprogramm der Spektrometersoftware und kann so eingestellt werden, dass die Gasinjektion erst erfolgt, wenn sich die Quarzkapillare direkt vor der Öffnung des Graphitrohrs befindet. Diese Technik erlaubt die Adsorption der Schwermetallkontaminationen auf der Graphitrohroberfläche und nach Abtrennung der Probenmatrix deren direkte Bestimmung. Das Analysensystem kann sowohl mit gasförmigen Referenzproben als auch mit wässrigen Elementbezugslösungen kalibriert werden. Eine fast kontinuierliche Überwachung der Elementverunreinigungen in reaktiven Prozessgasen ist ebenfalls möglich, da jeder Analysenzyklus nur wenige Minuten dauert.

Der Vorteil der Analysenverfahren zur direkten Bestimmung von Elementverunreinigungen in reaktiven Prozessgasen ist, dass sie grundsätzlich zum *On-line-Monitoring* verwendet werden können. Das heißt, es kann in sehr kurzen Zeitabständen eine ständige Überwachung der Elementgehalte in den Prozessgasen durchgeführt werden. Voraussetzung hierfür ist ein beständiges bzw. inertes Material des gesamten eingesetzten Instrumentariums gegenüber der eingesetzten Matrix und die Anwendung eines geeigneten Kalibrierverfahrens, welches auf Grund fehlender zertifizierter Referenzproben immer nur eine dem Idealfall angenäherte Lösung sein kann.

### 3 Aufgabenstellung

Die stetige Miniaturisierung in der Mikrochipproduktion auf Siliziumbasis ist gleichzeitig mit zunehmenden Reinheitsanforderungen an die eingesetzten Prozessgase verbunden. Der Einsatz solcher Prozessgase erfordert nicht nur vom Hersteller immer höhere Qualitäten, sondern auch von Seiten der Analytik leistungsfähigere Analysenverfahren, die im Routinebetrieb zur kontinuierlichen Überwachung der Schwermetallverunreinigungen einsetzbar sind. Hierbei kommt der Bestimmung des Eisengehalts in Dichlorsilan auf Grund seines zentralen Einsatzes in der Mikrochipproduktion und seines hohen Korrosionspotentials eine besondere Bedeutung zu.

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung eines Analysenverfahrens zur direkten quantitativen Bestimmung von Eisen in Dichlorsilan, unter dessen Anwendung die von der Halbleiterindustrie geforderte maximale Kontaminationskonzentration von 100 µg/kg Eisen in der Gasphase erfasst werden kann.

Zur Lösung dieses Problems soll ein Graphitrohrföfen-Atomabsorptionsspektrometer mit modifizierter Autoprobe-Einheit zum Einsatz kommen. Um eine kontaminationsfreie und gleichmäßige Dosierung des Probengases zu gewährleisten, muss hierzu ein geeignetes Gasdosierungssystem entwickelt werden.

Die Optimierung des Analysenverfahrens soll mit Hilfe des Prüfgases Eisenpentacarbonyl in Argon (15,7 µg/l Fe in Ar) erfolgen. Damit eine quantitative Bestimmung von Eisen in Dichlorsilan durchgeführt werden kann, ist ein geeignetes Kalibrierverfahren zu entwickeln. Weiterhin ist die zeitliche Abhängigkeit des Eisengehalts in Dichlorsilan direkt nach Öffnung des Druckgasbehälterventils zu bestimmen.

Als Referenzverfahren soll eine indirekte quantitative Bestimmung von Eisen in Dichlorsilan zum Einsatz kommen und das Ergebnis mit dem des direkten Bestimmungsverfahrens verglichen werden.

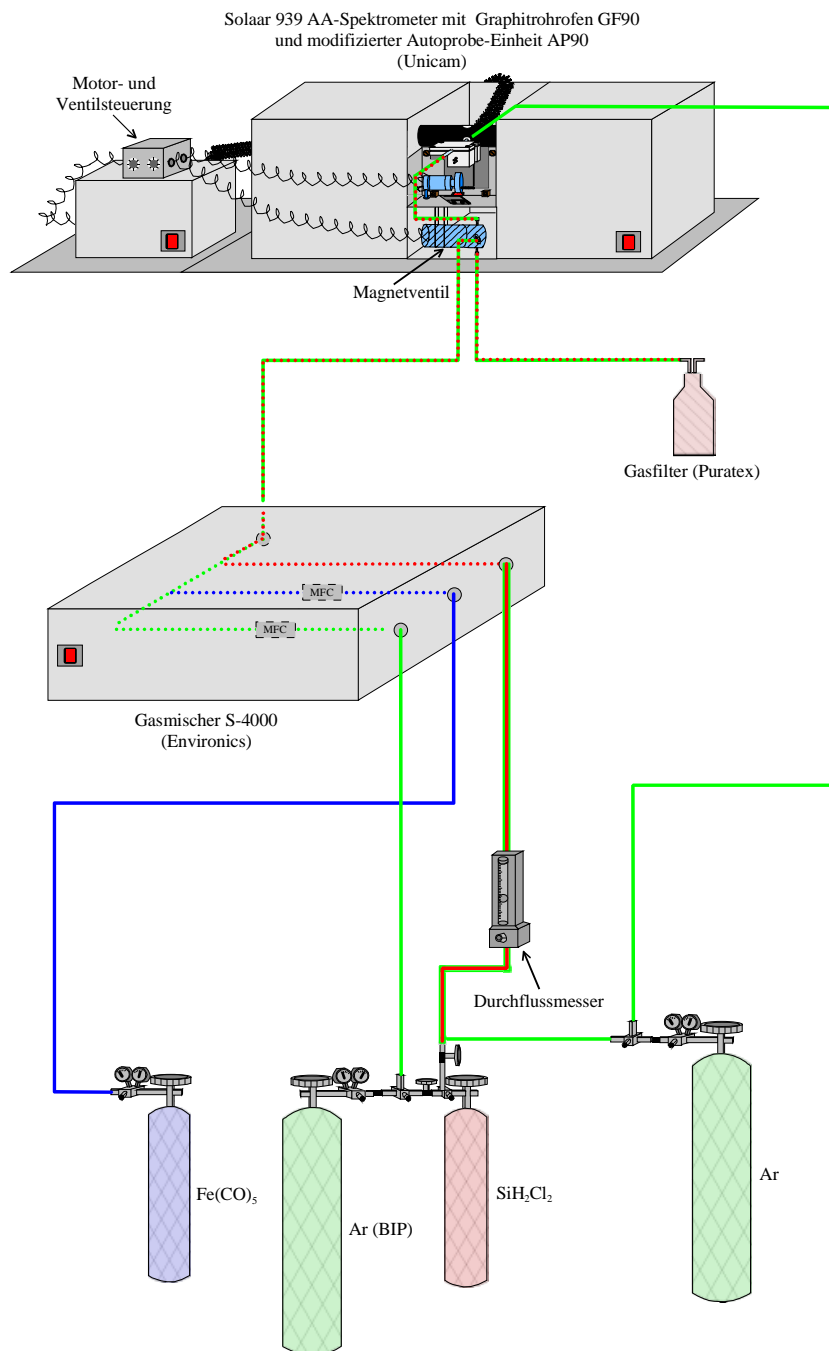
Für beide Verfahren sind die analytischen Kenndaten wie Empfindlichkeit, Nachweisgrenze, Bestimmungsgrenze, Reststandardabweichung und Verfahrensstandardabweichung zu ermitteln.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Aufbau des GF-AAS-Analysensystems

Das in dieser Arbeit verwendete GF-AAS-Analysensystem (Abb. 4.1) kann in zwei Hauptkomponenten, die direkt miteinander gekoppelt sind, unterteilt werden:

- Gasdosierungssystem
- GF-AAS (Unicam) mit automatischem Probeneingabesystem



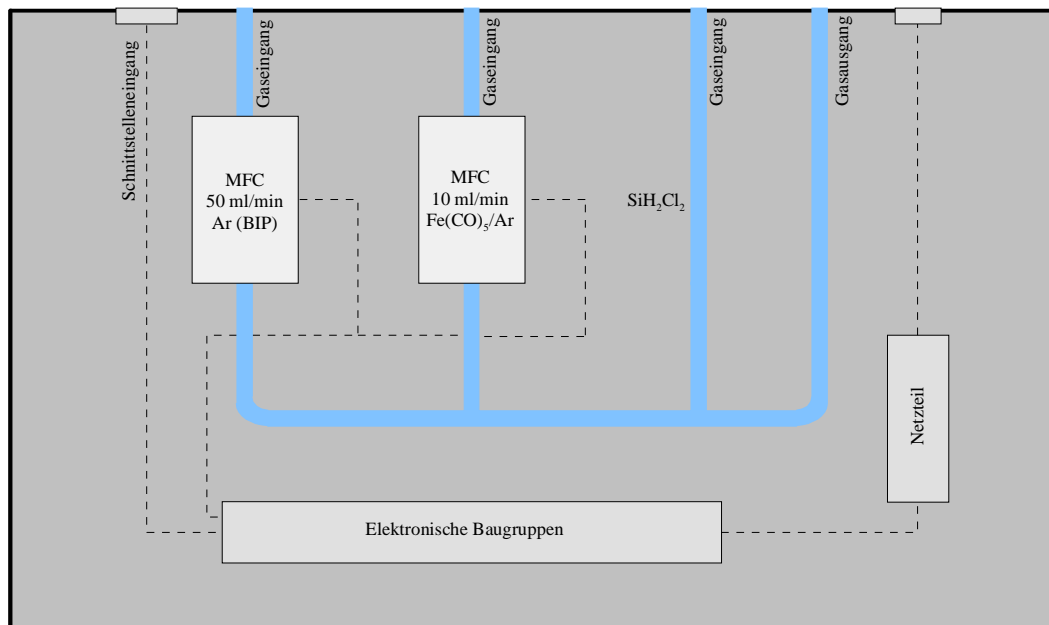
**Abb. 4.1** Aufbau des GF-AAS-Analysensystems

#### 4.1.1 Das Gasversorgungssystem

Das in dieser Arbeit entwickelte Gasversorgungssystem erlaubt eine kontaminationsfreie und konstante Dosierung von reaktiven Prozessgasen in das GF-AAS. Zusätzlich können drei verschiedene Gase gemischt und unterschiedliche Prüfgaskonzentrationen zur Kalibrierung des Analysenverfahrens erzeugt werden.

Die Versorgung mit Dichlorsilan, dem Prüfgasgemisch Eisenpentacarbonyl in Argon (15,7  $\mu\text{g/l}$ ) und dem Spül- und Verdünnungsgas Argon (BIP, *Build-In-Purifier*) wird mittels Druckgasbehälter durchgeführt. Die Entnahme erfolgt beim Prüfgasgemisch und Argon über ein Druckminderventil. Zur Dosierung von Dichlorsilan wird an Stelle eines Druckminderventils mit großer innerer geometrischer Oberfläche ein korrosionsbeständiges Drosselventil verwendet. Die innere Oberfläche ist aus elektropoliertem Edelstahl und die Ventalnadel aus Tantal gefertigt, da bei Verwendung einer Ventalnadel aus Stahl die Kontamination an den Elementen Fe, Ni und Cr durch Abrieb erhöht würde.

Nach der Gasentnahme wird das Prüfgasgemisch und das Verdünnungsgas direkt zu dem Gasmischer S-4000 (EnviroNics) (Abb. 4.2) geleitet, mit dessen Hilfe die Gasflussregulierung und Gasmischung erfolgt.



**Abb. 4.2** Aufbau des Gasmischers S-4000 (EnviroNics)

Der S-4000 ist ein Multikomponenten-Gasmischsystem, das automatisch bis zu drei verschiedene Gase mit einem Nullgas (hier Argon) mit Hilfe elektronischer Massendurchflussregler (MFC, *Mass-Flow-Controller*) mischt und verdünnt. Alle gasführenden

Leitungen sind aus PFA gefertigt und die Dichtungen der MFC's bestehen aus Kalrez (Perfluorelastomer mit hoher Temperatur- und Korrosionsbeständigkeit).

Auf Grund der Korrosivität und der extremen Hydrolyseempfindlichkeit von Dichlorsilan kann ein handelsüblicher elektronischer Massendurchflussregler zur Dosierung des Gasflusses nicht eingesetzt werden. Trotz permanenter Spülung des gesamten Zuführungssystems mit Argon wird der entsprechende MFC mit SiO<sub>2</sub>-Partikeln zugesetzt. Das Vorschalten eines Wirbelstromfilters mit einer PTFE-Membran und einer Porengröße von 0,2 µm verhindert ebenfalls nicht eine Zusetzung des MFC. Die Zuführung von Dichlorsilan in das Gasmischsystem erfolgt deshalb über einen Schwebekörperdurchflussmesser. Schwebekörper und Dichtungen sind aus PTFE und das Steigrohr aus Quarzglas gefertigt.

Nach erfolgter Gasmischung wird der zu analysierende Probegasstrom zu einem aus PTFE gefertigten Dreiwege-Magnetventil weitergeleitet. Mit Hilfe des Dreiwege-Magnetventils wird das Gas entweder zum Probeneingabesystem oder zur Entsorgung in eine mit *Puratex*-Adsorber (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/KMnO<sub>4</sub>) gefüllten Waschflasche geleitet. Das Öffnen und Schließen der beiden Teilstrecken wird elektronisch über eine Steuereinheit, die mit der Graphitrohrföfensteuerung verbunden ist, geregelt.

Um eine kontaminationsfreie Gasdosierung zu gewährleisten, bestehen die Zuleitungen aus 1/8“ vor und 1/16“ PFA-Schläuchen nach dem Gasmischer. Das gesamte System wird permanent mit Argon (BIP; H<sub>2</sub>O Gehalt < 20 µg/l Gas und O<sub>2</sub> Gehalt < 10 µg/l Gas) gespült, um bei Eintritt von Dichlorsilan in das Gaszuleitungssystem eine Hydrolyse zu verhindern. Zusätzlich sind die PFA-Schläuche von PE-Schläuchen, die mit Argon durchspült werden, ummantelt, um einen Feuchtigkeitseintritt durch die Schlauchwände zu vermeiden. Damit eine Kondensation im System vermieden wird und ein konstanter Gasfluss gewährleistet ist, wird der Dichlorsilandruckgasbehälter, das Drosselventil und die PFA-Schläuche mit einer Heizmatte bzw. Heizbändern auf 30 °C temperiert.

#### 4.1.2 Das GF-AAS mit automatischem Probeneingabesystem

Bei der Probeneingabe in das Graphitrohr muss ebenfalls sichergestellt sein, dass das Gas keinen Kontakt zu metallischen Werkstoffen hat. Die Gasinjektion soll direkt, möglichst kontinuierlich und kontaminationsfrei erfolgen. Realisierbar ist dieser Vorgang mit einer modifizierten Autoprobe-Einheit (Abb. 4.3), die frontal an die Graphitrohreneinheit des Spektrometers montiert wird.

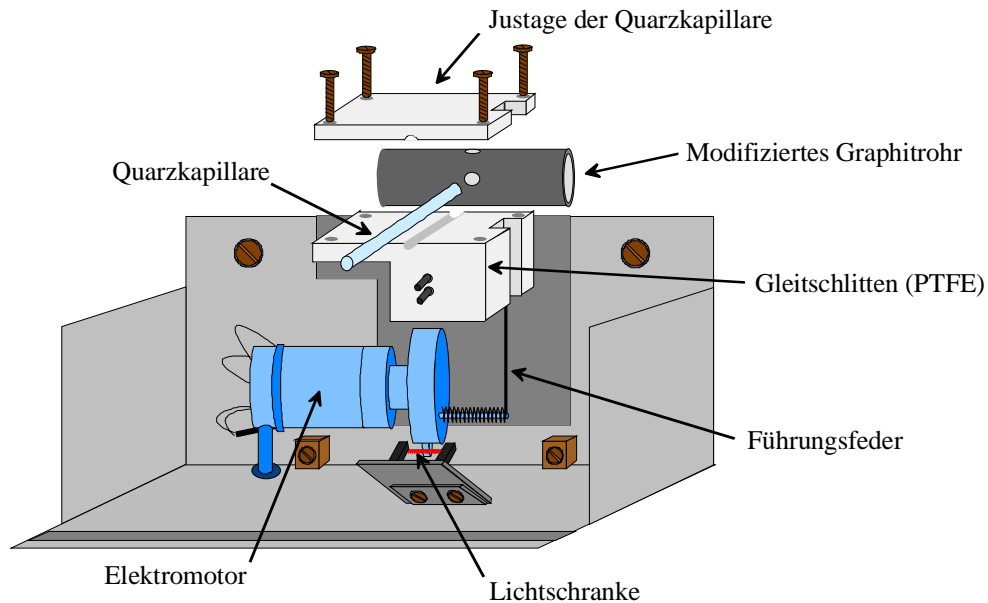


Abb. 4.3 Modifizierte Autoprobe-Einheit

In der Autoprobe-Einheit ist ein motorgetriebener PTFE-Gleitschlitten integriert, an dem statt einer Graphitsonde eine Quarzkapillare ( $\varnothing$  außen = 1,4 mm;  $\varnothing$  innen = 0,8 mm; Länge = 50 mm) befestigt ist. Die Kapillare wird so eingespannt, dass sie sich in der Mitte an die seitliche Öffnung des Graphitrohrs heranzufahren lässt. Der Anschluss der Kapillare an das Gasversorgungssystem erfolgt über das Dreiwege-Magnetventil mit einem PTFE-Schlauch. Das Ventil und der Antriebsmotor für den Gleitschlitten sind an einer Steuereinheit, die mit der Graphitrohfensteuerung verbunden ist, angeschlossen. Sobald der Motor einen elektrischen Impuls über das Temperaturprogramm der Spektrometersoftware erhält, wird mit Hilfe der Steuereinheit das Umschalten des Magnetventils zur Injektionseinheit gestartet. Damit sichergestellt ist, dass das Ventil erst geöffnet wird, wenn sich die Kapillare direkt in der Injektionsöffnung des Graphitrohrs befindet, kann an der Steuereinheit eine Verzögerungszeit von ein bis vier Sekunden eingestellt werden. Erreicht die Kapillare die Injektionsöffnung, wird eine Lichtschranke durchbrochen und der Motor schaltet sich aus, wobei die Arretierung des Gleitschlittens mit Hilfe einer Feder erfolgt. Über das

Temperaturprogramm wird die Gesamtinjektionszeit festgelegt. Nach erfolgter Gasinjektion wird der Gleitschlitten über die Feder in die Ausgangsstellung zurückgezogen.

Für die Autoprobe-Technik wird standardmäßig ein speziell gefertigtes Graphitrohr (Abb. 4.4) verwendet. Dieses besitzt neben dem herkömmlichen Dosierloch eine weitere um 90° versetzte längliche Öffnung, durch die ursprünglich eine Graphitsonde in das vorgeheizte Graphitrohr hineingefahren wird.

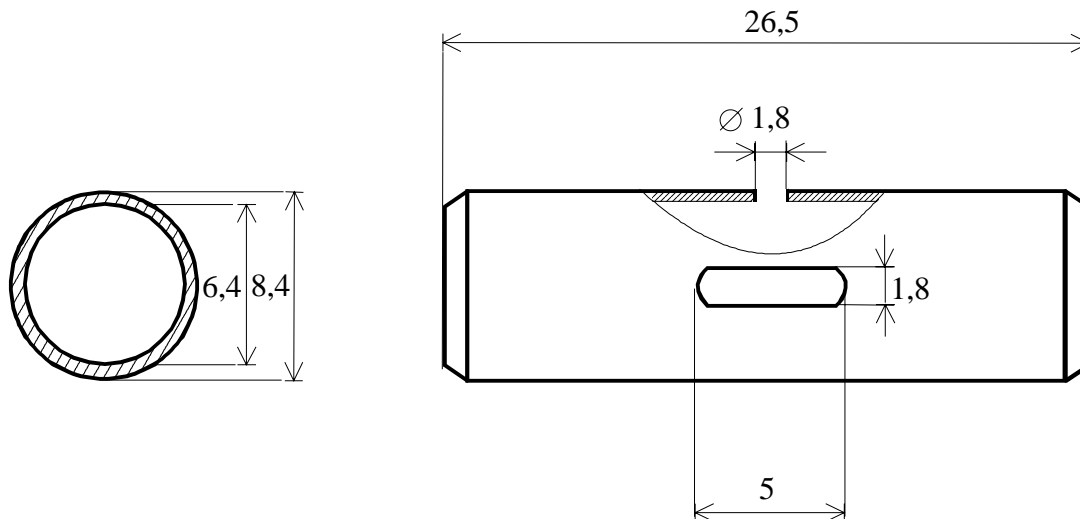


Abb. 4.4 Maße des kommerziellen Autoprobe-Graphitrohrs in mm

Bei der Gasinjektion mittels Quarzkapillare ist das kommerzielle Autoprobe-Graphitrohr nicht die optimale Lösung. Da die Kapillare die längliche Öffnung nicht vollständig ausfüllt, kann das injizierte Gas aus dem Graphitrohr entweichen, bevor eine Adsorption an der Graphitrohroberfläche stattgefunden hat. Weiterhin wird ein Teil des Probengases an den "kälteren" Rändern der Graphitrohröffnung adsorbiert und dann mit Verzögerung atomisiert. Die Folge ist ein Probenverlust und ein starkes Tailing des Analysensignals [59]. Aus diesem Grund wird ein pyrolytisch beschichtetes Graphitrohr mit einem Dosierloch modifiziert (Abb. 4.5). In einem 90° Winkel zu dem vorhandenen Dosierloch wird ein zweites Loch mit einem Durchmesser von 1,8 mm gebohrt, so dass die Kapillare die zweite Öffnung fast völlig ausfüllt. Um eine Kontamination mit Schwermetallen zu vermeiden, wird ein Diamantbohrer für die Bohrung verwendet.

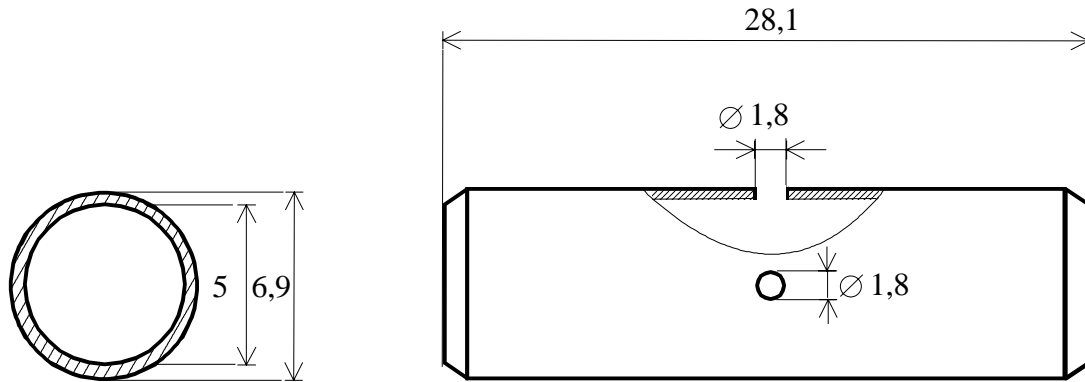


Abb. 4.5 Maße des modifizierten Graphitrohrs in mm

Das Gesamtvolumen des modifizierten Graphitrohrs berechnet sich nach Gleichung 5 und beträgt 0,55 ml.

$$\text{Gesamtvolumen (V):} \quad V = \pi \cdot r^2 \cdot L \quad (5)$$

r = Graphitrohrradius

L = Graphitrohrlänge

Die zur Adsorption verfügbare Oberfläche im modifizierten Graphitrohr berechnet sich nach Gleichung 6 und beträgt abzüglich der Bohrungen 436 mm<sup>2</sup>.

$$\text{Graphitrohroberfläche (O):} \quad O = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot L \quad (6)$$

r = Graphitrohrradius

L = Graphitrohrlänge

Ein weiterer Vorteil des modifizierten Graphitrohrs gegenüber dem kommerziellen Autoprobe-Graphitrohr ist der kleinere Durchmesser und die größere Länge. Die Höhe des in einem Atomisator gemessenen Absorptionssignals ist abhängig von der Dichte der Atomwolke. Diese wird ihrerseits von der Atomisierungsgeschwindigkeit und der Aufenthaltsdauer der Atome im Absorptionsvolumen, was gleichbedeutend mit der Verlustrate ist, beeinflusst. Sieht man von einem Verlust an Atomen durch erzwungene Gasströmung ab, so bleibt als wichtigster Faktor für Verluste aus dem Absorptionsvolumen die Diffusion. Gemäß Gleichung 7 ist der relative Masseverlust an Atomen

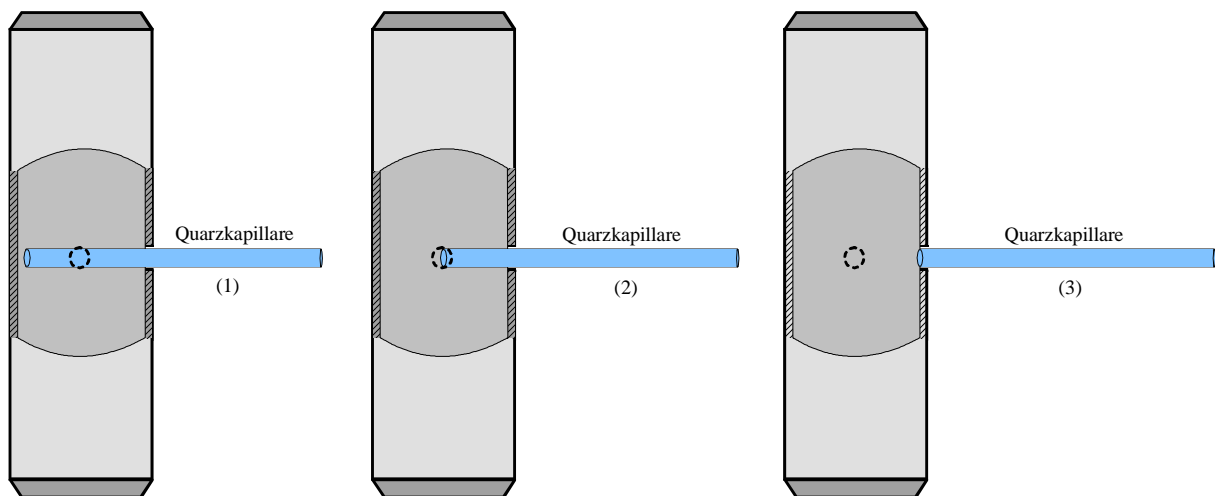
$$\frac{dM}{M} = -\frac{8D}{l^2} d\tau \quad (7)$$

umgekehrt proportional dem Quadrat der Rohrlänge  $l$  ( $D$  = Diffusionskoeffizient) [64]. Die Länge des Graphitrohrs spielt somit eine entscheidende Rolle bei der Aufenthaltsdauer der Atome im Absorptionsvolumen. Aus Gleichung 7 leitet sich für die mittlere Aufenthaltsdauer  $\tau$  der Atome im Absorptionsvolumen

$$\tau = \frac{l^2}{8D} \quad (8)$$

ab, dass diese direkt proportional dem Quadrat der Länge  $l$  des Graphitrohrs ist [64]. Um eine möglichst große Aufenthaltsdauer der Atome und damit die optimale Empfindlichkeit zu erhalten, sollte das Graphitrohr möglichst lang sein. Neben der Rohrlänge spielt auch der Rohrdurchmesser eine gewisse Rolle. Mit einem kleineren Rohrdurchmesser wird die Dichte der Atomwolke erhöht, weil das Rohrvolumen mit dem Quadrat des Rohrdurchmessers steigt.

Des weiteren spielt die Position der Quarzkapillare bei der Gasinjektion eine entscheidende Rolle. In Abb. 4.6 sind drei verschiedene mögliche Positionierungen dargestellt.



**Abb. 4.6** Injektionseinstellungen der Quarzkapillare für das modifizierte Graphitrohr

Wird die Kapillare direkt bis an die der Injektionsöffnung gegenüberliegende Wand (1) in das Graphitrohr hineingefahren, so kann durch den Aufprall auf die Wandoberfläche das Gas zurückgedrückt werden. Eine gleichmäßige und kontrollierbare Gasinjektion ist somit nicht möglich. Zusätzlich kann sich Probengas auf der Kapillare ablagern und somit zu Adsorptionsverlusten führen. In Position (2) kommt es ebenfalls zu einer Ablagerung auf der äußeren Kapillarwand. Der größere Nachteil liegt hier in dem Entweichen des Gases durch das darüberliegende Dosierloch. Position (3) stellt die optimale Einstellung für die

Gasinjektion dar. Eine Ablagerung auf der Kapillare wird vermieden. Die Gaswolke kann sich gleichmäßig im Graphitrohr verteilen und auf der Oberfläche adsorbiert werden. Ein kleiner Teil des Probengases kann durch das zweite Dosierloch entweichen. Dieser Verlust wird jedoch durch einen permanenten äußeren Argongasstrom um das Graphitrohr minimiert.

## 4.2 Direkte Bestimmung von Eisen in Dichlorsilan

### 4.2.1 Optimierung der Analysenparameter

Damit eine direkte Bestimmung des Eisengehalts in Dichlorsilan durchgeführt werden kann, müssen die Analysenparameter wie Gasinjektionstemperatur und Gasdurchflussrate optimiert werden. Alle Untersuchungen werden mit den modifizierten pyrolytisch beschichteten Graphitrohren und der Deuterium-Untergrundkorrektur durchgeführt. Die in der Literatur [64] vorgeschlagene und von Grefer [59] bestätigte optimale Atomisierungstemperatur von 2100 °C für Eisen wird übernommen. Damit gewährleistet ist, dass das Analysensignal die Basislinie erreicht und somit der gesamte Elementgehalt detektiert werden kann, wird eine Atomisierungszeit von 4 s gewählt. Der Probenverlust durch das zweite Dosierloch und an den Graphitrohrenden sollte möglichst gering gehalten werden. Aus diesem Grund ist die Injektionszeit des Probengases kurz zu wählen und wird auf 2 s eingestellt [57, 59]. Die Auswertung der Signale wird bei allen Untersuchungen über die Peakfläche vorgenommen.

Die Optimierung der Gasinjektionstemperatur und Gasdurchflussrate wird auf Grund des Fehlens einer zertifizierten Dichlorsilanreferenzprobe mit Hilfe des Prüfgases  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  in Argon (15,7  $\mu\text{g/l}$  Fe in Ar) durchgeführt. Es muss vorher geprüft werden, zu welchem Zeitpunkt nach Öffnung des Druckgasbehälterventils ein signifikantes und wiederholbares eisenspezifisches Atomisierungssignal für Eisen in Argon erhalten wird. Zu diesem Zweck wird ein konstanter Gasfluss (2 ml/min  $\text{FeCO}_5$ ; 64 ml/min Argon) mit einer absoluten injizierten Eisenmenge von 1,047 ng eingestellt und im Abstand von jeweils einer Minute eine Messung über einen Zeitraum von 70 Minuten durchgeführt.

*Messbedingungen:*

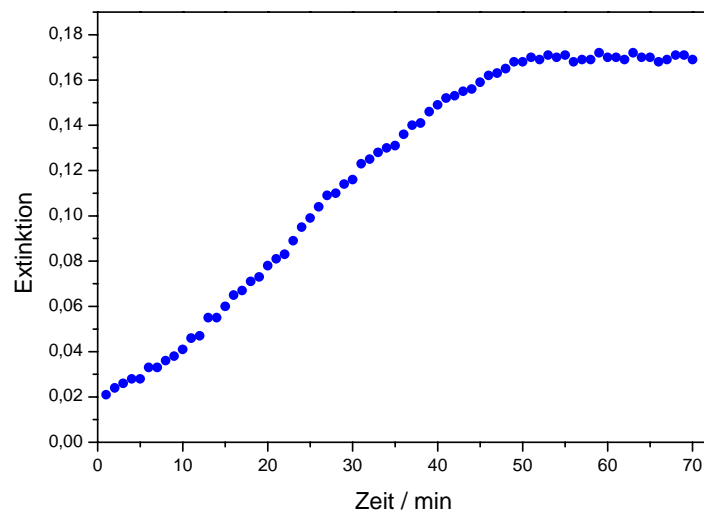
Element:	Fe
Wellenlänge:	248,3 nm
Spaltbreite:	0,2 nm
Gaseingabevolumen:	2,2 ml
Gasdurchflussgeschwindigkeit:	66 ml/min (64 ml/min Argon; 2 ml/min FeCO <sub>3</sub> )
Analysenzeit:	21 s

## Temperaturprogramm:

Phase	Temperatur / °C	Zeit / s	Temperaturanstieg / °C s <sup>-1</sup>	Argongasfluss / ml min <sup>-1</sup>
1	500	4	100	200
2	500	4*	Aus	0
3	2100	4	Aus <sup>1</sup> / TC	0
4	2500	4	Aus <sup>1</sup>	300

\* 2 Sekunden Verzögerung; TC: optische Temperaturkontrolle  
 Aus<sup>1</sup>: schnellst mögliche Aufheizrate (2000 °C/s)

- 1 - Temperaturngleichgewichtseinstellung
- 2 - Injektion der Gasprobe
- 3 - Atomisierung
- 4 - Reinigung



**Abb. 4.7** Abhängigkeit der eisenspezifischen Extinktion von der Zeit der Probennahme bei konstant injizierter Eisenmenge von 1,047 ng

Abb. 4.7 zeigt über einen Zeitraum von ca. 50 min einen kontinuierlichen Anstieg des eisenspezifischen Atomisierungssignals, bevor ein konstanter Wert erhalten wird. Der Grund hierfür liegt an der Adsorption des Eisenpentacarbonyls an den Oberflächen der PFA-Gasleitungen. Direkt nach der Öffnung des Druckgasbehälterventils kann somit nicht die gesamte in das Graphitrohr dosierte Eisenmenge detektiert werden. Die Adsorption an den Oberflächen der Gasleitungen kann über den Bedeckungsgrad  $\theta$  [65] beschrieben werden:

$$\theta = \frac{\text{Anzahl der besetzten Adsorptionsstellen}}{\text{Anzahl der vorhanden Adsorptionsstellen}} \quad (9)$$

Eine vollständige Detektion wird erst erreicht, wenn nahezu alle Adsorptionsstellen belegt sind, d.h. der Bedeckungsgrad gegen eins geht, und das Eisenpentacarbonyl ohne weitere Wechselwirkungen mit den PFA-Gasleitungsoberflächen in das Graphitrohr injiziert werden kann. Alle weiteren Messungen mit Eisenpentacarbonyl werden somit erst 50 Minuten nach Öffnung des Druckgasbehälterventils durchgeführt.

#### 4.2.1.1 Optimierung der Gasinjektionstemperatur

Zur Optimierung der Gasinjektionstemperatur wird ein konstanter Gasfluss mit einer absoluten injizierten Eisenmenge von 1,047 ng eingestellt. Die Messungen erfolgen jeweils in 100 °C Schritten über einen Temperaturbereich von 300 °C bis 900 °C.

*Messbedingungen:*

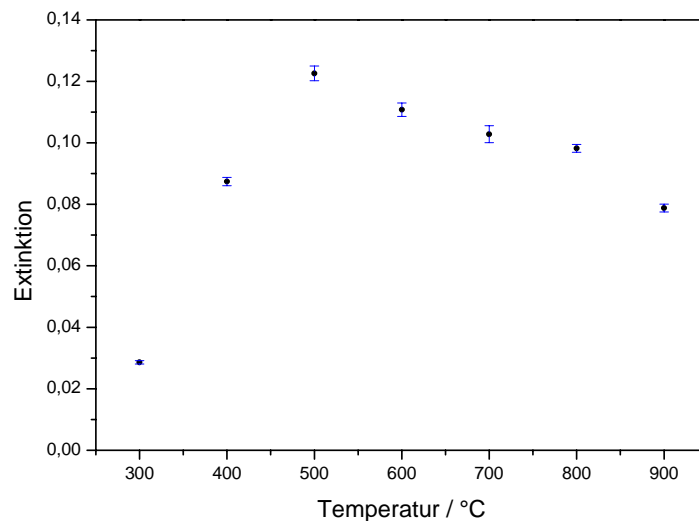
Element:	Fe
Wellenlänge:	248,3 nm
Spaltbreite:	0,2 nm
Gaseingabevolumen:	0,6 ml
Gasdurchflussgeschwindigkeit:	18 ml/min (16 ml/min Argon; 2 ml/min FeCO <sub>3</sub> )
Analysenzeit:	19 s bis 25 s

## Temperaturprogramm:

Phase	Temperatur / °C	Zeit / s	Temperaturanstieg / °C s <sup>-1</sup>	Argongasfluss / ml min <sup>-1</sup>
1	variiert	4	100	200
2	variiert	4*	Aus	0
3	2100	4	Aus <sup>1</sup> / TC	0
4	2500	4	Aus <sup>1</sup>	300

\* 2 Sekunden Verzögerung; TC: optische Temperaturkontrolle  
 Aus<sup>1</sup>: schnellst mögliche Aufheizrate (2000 °C/s)

- 1 - Temperaturgleichgewichtseinstellung
- 2 - Injektion der Gasprobe
- 3 - Atomisierung
- 4 - Reinigung



**Abb. 4.8** Abhängigkeit der eisenspezifischen Extinktion von der Gasinjektionstemperatur bei konstant injizierter Eisenmenge von 1,047 ng

Aus Abb. 4.8 ist ersichtlich, dass heißer Graphit eine unterstützende Wirkung auf die Abscheidungsvorgänge im Graphitrohr hat und bei einer Gasinjektionstemperatur von 500 °C die maximale Intensität des eisenspezifischen Atomisierungssignals erreicht wird. Da sich Eisenpentacarbonyl bei 220 °C vollständig zersetzt (Gl. 10) [66], wird elementares Eisen auf der Graphitrohroberfläche abgeschieden.



Die Wechselwirkungen der Eisenatome mit der Graphitrohroberfläche sind bei Temperaturen unterhalb von 500 °C anscheinend zu gering, so dass keine vollständige Adsorption stattfindet. Bei Injektionstemperaturen über 500 °C kann eine höhere thermische Bewegung der Eisenatome, sowie eine erhöhte Schwingung der Atome in der Graphitrohroberfläche als mögliche Ursache für den Verlust der Eisenatome genannt werden.

#### 4.2.1.2 Optimierung der Gasdurchflussrate

Zur Optimierung der Gasdurchflussrate wird eine absolute Eisenmenge von 1,047 ng in das Graphitrohr injiziert. Hierzu wird der Eisenpentacarbonylgasdurchfluss auf 2 ml/min eingestellt und der zudosierte Argongasstrom über einen Bereich von 6 ml/min bis 72 ml/min variiert.

*Messbedingungen:*

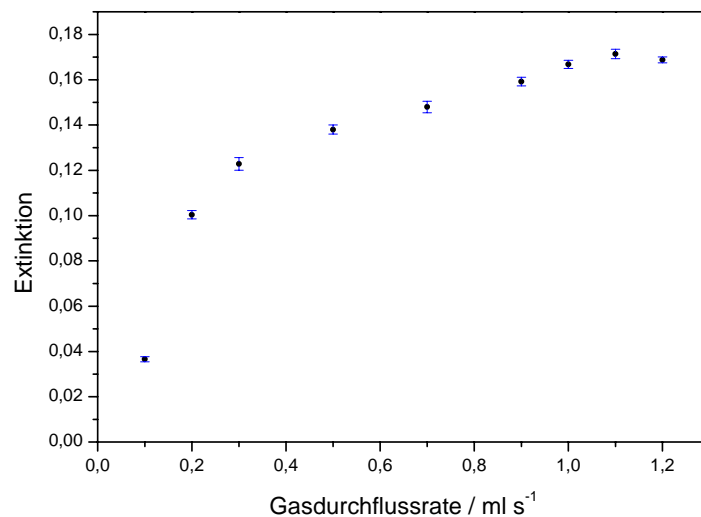
Element:	Fe
Wellenlänge:	248,3 nm
Spaltbreite:	0,2 nm
Gaseingabevolumen:	0,2 ml bis 2,4 ml
Gasdurchflussgeschwindigkeit:	6 bis 72 ml/min (4 bis 70 ml/min Argon; 2 ml/min FeCO <sub>5</sub> )
Analysenzeit:	21 s

## Temperaturprogramm:

Phase	Temperatur / °C	Zeit / s	Temperaturanstieg / °C s <sup>-1</sup>	Argongasfluss / ml min <sup>-1</sup>
1	500	4	100	200
2	500	4*	Aus	0
3	2100	4	Aus <sup>1</sup> / TC	0
4	2500	4	Aus <sup>1</sup>	300

\* 2 Sekunden Verzögerung; TC: optische Temperaturkontrolle  
 Aus<sup>1</sup>: schnellst mögliche Aufheizrate (2000 °C/s)

- 1 - Temperaturngleichgewichtseinstellung
- 2 - Injektion der Gasprobe
- 3 - Atomisierung
- 4 - Reinigung



**Abb. 4.9** Abhängigkeit der eisenspezifischen Extinktion von der Gasdurchflussrate bei konstant injizierter Eisenmenge von 1,047 ng

Durch die Mischung von Argon mit Eisenpentacarbonyl wird der Gesamtgasdruck und damit der Gesamtgasfluss pro Zeiteinheit in den Leitungen erhöht. Gleichzeitig wird die Konzentration an Eisenpentacarbonyl durch die Gasverdünnung verringert. Aus Abb. 4.9 geht hervor, dass mit zunehmender Verdünnung quantitativ mehr Eisen an der Graphitrohrwand abgeschieden wird. Durch die erhöhte Strömungsgeschwindigkeit, mit der das Gas injiziert wird, kann es sich gleichmäßiger im Graphitrohr verteilen und somit die zur Adsorption zu Verfügung stehende Oberfläche besser nutzen. Bei einer Gesamtdurchflussrate von 66 ml/min wird ein Maximum erreicht. Wird die Durchflussgeschwindigkeit weiter erhöht, kann es zu größeren Verlusten durch das Entweichen des Gases am zweiten Dosierloch und an den Enden des Graphitrohrs kommen. Es zeigt sich ebenfalls, dass das Gaseingabevolumen (2,2 ml bei einer Durchflussrate von 66 ml/min) nicht durch das Graphitrohrvolumen von 0,55 ml begrenzt ist.

#### **4.2.2 Abhängigkeit der eisenspezifischen Extinktion von der Zeit der Probennahme**

Bevor das Analysenverfahren kalibriert werden kann, muss mit den für die Bestimmung von Eisen in Argon optimierten Einstellungen sichergestellt sein, dass ein signifikantes Atomisierungssignal für Eisen in Dichlorsilan erhalten wird. Es ist dabei zu berücksichtigen, dass die Analyse reaktiver Prozessgase nicht nur durch das Gas selbst, sondern auch durch die Materialien des Druckgasbehälters, der Gasleitungen und Ventile bestimmt wird. Die Lagerungszeit des Druckgasbehälters und die Dauer der Gasphasenanalyse können somit einen erheblichen Einfluss auf das Analyseergebnis haben. Aus diesem Grund werden zwei Dichlorsilandruckgasbehälter untersucht und die Abhängigkeit der eisenspezifischen Extinktion von der Zeit der Probennahme bestimmt. Um die Belastung des Graphitrohrs zu minimieren, wird die kleinst mögliche Gasdurchflussgeschwindigkeit für Dichlorsilan von 3 ml/min am Schwebekörperdurchflussmesser eingestellt. Die Gesamtgasdurchflussrate wird durch die Verdünnung mit Argon auf den optimierten Wert von 66 ml/min gebracht. Zum Vergleich der Analyseergebnisse wird für jede Messreihe ein neues modifiziertes Graphitrohr verwendet.

*Messbedingungen:*

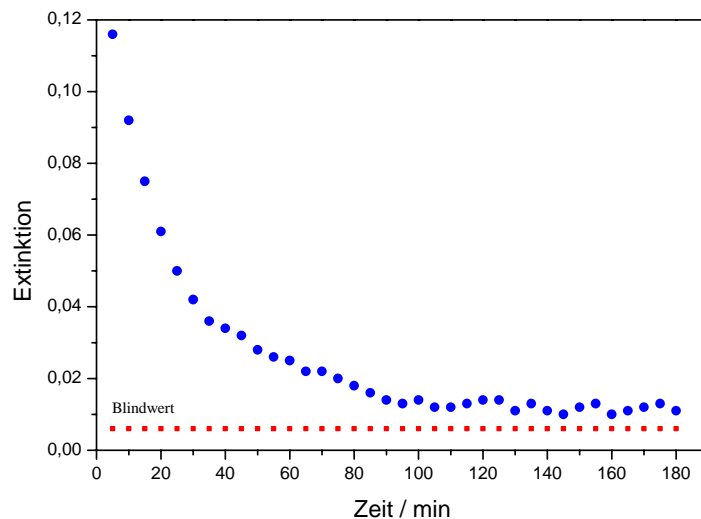
Element:	Fe
Wellenlänge:	248,3 nm
Spaltbreite:	0,2 nm
Gaseingabevolumen:	2,2 ml
Gasdurchflussgeschwindigkeit:	66 ml/min (63 ml/min Argon; 3 ml/min SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )
Analysenzeit:	21 s

## Temperaturprogramm:

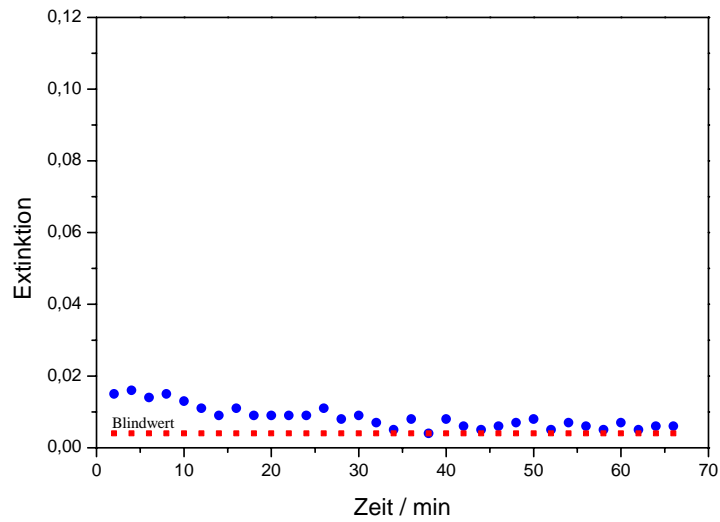
Phase	Temperatur / °C	Zeit / s	Temperaturanstieg / °C s <sup>-1</sup>	Argongasfluss / ml min <sup>-1</sup>
1	500	4	100	200
2	500	4*	Aus	0
3	2100	4	Aus <sup>1</sup> / TC	0
4	2500	4	Aus <sup>1</sup>	300

\* 2 Sekunden Verzögerung; TC: optische Temperaturkontrolle  
 Aus<sup>1</sup>: schnellst mögliche Aufheizrate (2000 °C/s)

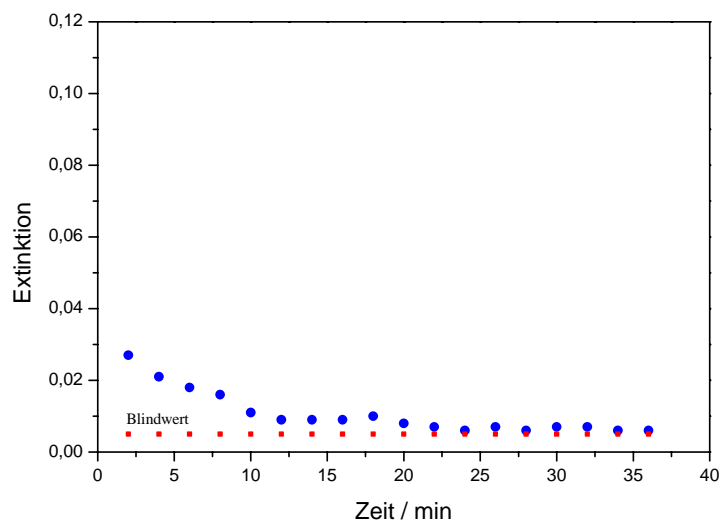
- 1 - Temperaturgleichgewichtseinstellung
- 2 - Injektion der Gasprobe
- 3 - Atomisierung
- 4 - Reinigung



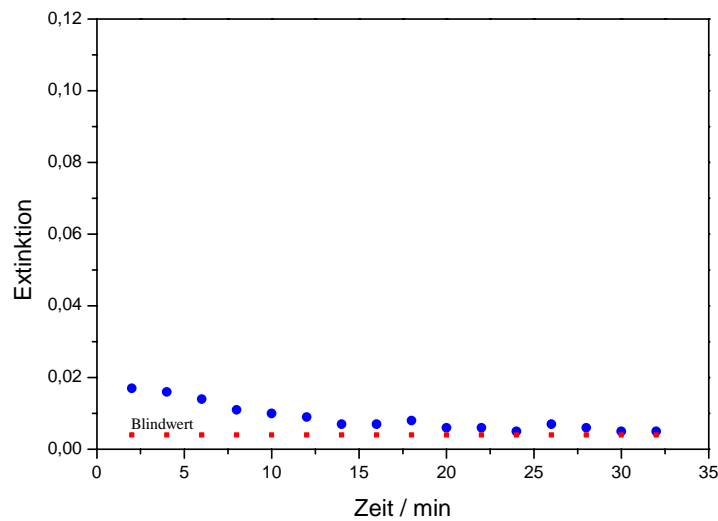
**Abb. 4.10** Abhängigkeit der eisenspezifischen Extinktion von der Zeit der Probenahme (SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Druckgasbehälter 1; erste Öffnung des Druckgasbehälterventils)



**Abb. 4.11** Abhängigkeit der eisenspezifischen Extinktion von der Zeit der Probennahme (SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Druckgasbehälter 1; zweite Öffnung des Druckgasbehälterventils)



**Abb. 4.12** Abhängigkeit der eisenspezifischen Extinktion von der Zeit der Probennahme (SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Druckgasbehälter 2; erste Öffnung des Druckgasbehälterventils)

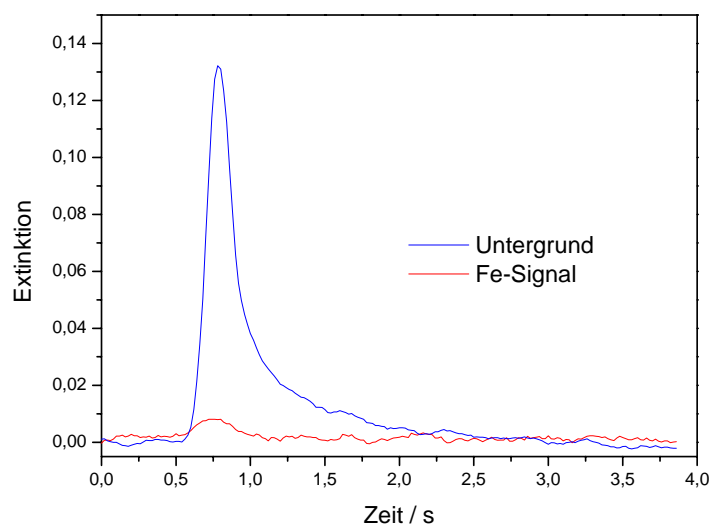


**Abb. 4.13** Abhängigkeit der eisenspezifischen Extinktion von der Zeit der Probennahme (SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Druckgasbehälter 2; zweite Öffnung des Druckgasbehälterventils)

Abb. 4.10 bis Abb. 4.13 zeigen die Abhängigkeit der eisenspezifischen Extinktion von der Öffnungszeit des Druckgasbehälterventils. Bei allen vier Messreihen zeigt sich, dass die Extinktion und damit die Eisenkonzentration direkt nach dem Öffnen des Hauptventils am höchsten ist, um sich dann langsam auf einen konstanten Wert, der in der Größenordnung des Blindwerts liegt, einzupendeln. Der Unterschied des anfänglichen Kontaminationsniveaus zwischen der ersten und zweiten Öffnung des Hauptventils von Druckgasbehälter 1, kann mit der Lagerungszeit und der damit verbundenen Anreicherung von Eisen in dessen Ventil begründet werden. Die kleinere Eisenkontamination aus dem Druckgasbehälter 2 kann ebenfalls durch unterschiedliche Lagerungszeiten hervorgerufen werden. Zusätzlich können Partikel (z.B. FeO und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) durch Abrieb beim Öffnen des Hauptventils freigesetzt und in das Gasversorgungssystem gespült werden.

Die Abnahme des Eisengehalts auf Blindwertniveau zeigt die große Problematik der Eisenbestimmung in Dichlorsilan. Ist die erste durch Anreicherung und Abrieb hervorgerufene Kontamination aus dem System hinausgespült, so wird kein Eisen mehr detektiert. Der Hauptgrund hierfür liegt in der Beschaffenheit der Matrix Dichlorsilan. Das Atomisierungssignal von Eisen wird durch ein hohes Untergrundsignal, das mit Hilfe der Deuterium-Untergrundkompensation nicht eliminiert werden kann, überlagert (Abb. 4.14). Die Form des Signals ist ein Hinweis für eine fein strukturierte Molekülbande. Verglichen mit Literaturdaten [67, 68] scheint der Übergang C<sup>2</sup>Π - X<sup>2</sup>Π bei λ = 248,82 nm für das SiCl-Molekül verantwortlich für die spektrale Interferenz. Weiterhin kommt es zu einer Konkur-

renz zwischen der Silizium- und Eisenabscheidung, wobei die Geschwindigkeit der Adsorption hier eine entscheidende Rolle spielen wird. Die Eisenverunreinigungen liegen aller Wahrscheinlichkeit nach als Eisenchloride  $\text{FeCl}_2$  (126,753 g/mol)/ $\text{FeCl}_3$  (162,206 g/mol) vor und haben eine größere molekulare Masse als Dichlorsilan (101,007 g/mol) bzw. Silizium (28,086 g/mol). Da kleinere Moleküle schneller adsorbiert werden als große, wird hier die Siliziumabscheidung begünstigt. Dieses Verhalten wird zusätzlich durch den höheren Siliziumanteil im Gas verstärkt. Weiterhin kann es zu Einschlüssen von Eisen mit Silizium und Kohlenstoff kommen, wobei diese anschließend nicht mehr detektiert werden können.



**Abb. 4.14** Atomisierungssignal von Eisen in Dichlorsilan

Zur Bestätigung des Sachverhalts, wird ein Graphitrohr in das Dichlorsilan einmalig eingeleitet wurde, auf den Siliziumgehalt in Abhängigkeit von der Anzahl der Messzyklen hin untersucht.

*Messbedingungen:*

Element:	Si
Wellenlänge:	251,6 nm
Spaltbreite:	0,5 nm
Gaseingabevolumen:	0 ml
Gasdurchflussgeschwindigkeit:	0 ml/min
Analysenzeit:	21 s

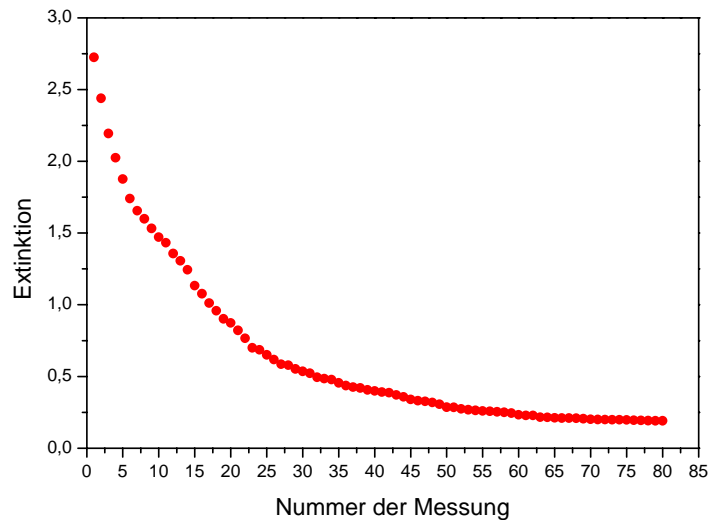
Temperaturprogramm:

Phase	Temperatur / °C	Zeit / s	Temperaturanstieg / °C s <sup>-1</sup>	Argongasfluss / ml min <sup>-1</sup>
1	500	4	100	200
2	500	4	Aus	0
3	2500	4	Aus <sup>1</sup> / TC	0
4	2500	4	Aus <sup>1</sup>	300

Aus<sup>1</sup>: schnellst mögliche Aufheizrate (2000 °C/s)

TC: optische Temperaturkontrolle

- 1 - Temperaturgleichgewichtseinstellung
- 2 - Injektion der Gasprobe (fällt hier weg)
- 3 - Atomisierung
- 4 - Reinigung



**Abb. 4.15** Abhängigkeit des Siliziumgehalts eines Graphitrohrs mit Dichlorsilan-kontaminanten von der Anzahl der Messungen

Aus Abb. 4.15 geht hervor, dass sich erhebliche Mengen Silizium im Graphitrohr abgeschieden haben. Selbst nach 80 Messungen wird noch ein relativ hoher Siliziumgehalt detektiert. Siliziumcarbid wird zwar oberhalb einer Temperatur von 2000 °C zersetzt, aber auf Grund der Kohlenstoffumgebung wieder neu gebildet, so dass eine vollständige Entfernung aus dem Graphitrohr nicht möglich ist.

Damit zu jedem Zeitpunkt nach Öffnen des Druckgasbehälterventils eine Bestimmung des Eisengehalts in Dichlorsilan durchgeführt werden kann, müssen somit erst Verfahren zur Reduzierung der durch die Matrix hervorgerufenen spektralen Interferenz entwickelt werden.

### 4.2.3 Verfahren zur Reduzierung der durch die Matrix hervorgerufenen spektralen Interferenz

Zur Reduzierung der durch die Matrix hervorgerufenen spektralen Interferenz werden die folgenden drei Verfahren eingesetzt:

- Atomisierung mit einem internen Argongasfluss
- Metallsalzimprägnierung der Graphitrohre
- Generierung einer HF-Atmosphäre im Graphitrohr

#### 4.2.3.1 Atomisierung mit einem internen Argongasfluss

Die Einstellung eines internen Argongasflusses während der Atomisierung (standardmäßig erfolgt die Atomisierung mit einem internen Gasstop) wird zur Reduzierung der spektralen Interferenzen erfolgreich bei der Bestimmung von Schwermetallspuren in Siliziumcarbid mittels GF-AAS eingesetzt [67]. Zur Überprüfung der Übertragbarkeit auf die Bestimmung von Eisen in Dichlorsilan wird ein interner Argongasfluss von 100 ml/min während der Atomisierung eingestellt und vor der Einbringung des Dichlorsilans in das Graphitrohr 20 µl einer wässrigen Eisenbezugslösung ( $c = 15 \mu\text{g/l}$ ) injiziert. Aus diesem Grund wird das optimierte Temperaturprogramm um einen Trocknungs- und Veraschungsschritt wie folgt erweitert:

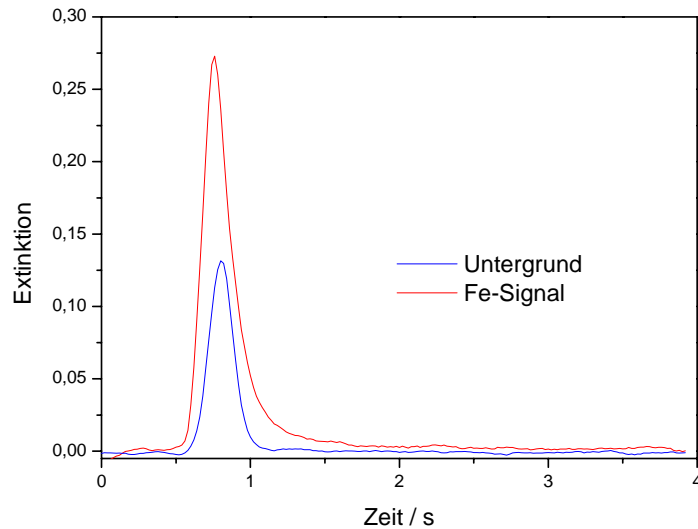
Phase	Temperatur / °C	Zeit / s	Temperaturanstieg / °C s <sup>-1</sup>	Argongasfluss / ml min <sup>-1</sup>
1	120	20	10	200
2	500	4	50	0
3	500	4*	Aus	0
4	1100	15	50	200
5	2100	4	Aus <sup>1</sup> / TC	0/100
6	2500	4	Aus <sup>1</sup>	300

\*2 Sekunden Verzögerung; TC: optische Temperaturkontrolle

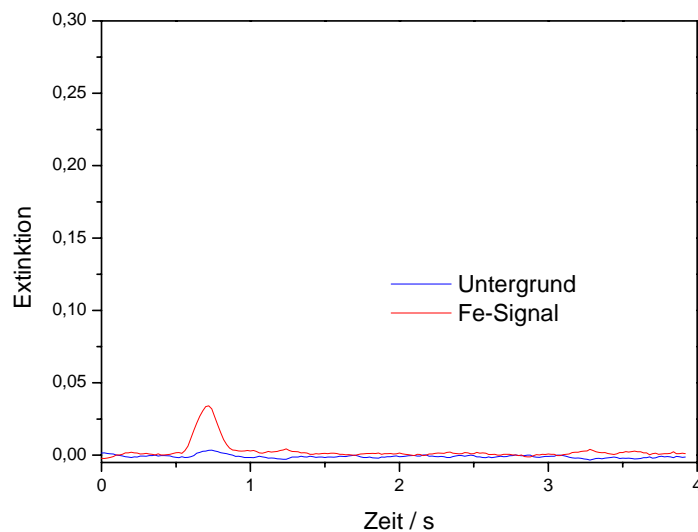
Aus<sup>1</sup>: schnellst mögliche Aufheizrate (2000 °C/s)

- 1 - Trocknung
- 2 - Temperaturgleichgewichtseinstellung
- 3 - Injektion der Gasprobe
- 4 - Veraschung
- 5 - Atomisierung
- 6 - Reinigung

Die Gasdurchflussgeschwindigkeit und Verdünnung wird nicht geändert und erfolgt wie in Kapitel 4.2.2 beschrieben. Abb. 4.16 und Abb. 4.17 zeigen typische Atomisierungssignale mit und ohne internen Argongasfluss während der Atomisierung.



**Abb. 4.16** Atomisierungssignal von Eisen in Dichlorsilan und Elementstandard mit einem internen Gasstop

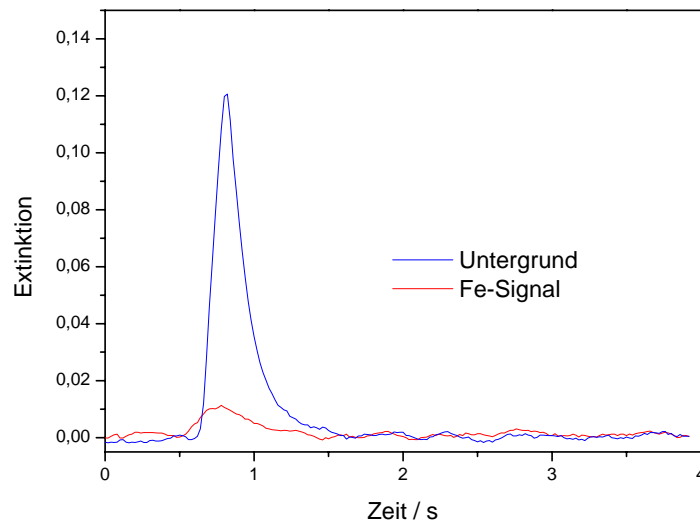


**Abb. 4.17** Atomisierungssignal von Eisen in Dichlorsilan und Elementstandard mit einem internen Argongasfluss von 100 ml/min

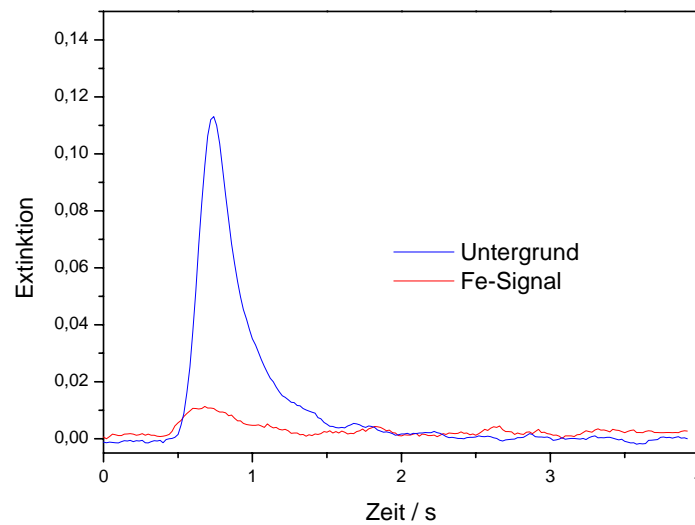
Es zeigt sich, dass durch Einstellen eines internen Argongasflusses während der Atomisierung das Untergrundsignal minimiert wird. Gleichzeitig wird aber auch das Eisensignal derart reduziert, dass die Empfindlichkeit nicht ausreicht um Eisen in Dichlorsilan zu detektieren.

#### 4.2.3.2 Metallsalzimprägnierung der Graphitrohre

In der Literatur [69-72] sind verschiedene Metallsalzimprägnierungsverfahren beschrieben. Das Prinzip der Metallsalzimprägnierung beruht auf der Erzeugung einer dünnen Metallcarbidschicht im Graphitrohr um so die Kohlenstoffoberfläche vor Silizium abzuschirmen und eine Carbiddbildung zu verhindern. Am günstigsten erweist sich der Einsatz Wolfram- und Tantalcarbidschichteter Graphitrohre, bei denen sich die Carbide erst ab Temperaturen von 2600 °C bzw. 3400 °C zersetzen. Die Untersuchungen der präparierten Graphitrohre beschränkten sich bisher auf die Analysen von wässrigen Proben. Zur Überprüfung der Übertragbarkeit auf die Bestimmung von Eisen in Dichlorsilan wird in jeweils zwei modifizierten Graphitrohren eine Wolfram- und Tantalcarbidschicht erzeugt. Die unbeschichteten Rohre werden 24 Stunden in einer wässrigen Natriumwolframat- bzw. Tantalsalzlösung aufbewahrt, 12 Stunden bei 120 °C im Trockenschrank getrocknet und zur Carbidausbildung im Graphitrohrföfen auf 2500 °C aufgeheizt. Der gesamte Zyklus wird dreimal durchlaufen. Die anschließende Analyse erfolgt unter den gleichen Messbedingungen wie in Kapitel 4.2.2. Abb. 4.18 und Abb. 4.19 zeigen typische Atomisierungsbzw. Untergrundsignale bei Verwendung Wolfram- und Tantalcarbidschichteter Graphitrohre.



**Abb. 4.18** Atomisierungssignal von Eisen in Dichlorsilan bei Verwendung eines mit Wolframcarbidschichteten Graphitrohrs



**Abb. 4.19** Atomisierungssignal von Eisen in Dichlorsilan bei Verwendung eines mit Titancarbid beschichteten Graphitrohrs

Die Atomisierungs- bzw. Untergrundsignale zeigen sowohl bei Wolframcarbid als auch bei Tantalcarbid beschichteten Graphitrohren keinen signifikanten Unterschied zum pyrolytisch beschichteten Graphitrohr auf. Die spektrale Interferenz kann nicht reduziert werden, so dass dieses Verfahren zur Bestimmung von Eisen in Dichlorsilan nicht geeignet ist.

#### 4.2.3.3 Generierung einer HF-Atmosphäre im Graphitrohr

Einen weiteren Ansatz zur Reduzierung der durch die Matrix hervorgerufenen spektralen Interferenz, bietet die Reaktion von gasförmiger Fluorwasserstoffsäure mit Dichlorsilan zu Siliziumtetrafluorid.



Durch diese Reaktion wird die Siliziumabscheidung unterbunden, so dass Eisen an der Graphitrohroberfläche adsorbiert werden kann. Das gebildete  $\text{SiF}_4$  ist leicht flüchtig und kann größtenteils, bevor es zur Adsorption an der Rohrwand kommt, aus dem Graphitrohr ausgetrieben werden.

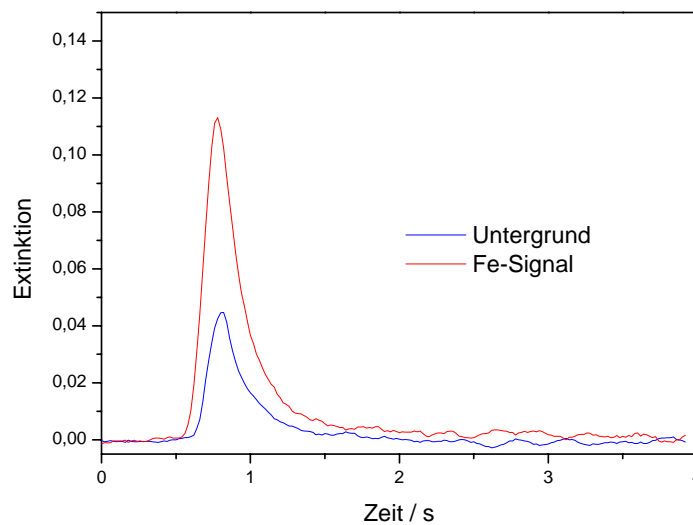
Zur Generierung einer HF-Atmosphäre im Graphitrohr werden vor der Probengaseingabe 10 µl einer 5 %igen HF-Lösung vorgelegt. Das optimierte Temperaturprogramm wird um einen Trocknungs- und Matrixentfernungsschritt wie folgt erweitert:

Phase	Temperatur / °C	Zeit / s	Temperaturanstieg / °C s <sup>-1</sup>	Argongasfluss / ml min <sup>-1</sup>
1	120	10	10	0
2	500	4	50	0
3	500	4*	Aus	0
4	1100	10	50	200
5	2100	4	Aus <sup>1</sup> / TC	0
6	2500	4	Aus <sup>1</sup>	300

\* 2 Sekunden Verzögerung; TC: optische Temperaturkontrolle  
Aus<sup>1</sup>: schnellst mögliche Aufheizrate (2000 °C/s)

- 1 - Trocknung
- 2 - Temperaturgleichgewichtseinstellung
- 3 - Injektion der Gasprobe
- 4 - Matrixentfernung
- 5 - Atomisierung
- 6 - Reinigung

Die Gasdurchflussgeschwindigkeit und Verdünnung wird nicht geändert und erfolgt wie in Kapitel 4.2.2 beschrieben. Abb. 4.20 zeigt ein typisches Atomisierungs- bzw. Untergrundsignal bei der Generierung einer HF-Atmosphäre im Graphitrohr.



**Abb. 4.20** Atomisierungssignal von Eisen in Dichlorsilan bei der Generierung einer HF-Atmosphäre im Graphitrohr

Durch die Generierung einer HF-Atmosphäre im Graphitrohr wird das Untergrundsignal soweit reduziert und somit eine Verbesserung des Signal-Untergrund-Verhältnisses erreicht, dass ein signifikantes Atomisierungssignal für Eisen in Dichlorsilan erhalten wird. Die Empfindlichkeit des Analysenverfahrens wird verbessert und ermöglicht somit eine quantitative Bestimmung von Eisen in Dichlorsilan. Eine weitere Empfindlichkeitssteigerung wird durch eine Erhöhung der Konzentration und des Volumens der vorgelegten HF-Lösung nicht erzielt.

#### 4.2.4 Kalibrierung des Analysenverfahrens

Bevor eine quantitative Eisenbestimmung in Dichlorsilan durchgeführt werden kann, muss das Analysenverfahren kalibriert werden. Die wichtigste Voraussetzung hierbei ist, dass die Matrices der zu untersuchenden Probe und der Referenzprobe so ähnlich wie möglich sind. Auch sollte die zu bestimmende Komponente in Form einer Verbindung vorliegen, die in der Probe erwartet wird. Für die Kalibrierung des Analysenverfahrens würde sich somit eine gasförmige Referenzprobe anbieten. Da jedoch keine zertifizierten Dichlorsilanreferenzproben erhältlich sind, müssen Alternativen gefunden werden. Aus diesem Grund werden die zwei folgenden Kalibrierverfahren auf ihre Anwendbarkeit überprüft:

- Kalibrierung mit gasförmigem  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  in Argon ( $15,7 \mu\text{g/l Fe in Ar}$ )
- Kalibrierung mit wässrigen HCl angesäuerten Eisenbezugslösungen

Die Berechnung der statistischen Kenngrößen erfolgt nach den im Anhang 7.3 aufgeführten und in der Literatur [73, 74] vorgeschlagenen Definitionen mit einer statistischen Sicherheit von 99 %.

#### 4.2.4.1 Kalibrierung mit gasförmigem Eisenpentacarbonyl in Argon

Die Kalibrierung des Analysenverfahrens mit Eisenpentacarbonyl in Argon (15,7 µg/l Fe in Ar) erfolgt zunächst nach dem Standard-Kalibrierverfahren. Den für unterschiedliche Eisenmengen differenzierten Eisenpentacarbonylgasströmen wird ein Argongasstrom zugeführt, so dass ein konstanter Gesamtgasfluss von 66 ml/min sichergestellt ist. Die Bestimmung der eisenspezifischen Extinktion bei den absoluten injizierten Eisenmengen (0,262 ng bis 1,308 ng) und die Standardabweichung, wird aus jeweils fünf aufeinanderfolgenden Messwerten ermittelt. Abb. 4.21 zeigt die dazugehörige Kalibrierfunktion mit einem Vertrauensbereich von 99 %.

##### Messbedingungen:

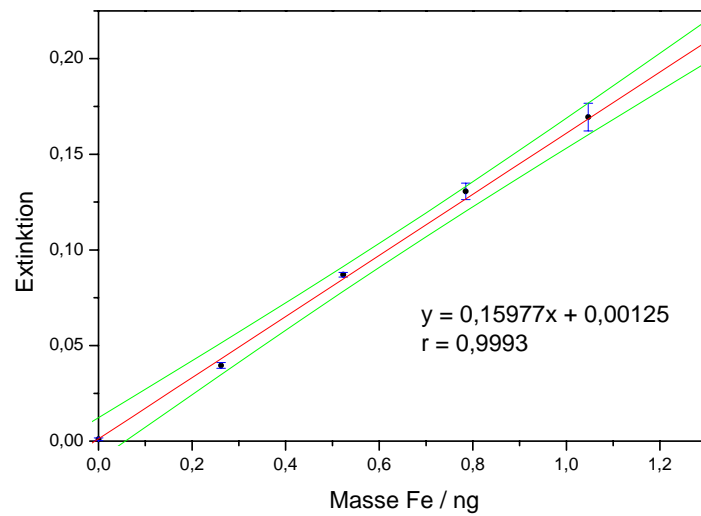
Element:	Fe
Wellenlänge:	248,3 nm
Spaltbreite:	0,2 nm
Gaseingabevolumen:	2,2 ml
Gasdurchflussgeschwindigkeit:	66 ml/min (63,5 bis 65,5 ml/min Argon; 0,5 bis 2,5 ml/min FeCO <sub>5</sub> )
Analysenzeit:	21 s

##### Temperaturprogramm:

Phase	Temperatur / °C	Zeit / s	Temperaturanstieg / °C s <sup>-1</sup>	Argongasfluss / ml min <sup>-1</sup>
1	500	4	100	200
2	500	4*	Aus	0
3	2100	4	Aus <sup>1</sup> / TC	0
4	2500	4	Aus <sup>1</sup>	300

\* 2 Sekunden Verzögerung; TC: optische Temperaturkontrolle  
Aus<sup>1</sup>: schnellst mögliche Aufheizrate (2000 °C/s)

- 1 - Temperaturngleichgewichtseinstellung
- 2 - Injektion der Gasprobe
- 3 - Atomisierung
- 4 - Reinigung



**Abb. 4.21** Kalibriergerade für Eisenpentacarbonyl in Argon mit 99 % - Vertrauensgrenzen

Empfindlichkeit:	$E = 0,15977 \text{ ng}^{-1}$
Nachweisgrenze:	$x_{\text{NG}} = 0,0131 \text{ ng}$
Bestimmungsgrenze:	$x_{\text{BG}} = 0,0393 \text{ ng}$
Reststandardabweichung:	$s_y = 0,00382$
Verfahrensstandardabweichung:	$s_{x0} = 0,02390 \text{ ng (3,04 \%)}$

Damit das Kalibrierverfahren auf die quantitative Bestimmung von Eisen in Dichlorsilan angewandt werden kann, muss der Einfluss der Matrix auf die Kalibrierfunktion mit Hilfe des Additionsverfahrens überprüft werden. Hierzu wird eine konstante Menge Dichlorsilan (3 ml/min  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  in 63 ml/min Ar) zu den definierten Eisenpentacarbonylmengen addiert. Es zeigt sich, dass bei Anwesenheit von Dichlorsilan kein Eisensignal erhalten wird. Selbst nach einer Erhöhung des Eisenpentacarbonylgasflusses auf 10 ml/min (5,233 ng Fe) wird kein Eisen detektiert. Die Ursache hierfür liegt vermutlich an einer Reaktion zwischen den Gasen, bei der sich Eisenchloride oder Eisencarbonylhalogenide bilden und an den Schlauchwänden ablagern, so dass Eisen nicht mehr nachgewiesen werden kann. Es würde sich somit eine unabhängige Injektion der Gase anbieten, die jedoch aus technischen Gründen nicht realisierbar ist. Aus diesem Grund ist die Kalibrierung des Analyseverfahrens mit Eisenpentacarbonyl für die quantitative Eisenbestimmung in Dichlorsilan nicht geeignet.

#### 4.2.4.2 Kalibrierung mit wässrigen HCl angesäuerten Eisenbezugslösungen

Die Kalibrierung des Analysenverfahrens mit wässrigen Eisenbezugslösungen erfolgt wiederum zuerst nach dem Standard-Kalibrierverfahren. Zur Matrixanpassung werden fünf Bezugslösungen (0,1 ng bis 0,5 ng) mit *sub-boiled* HCl im Verhältnis von 1:99 angesäuert, so dass die Matrix nach dem Trocknungs- und Veraschungsschritt ähnlich sein sollte wie bei dem gasförmigem Dichlorsilan. Anschließend wird zur Überprüfung des Matrixeinflusses das Additionsverfahren angewandt, indem eine konstante Menge Dichlorsilan (3 ml/min SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in 63 ml/min Ar) zu den definierten wässrigen Eisenbezugslösungen addiert wird. Die Bestimmung der eisenspezifischen Extinktion bei den absoluten injizierten Eisenmengen und die Standardabweichung, wird aus jeweils fünf aufeinanderfolgenden Messwerten ermittelt. Abb. 4.22 und Abb. 4.23 zeigen die dazugehörigen Kalibrierfunktionen mit einem Vertrauensbereich von 99 %.

##### Messbedingungen:

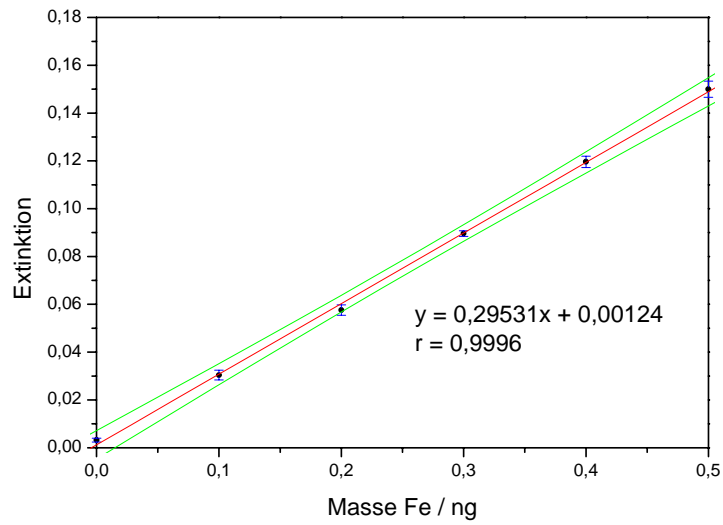
Element:	Fe
Wellenlänge:	248,3 nm
Spaltbreite:	0,2 nm
Probenvolumen (Standard)	20 µl
Gaseingabevolumen:	2,2 ml
Gasdurchflussgeschwindigkeit:	66 ml/min (66/63 ml/min Argon; 0/3 ml/min SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )
Analysenzeit:	1 min 07 s

##### Temperaturprogramm:

Phase	Temperatur / °C	Zeit / s	Temperaturanstieg / °C s <sup>-1</sup>	Argongasfluss / ml min <sup>-1</sup>
1	120	20	10	200
2	500	4	50	0
3	500	4*	Aus	0
4	1100	15	50	200
5	2100	4	Aus <sup>1</sup> / TC	0
6	2500	4	Aus <sup>1</sup>	300

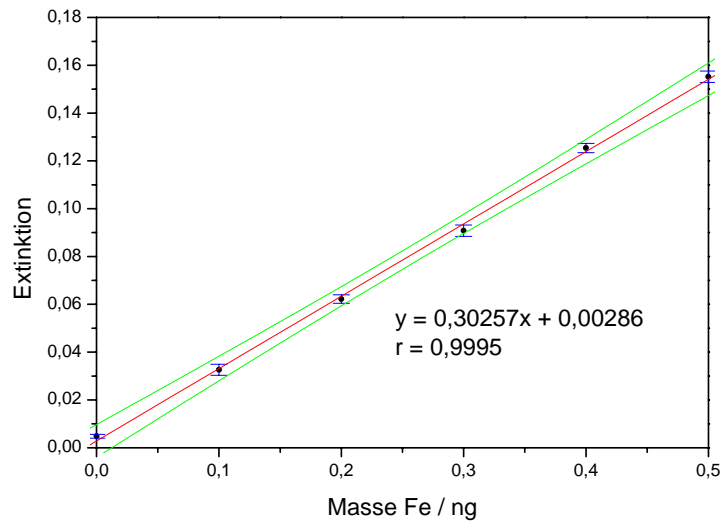
\* 2 Sekunden Verzögerung; TC: optische Temperaturkontrolle  
Aus<sup>1</sup>: schnellst mögliche Aufheizrate (2000 °C/s)

- 1 - Trocknung
- 2 - Temperaturgleichgewichtseinstellung
- 3 - Injektion der Gasprobe
- 4 - Veraschung
- 5 - Atomisierung
- 6 - Reinigung



**Abb. 4.22** Kalibriergerade für wässrige HCl angesäuerte Eisenbezugslösungen mit 99 % - Vertrauensgrenzen

Empfindlichkeit:	$E = 0,29531 \text{ ng}^{-1}$
Nachweisgrenze:	$x_{\text{NG}} = 0,0085 \text{ ng}$
Bestimmungsgrenze:	$x_{\text{BG}} = 0,0255 \text{ ng}$
Reststandardabweichung:	$s_y = 0,00171$
Verfahrensstandardabweichung:	$s_{x0} = 0,00579 \text{ ng (1,94 \%)}$



**Abb. 4.23** Kalibriergerade für wässrige HCl angesäuerte Eisenbezugslösungen in Dichlorsilan mit 99 % - Vertrauensgrenzen

Empfindlichkeit:	$E = 0,30257 \text{ ng}^{-1}$
Nachweisgrenze:	$x_{\text{NG}} = 0,0083 \text{ ng}$
Bestimmungsgrenze:	$x_{\text{BG}} = 0,0249 \text{ ng}$
Reststandardabweichung:	$s_y = 0,00209$
Verfahrensstandardabweichung:	$s_{x0} = 0,00689 \text{ ng (2,30 \%)}$

Die Untersuchungen zeigen, dass der Einfluss der Matrix Dichlorsilan auf die Kalibriergerade nur minimal ist. Eine Störung durch Dichlorsilan wird auch dadurch vermieden, dass die Eisenbezugslösungen vor der Gasinjektion in das Graphitrohr eingebracht werden. Aus diesem Grund wird das Standard-Kalibrierverfahren mit wässrigen HCl angesäuerten Eisenbezugslösungen als Methode der Wahl angesehen und für die quantitative Bestimmung von Eisen in Dichlorsilan eingesetzt.

#### 4.2.5 Quantitative Bestimmung von Eisen in Dichlorsilan

Die quantitative Bestimmung von Eisen in Dichlorsilan erfolgt mit Hilfe des Standard-Kalibrierverfahrens von wässrigen HCl angesäuerten Eisenbezugslösungen und dem Zusatz einer 5 %igen HF-Lösung zur Reduzierung der spektralen Interferenz. Es werden zwei Druckgasbehälter untersucht, indem mit einem Abstand von je 30 Minuten über einen Zeitraum von 120 Minuten bei einer konstant injizierten Dichlorsilangasmenge jeweils fünf Wiederholungsmessungen durchgeführt werden. Für die Bestimmung des Eisengehalts in Dichlorsilan (Druckgasbehälter 1) wird eine Wiederholungsmessung durchgeführt. Für jede Messreihe wird ein neues modifiziertes Graphitrohr verwendet um die Eisenbestimmung durch vorherige Siliziumablagerungen nicht zu beeinflussen. In Tab. 4.1 bis Tab. 4.3 sind die ermittelten Eisengehalte in Dichlorsilan und in Abb. 4.24 bis Abb. 4.26 die dazugehörigen Kalibriergeraden dargestellt.

##### Messbedingungen:

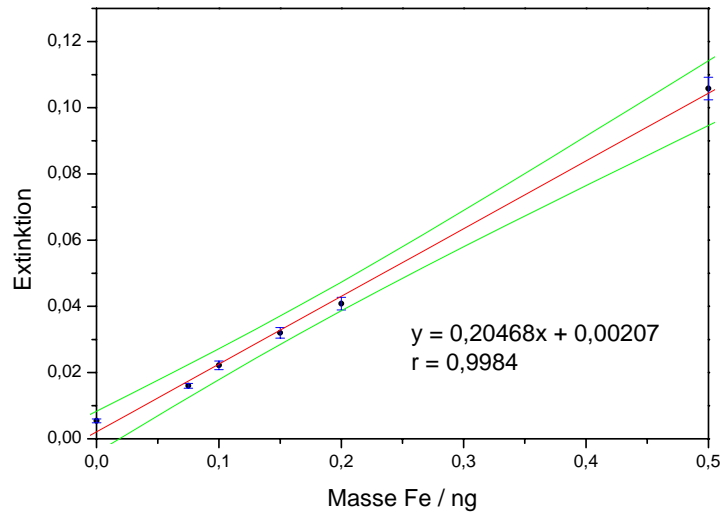
Element:	Fe
Wellenlänge:	248,3 nm
Spaltbreite:	0,2 nm
Probenvolumen (Standard/HF)	10 µl
Gaseingabevolumen:	2,2 ml
Gasdurchflussgeschwindigkeit:	66 ml/min (63 ml/min Argon; 3 ml/min SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )
Analysenzeit:	1 min 07 s

##### Temperaturprogramm:

Phase	Temperatur / °C	Zeit / s	Temperaturanstieg / °C s <sup>-1</sup>	Argongasfluss / ml min <sup>-1</sup>
1	120	10	10	0
2	500	4	50	0
3	500	4*	Aus	0
4	1100	10	50	200
5	2100	4	Aus <sup>1</sup> / TC	0
6	2500	4	Aus <sup>1</sup>	300

\* 2 Sekunden Verzögerung; TC: optische Temperaturkontrolle  
 Aus<sup>1</sup>: schnellst mögliche Aufheizrate (2000 °C/s)

- 1 - Trocknung
- 2 - Temperaturgleichgewichtseinstellung
- 3 - Injektion der Gasprobe
- 4 - Veraschung/Matrixentfernung
- 5 - Atomisierung
- 6 - Reinigung



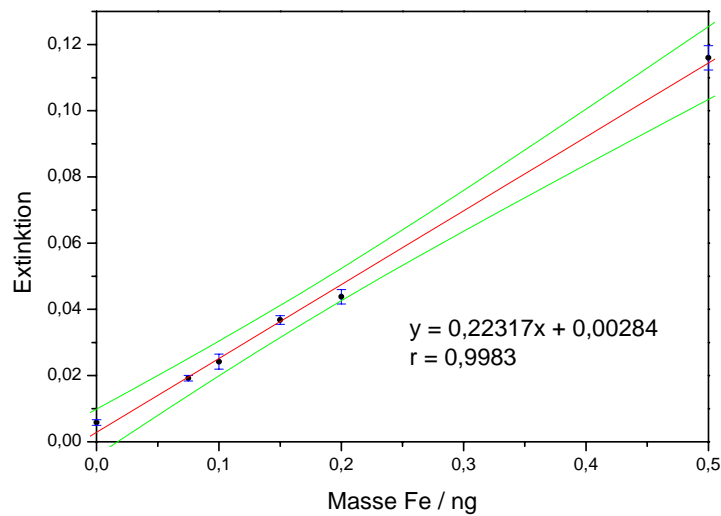
**Abb. 4.24** Kalibriergerade zur quantitativen Bestimmung von Eisen in Dichlorsilan mit 99 % - Vertrauensgrenzen (Druckgasbehälter 1; Messreihe 1)

Empfindlichkeit:	$E = 0,20468 \text{ ng}^{-1}$
Nachweisgrenze:	$x_{\text{NG}} = 0,0081 \text{ ng}$ (0,89 $\mu\text{g/kg Gas}$ )
Bestimmungsgrenze:	$x_{\text{BG}} = 0,0243 \text{ ng}$ (2,67 $\mu\text{g/kg Gas}$ )
Reststandardabweichung:	$s_y = 0,00131$
Verfahrensstandardabweichung:	$s_{x0} = 0,00639 \text{ ng}$ (3,12 %)

**Tab. 4.1** Eisengehalt in Dichlorsilan (Druckgasbehälter 1; Messreihe 1)

Zeit der Probennahme / min	Extinktion (n = 5) / s	Konzentration Fe in $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ / $\mu\text{g/kg Gas}$	relative Standardabweichung / %
0	0,0190	200	5,26
30	0,0192	203	7,71
60	0,0234	252	10,30
90	0,0226	243	9,16
120	0,0266	290	10,83
Mittelwert	0,0222	238	15,76

n = Anzahl der Messungen



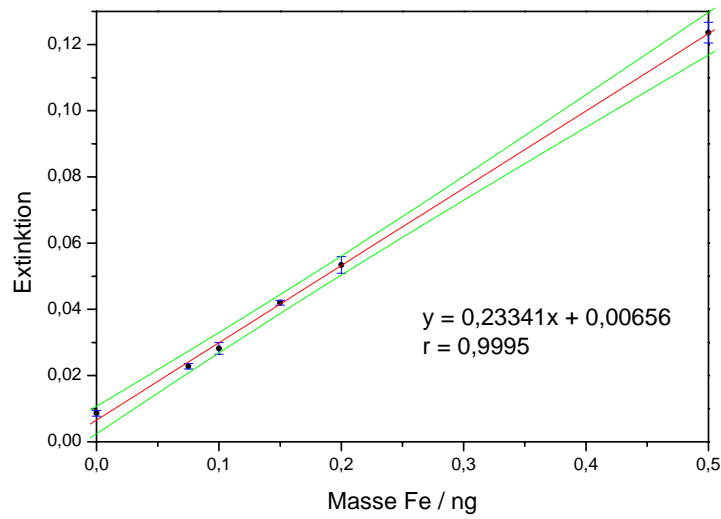
**Abb. 4.25** Kalibriergerade zur quantitativen Bestimmung von Eisen in Dichlorsilan mit 99 % - Vertrauensgrenzen (Druckgasbehälter 1; Messreihe 2)

Empfindlichkeit:	$E = 0,22317 \text{ ng}^{-1}$
Nachweisgrenze:	$x_{\text{NG}} = 0,0113 \text{ ng}$ (1,24 $\mu\text{g/kg Gas}$ )
Bestimmungsgrenze:	$x_{\text{BG}} = 0,0339 \text{ ng}$ (3,72 $\mu\text{g/kg Gas}$ )
Reststandardabweichung:	$s_y = 0,00240$
Verfahrensstandardabweichung:	$s_{x0} = 0,01075 \text{ ng}$ (5,24 %)

**Tab. 4.2** Eisengehalt in Dichlorsilan (Druckgasbehälter 1; Messreihe 2)

Zeit der Probennahme / min	Extinktion (n = 5) / s	Konzentration Fe in $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ / $\mu\text{g/kg Gas}$	relative Standardabweichung / %
0	0,0258	249	10,04
30	0,0266	258	5,04
60	0,0282	275	13,37
90	0,0312	308	11,19
120	0,0238	227	7,52
Mittelwert	0,0271	263	11,41

n = Anzahl der Messungen



**Abb. 4.26** Kalibriergerade zur quantitativen Bestimmung von Eisen in Dichlorsilan mit 99 % - Vertrauensgrenzen (Druckgasbehälter 2)

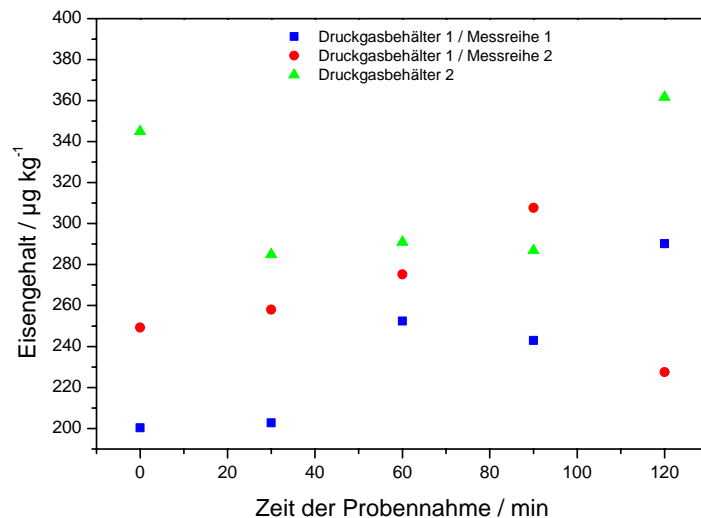
Empfindlichkeit:	$E = 0,23341 \text{ ng}^{-1}$
Nachweisgrenze:	$x_{\text{NG}} = 0,0114 \text{ ng}$ (1,26 $\mu\text{g/kg Gas}$ )
Bestimmungsgrenze:	$x_{\text{BG}} = 0,0342 \text{ ng}$ (3,78 $\mu\text{g/kg Gas}$ )
Reststandardabweichung:	$s_y = 0,00127$
Verfahrensstandardabweichung:	$s_{x0} = 0,00543 \text{ ng}$ (2,65 %)

**Tab. 4.3** Eisengehalt in Dichlorsilan (Druckgasbehälter 2)

Zeit der Probennahme / min	Extinktion (n = 5) / s	Konzentration Fe in $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ / $\mu\text{g/kg Gas}$	relative Standardabweichung / %
0	0,0398	345	8,94
30	0,0340	285	11,21
60	0,0346	291	7,54
90	0,0342	287	9,33
120	0,0414	362	1,33
Mittelwert	0,0368	314	11,64

n = Anzahl der Messungen

Mit dem vorgestellten Analysenverfahren wird eine Nachweisgrenze um  $1 \mu\text{g}/\text{kg}$  (Eisen in der Gasphase) erreicht, so dass die von der Halbleiterindustrie geforderte maximale Kontaminationskonzentration von  $100 \mu\text{g}/\text{kg}$  erfasst werden kann. Die ermittelten Eisenkonzentrationen sind über einen Zeitraum von zwei Stunden nicht konstant, sondern variieren bei der Analyse von Dichlorsilan aus Druckgasbehälter 1 zwischen  $200 \mu\text{g}/\text{kg}$  und  $290 \mu\text{g}/\text{kg}$  und bei der Analyse von Dichlorsilan aus Druckgasbehälter 2 zwischen  $285 \mu\text{g}/\text{kg}$  und  $362 \mu\text{g}/\text{kg}$ . Bei der Wiederholungsmessung (Druckgasbehälter 1) schwanken die Messwerte zwischen  $227 \mu\text{g}/\text{kg}$  und  $308 \mu\text{g}/\text{kg}$ . Bei allen drei Messreihen ist kein eindeutiger Trend der Eisenkontaminationen in Abhängigkeit von der Zeit der Probennahme zu erkennen (Abb. 4.27).

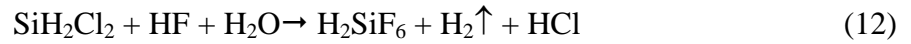


**Abb. 4.27** Eisengehalt in Dichlorsilan in Abhängigkeit von der Zeit der Probennahme

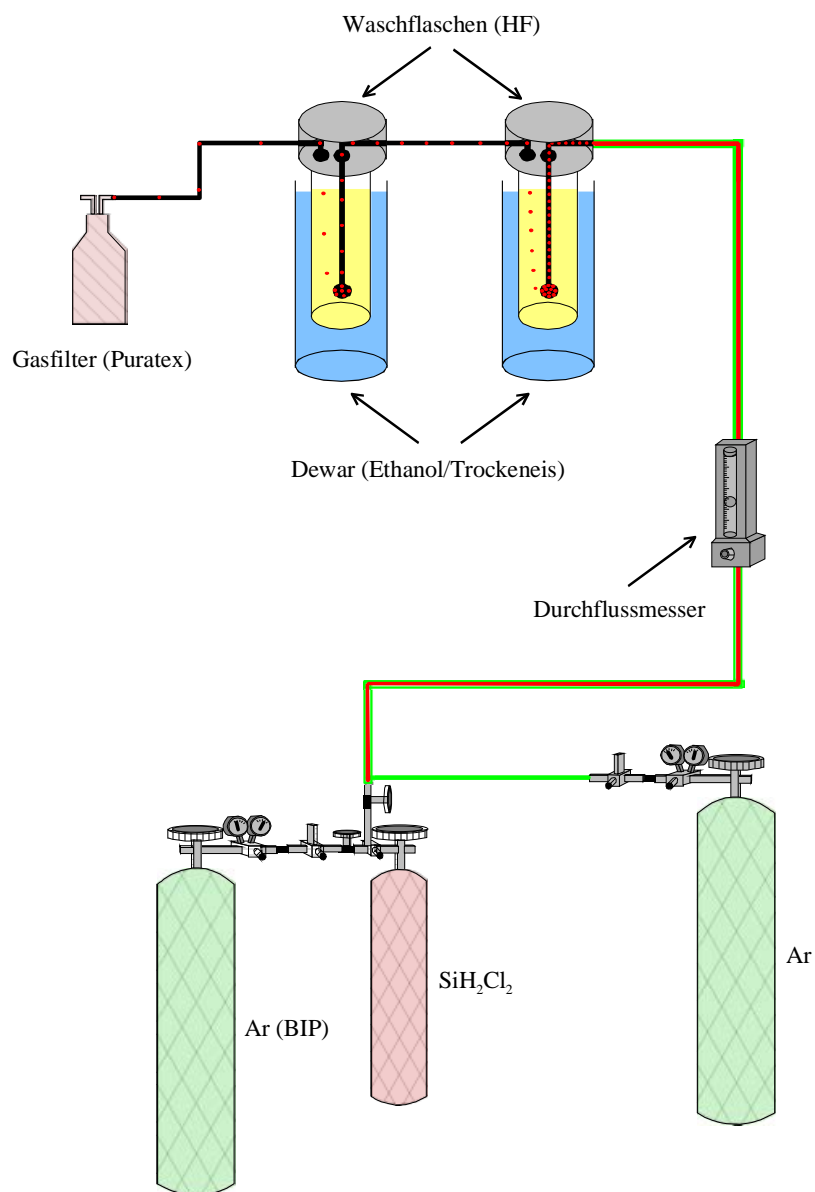
Dieser Verlauf lässt den Rückschluss zu, dass der Ursprung der Kontamination das Probengas selbst sein muss und nicht durch im Druckgasbehälterventil angereicherte Verunreinigungen oder Abrieb hervorgerufen wird. Eine Erklärung hierfür ist, dass Dichlorsilan unter Druck verflüssigt abgefüllt wird und somit fortwährende Siedeprozesse im Druckgasbehälter für Schwankungen im Kontaminationsniveau verantwortlich sind. Die Ergebnisse zeigen, dass eine zeitabhängige Kontrolle und somit ein Analysenverfahren zur direkten Bestimmung der Verunreinigungen notwendig ist. Dies ist mit dem angewandten Analysenverfahren möglich, da nicht kontinuierlich aber doch in kurzen Zeitabständen von ca. 90 s die Eisenkonzentrationen in der Gasphase bestimmt werden können.

### 4.3 Indirekte quantitative Bestimmung von Eisen in Dichlorsilan

Die indirekte quantitative Bestimmung von Eisen in Dichlorsilan wird als Referenzverfahren eingesetzt. Hierbei wird zur Probenvorbereitung die chemische Reaktion von Dichlorsilan mit Fluorwasserstoffsäure zu Hexafluorokieselsäure ausgenutzt.



In Abb. 4.28 ist der experimentelle Aufbau dargestellt.



**Abb. 4.28** Experimenteller Aufbau des Gaseinleitungssystems zur indirekten quantitativen Bestimmung von Eisen in Dichlorsilan

Die Probengasentnahme aus Druckgasbehälter 1 erfolgt über ein korrosionsbeständiges Drosselventil und einem PFA-Leitungssystem mit Schwebekörperdurchflussmesser. Zur Vermeidung von Feuchtigkeitseintritt durch die PFA-Schlauchwände, sind diese mit PE-Schläuchen ummantelt und werden mit Argon durchspült. Das mit Argon verdünnte Dichlorsilan (25 ml/min  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  in 70 ml/min Ar) wird nach erfolgter Entnahme ca. 1 Stunde unter Rühren über eine in der PFA-Waschflasche integrierten Fritte in Fluorwasserstoffsäure eingeleitet. Da es sich um eine stark exotherme Reaktion handelt, muss während der gesamten Einleitzeit die Waschflasche mit einer Trockeneis/Ethanol-Mischung (-40 °C - -50 °C) gekühlt werden. Um eventuellen Verlusten vorzubeugen, wird eine zweite Waschflasche mit Fluorwasserstoffsäure und Kühlung dahinter geschaltet. Nach erfolgter Gaseinleitung werden die Absorptionsgefäße auf Raumtemperatur erwärmt.

Die absorbierte Menge Dichlorsilan wird mittels ICP-AES über den Siliziumgehalt bestimmt. Aus drei Wiederholungsmessungen bei  $\lambda = 253,2$  nm wird in der Absorptionslösung aus der ersten Waschflasche eine absolute Siliziummenge von 1,99 g mit einer relativen Standardabweichung von 0,82 % ermittelt. Die Absorptionslösung aus der zweiten Waschflasche enthält kein Silizium, so dass von einer vollständigen Absorption des Dichlorsilans in der ersten Waschflasche auszugehen ist. Die umgesetzte Menge Dichlorsilan beträgt somit 7,17 g.

Die Bestimmung des Eisengehalts in der Absorptionslösung (1:1 mit reinst  $\text{H}_2\text{O}$  verdünnt) erfolgt mit Hilfe der GF-AAS und wird aus fünf aufeinanderfolgenden Messwerten ermittelt. In Abb. 4.29 ist die Kalibrierfunktion mit einem Vertrauensbereich von 99 % dargestellt.

*Messbedingungen:*

Element:	Fe
Wellenlänge:	248,3 nm
Spaltbreite:	0,2 nm
Probenvolumen:	20 $\mu\text{l}$
Analysenzeit:	1 min 19 s

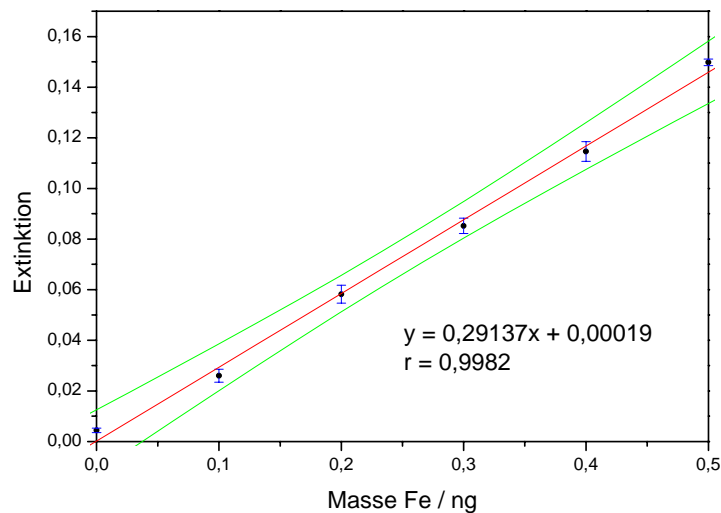
## Temperaturprogramm:

Phase	Temperatur / $^{\circ}\text{C}$	Zeit / s	Temperaturanstieg / $^{\circ}\text{C s}^{-1}$	Argongasfluss / $\text{ml min}^{-1}$
1	120	20	10	200
2	1100	20	50	200
3	2100	4	Aus <sup>1</sup> / TC	0
4	2500	4	Aus <sup>1</sup>	300

Aus<sup>1</sup>: schnellst mögliche Aufheizrate (2000  $^{\circ}\text{C/s}$ )

TC: optische Temperaturkontrolle

- 1 – Trocknung
- 2 – Veraschung
- 3 – Atomisierung
- 4 – Reinigung



**Abb. 4.29** Kalibriergerade zur indirekten quantitativen Bestimmung von Eisen in Dichlorsilan mit 99 % - Vertrauensgrenzen (Druckgasbehälter 1)

Empfindlichkeit:	$E = 0,29137 \text{ ng}^{-1}$
Nachweisgrenze:	$x_{\text{NG}} = 0,0092 \text{ ng}$
Bestimmungsgrenze:	$x_{\text{BG}} = 0,0276 \text{ ng}$
Reststandardabweichung:	$s_y = 0,00350$
Verfahrensstandardabweichung:	$s_{x0} = 0,01202 \text{ ng (4,01 \%)}$

Für den Eisengehalt in der Absorptionslösung ergeben sich folgende Werte:

- Extinktion (n = 5):	0,0588
- Standardabweichung:	0,00084
- relative Standardabweichung:	1,43 %
- Eisengehalt:	0,4023 ng (20,12 µg/l)

Aus dem Eisengehalt in der Absorptionslösung, der eingesetzten HF-Lösung (118,11 g) und umgesetzten Menge Dichlorsilan lässt sich die Eisenkonzentration in der Gasphase berechnen. Sie beträgt 331 µg/kg.

Mittels ICP-MS (*Cool Plasma*, Fe-54) wird eine Vergleichsmessung zur Bestimmung des Eisengehalts in der Absorptionslösung durchgeführt. Aus fünf Einzelmesswerten ergibt sich eine Eisenkonzentration in der Absorptionslösung von 21,92 µg/l mit einer relativen Standardabweichung von 10,26 %. Die hieraus resultierende Eisenkonzentration in der Gasphase beträgt 361 µg/kg und bestätigt unter Berücksichtigung der Standardabweichung den mit der GF-AAS ermittelten Eisengehalt.

Bei der indirekten Bestimmung von Eisen in Dichlorsilan wird im Vergleich zum direkten Bestimmungsverfahren (200 µg/kg bis 308 µg/kg) ein höherer Eisengehalt ermittelt. Dieser ist durch die Probenvorbereitung und der damit verbundenen erhöhten Kontaminationsgefahr zu erklären. Auch darf nicht vergessen werden, dass es sich hierbei um einen gemittelten Wert handelt, so dass Schwankungen im Kontaminationsniveau nicht direkt erfasst werden können und Konzentrationsspitzen das Analysenergebnis in einem erheblichen Maße beeinflussen.

Die Ergebnisse bestätigen die Notwendigkeit eines Analysenverfahrens zur direkten Bestimmung des Eisengehalts in Dichlorsilan, da unterschiedliche Eisengehalte zu verschiedenen Zeitpunkten das Analysenergebnis bei Anwendung eines indirekten Bestimmungsverfahrens verfälschen.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Entwicklung eines Analysenverfahrens zur direkten quantitativen Bestimmung von Eisen in Dichlorsilan mit Hilfe eines Graphitrohrfen-Atomabsorptionsspektrometers mit modifizierter Autoprobe-Einheit.

Da Dichlorsilan extrem hydrolyseempfindlich und korrosiv ist, hat die Auswahl der Materialien für das Gaszuführungs- und Analysensystem eine entscheidende Bedeutung für eine richtige Analyse. Die Zuleitungen des entwickelten Gasdosierungssystems bestehen aus PFA-Schläuchen und werden zusätzlich mit PE-Schläuchen, die mit Argon durchspült werden, ummantelt, um einen Feuchtigkeitseintritt durch die Schlauchwände zu verhindern. Zudem wird durch die Beheizung des Druckgasbehälters und der PFA-Schläuche die Kondensation von flüssigem Dichlorsilan im System vermieden und ein konstanter Gasfluss gewährleistet. Die Dichlorsilangasflussregulierung erfolgt über einen Schwebekörperdurchflussmesser. Lediglich die Verdünnungsgas- (Argon) und Prüfgasregulierung erfolgt über einen Gasmischer. Die automatische Probengaseingabe in das Graphitrohr des Atomabsorptionsspektrometers wird mit Hilfe eines aus PTFE gefertigten Dreiwegeventils und einer modifizierten Autoprobe-Einheit durchgeführt, wobei die Steuerung über das Temperaturprogramm der Spektrometersoftware erfolgt. Zusätzlich wird das gesamte System permanent mit Argon gespült. Das so konzipierte Gasdosierungssystem ermöglicht eine nahezu kontaminationsfreie und konstante Probengaseingabe, so dass es zur direkten Untersuchung von reinem Dichlorsilan eingesetzt werden kann.

Die Optimierung des Analysenverfahrens wird auf Grund einer fehlenden zertifizierten Dichlorsilanreferenzprobe mit Hilfe des Prüfgases Eisenpentacarbonyl in Argon (15,7 µg/l Fe in Ar) durchgeführt. Es stellt sich heraus, dass bei einer Gasdurchflussrate von 66 ml/min und einer Gasinjektionstemperatur von 500 °C ein maximales eisenspezifisches Atomisierungssignal erhalten wird.

Mit den optimierten Analysenparametern wird die Abhängigkeit der eisenspezifischen Extinktion von der Zeit der Probennahme in Dichlorsilan bestimmt. Es zeigt sich, dass die Eisenkonzentration direkt nach dem Öffnen des Druckgasbehälterventils am höchsten ist, um dann auf Blindwertniveau abzusinken. Eine quantitative Bestimmung des Eisengehalts ist ohne weiteres nicht möglich, da das Atomisierungssignal von Eisen durch ein hohes Untergrundsignal, hervorgerufen durch eine feinstrukturierte Molekülbande, überlagert wird. Aus diesem Grund wird zur Reduzierung der durch die Matrix hervorgerufenen spektralen

Interferenz im Graphitrohr eine Fluorwasserstoffsäure-Atmosphäre generiert, so dass eine quantitative Bestimmung des Eisengehalts möglich ist.

Die Kalibrierung des Analysenverfahrens wird mit wässrigen HCl angesäuerten Eisenbezugslösungen durchgeführt, da der Einfluss der Matrix Dichlorsilan auf die Kalibriergerade nur minimal ist. Es wird eine Nachweisgrenze um 1 µg/kg Eisen in Dichlorsilan (Gasphase) ermittelt, so dass die von der Halbleiterindustrie geforderte maximale Kontaminationskonzentration von 100 µg/kg erfasst werden kann. Bei der anschließenden quantitativen Bestimmung von Eisen in Dichlorsilan werden zwei Druckgasbehälter untersucht und eine Eisenkonzentration von 200 µg/kg bis 308 µg/kg bzw. 285 µg/kg bis 362 µg/kg in der Gasphase ermittelt. Die Schwankungen im Eisengehalt, werden durch unterschiedliche Zeitpunkte der Probengasentnahme hervorgerufen.

Zur Überprüfung der mit dem entwickelten Analysenverfahren ermittelten Ergebnisse wird eine indirekte quantitative Bestimmung von Eisen in Dichlorsilan eingesetzt. Hierzu wird Dichlorsilan in Fluorwasserstoffsäure als Absorptionsmittel eingeleitet und die Lösung anschließend mittels GF-AAS und ICP-MS untersucht. Es wird eine Eisenkonzentration von 331 µg/kg bzw. 361 µg/kg ermittelt.

Die Ergebnisse zeigen, dass Schwankungen im Kontaminationsniveau vorhanden sind und diese nur mit einem Analysenverfahren zur direkten Bestimmung von Eisen in Dichlorsilan erfasst werden können, da unterschiedliche Eisengehalte zu verschiedenen Zeitpunkten das Analysenergebnis bei Anwendung eines indirekten Bestimmungsverfahrens verfälschen. Dies ist mit dem angewandten Analysenverfahren möglich, da nicht kontinuierlich aber doch in kurzen Zeitabständen von ca. 90 s die Eisenkonzentrationen in der Gasphase bestimmt werden können.

Das vorgestellte Analysenverfahren zur direkten Bestimmung von Eisen in Dichlorsilan eröffnet für die Analytik von Elementverunreinigungen in reaktiven Prozessgasen ein großes Entwicklungspotential. Jedoch sind hier weitere Forschungen nötig, da die Anforderungen der Halbleiterindustrie weiter steigen werden. Diese sollten insbesondere die Abscheidungsmechanismen im Graphitrohr und die Herstellung geeigneter Referenzproben umfassen.

## 6 Literaturverzeichnis

- [1] S. Düsterer, K. Gäbel, R. Sauerbrey, H. Schwoerer,  
*Spektrum der Wissenschaft* (9), 78 (2001)
- [2] N.N.,  
MEDEA Project results **T612**, (2001)
- [3] N.N.,  
MEDEA Full proposal **T612**, 2 (1997)
- [4] *Analytica 2000* (2000)
- [5] J. Schram,  
*gas aktuell* (43), 26 (1992)
- [6] N.N.,  
Gase-Handbuch, Messer Griesheim GmbH, Frankfurt, 1989
- [7] N.N.,  
Chemie-Grundlage der Mikroelektronik,  
Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt, 1987
- [8] H. Schaumburg  
Halbleiter, B.G. Teubner Verlag, Stuttgart, 1991
- [9] I. Ruge, H. Mader,  
Halbleiter-Technologie, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1991
- [10] H. Benekin,  
Halbleiter-Technologie, B.G. Teubner Verlag, Stuttgart, 1991
- [11] D. Widmann, H. Mader, H. Friedrich,  
Technologie hochintegrierter Schaltungen,  
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1996
- [12] R.A. Levy,  
Microelectronic Materials and Processes,  
Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, 1989
- [13] M. Eschwey,  
*gas aktuell* (35), 4 (1992)
- [14] R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer,  
Materials Science and Technology, VCH-Verlag GmbH, Weinheim, 1996
- [15] W.G. Faix, W. Schramm, F. Vix, G. Weichbrodt, R. Henkelmann,  
*Fresenius Z. Anal. Chem.* **329**, 847 (1988)
- [16] R.B. Denyszyn, I-H. Yin, T. Bandy,  
Microcontamination West Conference, Anaheim, 1989
- [17] A.A. Istratov, H. Hieslmair, E.R. Weber,  
*Appl. Phys.* **A70**, 489 (2000)
- [18] U.Klebe, R. Hamm,  
*gas aktuell* (44), 26 (1992)

- [19] S. Kirschner,  
Dissertation, Gerhard-Mercator-Universität-Gesamthochschule Duisburg, 1998
- [20] H.M. Ortner, H.H. Xu, J. Dahmen, K. Englert,  
*Fresenius J. Anal. Chem.* **355**, 657 (1991)
- [21] H.M. Ortner,  
*GIT Labor-Fachzeitschrift* (3), 186 (1998)
- [22] H.M. Ortner,  
*GIT Labor-Fachzeitschrift* (4), 390 (1998)
- [23] K. Englert, G. Giebenhain, H.J. Mosch, N. Müller,  
*GIT Labor-Fachzeitschrift* (1), 32 (1997)
- [24] H.H. Xu,  
Diplomarbeit, Technische Hochschule Darmstadt, 1995
- [25] E.T. Flaherty, L. Johns, A.F. Amato,  
*Solid State Technology* (1), S1 (1992)
- [26] U. Telgheder, V.A. Khvostikov,  
*Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **12**, 1 (1997)
- [27] M. Eschwey,  
Vortrag , Productronica München, 1993
- [28] J. Schram,  
*Fresenius Z. Anal. Chem.* **343**, 727 (1992)
- [29] X. Cui, X. Xu, X. Yan, W. Lang,  
*Bandaoti Xuebao* **10** (12), 945 (1989)
- [30] H. Scharf, E Hahn, G. Emrich,  
*Z. Chem.* **30** (3), 107 (1990)
- [31] J.S. Chen, H.M. Lin, M.H. Yang,  
*Fresenius Z. Anal. Chem.* **340**, 357 (1991)
- [32] C.C. Chu, P.Y. Chen, M.H. Yang,  
*Analyst* **115**, 29 (1990)
- [33] W.C. Wei, C.J. Chen, M.H. Yang,  
*Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **10**, 955 (1995)
- [34] W-C. Wei, M-H. Yang,  
*Fresenius Z. Anal. Chem.* **353**, 167 (1995)
- [35] W. Ruimei, L. Junwu, Z. Shujun, Z. Zhenhuan,  
*Journal of Chromatography A* **757**, 319 (1997)
- [36] K. Miyazaki, K. Nakagawa,  
*Koatsu Gasu* **29** (4), 281 (1992)
- [37] C.Y. Liu, P.Y. Chen, H.M. Lin, M.H. Yang,  
*Fresenius Z. Anal. Chem.* **320**, 22 (1985)
- [38] M.J. Jahl, T. Jacksier, R.M. Barnes,  
*Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **7**, 653 (1992)

- [39] M.J. Jahl, R.M. Barnes,  
*Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **7**, 825 (1992)
- [40] M.J. Jahl, R.M. Barnes,  
*Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **7**, 833 (1992)
- [41] T. Jacksier, R.M. Barnes,  
*Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **7**, 839 (1992)
- [42] T. Jacksier, R.M. Barnes,  
*Spectrochimica Acta* **47B** (7), 923 (1992)
- [43] T. Jacksier, R.M. Barnes,  
*Spectrochimica Acta* **48B** (6/7), 941 (1993)
- [44] T. Jacksier, R. Udischas, H.C. Wang, R.M. Barnes,  
*Anal. Chem.* **66**, 2279 (1994)
- [45] T. Jacksier, R.M. Barnes,  
*Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **9**, 1299 (1994)
- [46] T. Jacksier, R.M. Barnes,  
*Spectrochimica Acta* **49B** (8), 797 (1994)
- [47] R.C. Hutton, M. Bridenne, E. Coffre, Y. Marot, F. Simondet,  
*Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **5**, 463 (1990)
- [48] J.M. Rosamilia,  
Proceedings-Institute of Environmental Science (40<sup>th</sup>), 156 (1994)
- [49] E. Hasler, G. Rettinghaus,  
*Vacuum* **38** (8-10), 777 (1988)
- [50] M. Eschwey, E. Pulvermacher, C. Benninghoff, U. Telgheder,  
*Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **15**, 277 (2000)
- [51] U. Telgheder, C. Benninghoff, H. Pilger, E. Pulvermacher,  
*CLB Chemie in Labor und Biotechnik* **51** (6), 217 (2000)
- [52] V. Khvostikov, S. Grazhulene, A. Golloch, S. Kirschner, U. Telgheder,  
*Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **10**, 161 (1995)
- [53] V. Khvostikov, S. Grazhulene, A. Golloch, U. Telgheder, H.G. Joosten,  
*Spectrochimica Acta Part B* **52**, 1551 (1997)
- [54] S. Kirschner, A. Golloch, U. Telgheder,  
*Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **9**, 971 (1994)
- [55] B. Baaske,  
Diplomarbeit, Gerhard-Mercator-Universität-Gesamthochschule Duisburg, 1993
- [56] D. Schmälter,  
Diplomarbeit, Gerhard-Mercator-Universität-Gesamthochschule Duisburg, 1995
- [57] C. Högel,  
Diplomarbeit, Gerhard-Mercator-Universität-Gesamthochschule Duisburg, 1995
- [58] C. Althaus,  
Diplomarbeit, Gerhard-Mercator-Universität-Gesamthochschule Duisburg, 1996

- [59] A. Grefer,  
Diplomarbeit, Gerhard-Mercator-Universität-Gesamthochschule Duisburg, 1996
- [60] B. Baaske, A. Golloch, U. Telgheder,  
*Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **9**, 867 (1994)
- [61] B. Baaske, U. Telgheder,  
*Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **10**, 1077 (1995)
- [62] B. Baaske, U. Telgheder,  
*CANAS '95 Colloquium Analytische Atomspektroskopie*, 445 (1996)
- [63] B. Baaske, C. Högel, S. Kirschner, D. Schmälter, U. Telgheder,  
*Spectrochimica Acta Part B* **52**, 1459 (1997)
- [64] B. Welz, M. Sperling,  
Atomabsorptionsspektrometrie, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 1999
- [65] P.W. Atkins,  
Physikalische Chemie, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 1996
- [66] J. Füssel, A. Slawisch, H.M. Sommer, C. Siebert,  
Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Eisen-Organische Verbindungen B3  
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1979
- [67] B. Docekal, V. Krivan  
*Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **7**, 521 (1992)
- [68] R.W.W. Pearse, A.G. Gaydon  
The Identification of molecular Spectra, Fourth Edition,  
John Wiley & Sons, New York, 1976
- [69] H.M. Ortner, E. Kantuscher,  
*Talanta* **25**, 581 (1975)
- [70] H.M. Ortner,  
*Talanta* **26**, 219 (1979)
- [71] H.M. Ortner, H. Krabichler, W. Wegscheider,  
Fortschritte in der atomspektrometrischen Spurenanalytik, Beschichtung und  
Imprägnierung von Graphitrohren B1, Chemie Verlag, Weinheim, 1984
- [72] A.B. Volynsky,  
*Spectrochimica Acta Part B* **53**, 509 (1998)
- [73] G. Schlemmer, J. Baasner, R. Lehmann.  
*CAS '89 5. Colloquium Atomspektrometrische Spurenanalytik*, 155 (1989)
- [74] W. Gottwald,  
Statistik für Anwender, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2000

## 7 Anhang

### 7.1 Verwendete Geräte

*GF-AAS (Thermo Jarrell Ash - Unicam - VG Elemental, Offenbach, D)*

- Spektrometer: Solaar 939  
Lichteffizientes Einstrahlspektrometer  
Ebert-Monochromator mit 0,2, 0,5 und 1,0 nm Spaltbreiten  
Detektor S20 Multi-Alkali Weitbereichs-Photomultiplier  
Wellenlängenbereich von 180 bis 880 nm
- Graphitrohren: Solaar GF90  
Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 3000 °C  
Anstiegsraten von 1 bis 2000 °C/s  
Temperaturkontrolle mit optischem Sensor
- Autoprobe-Einheit: Solaar AP90
- Autoprobe-Steuereinheit: Eigenbau (Abb. 7.1 - 7.3)
- Autosampler: Solaar FS90
- Software: Solaar 939 Software Version 5.25

*Schwebekörperdurchflussmesser (Vögtling Instruments AG, Lörrach, D)*

- Modell: V100-140 E
- Messrohr: Quarzglas mit PTFE-Schwebekörper und PTFE-Dichtung
- Messbereich: 3 bis 30 ml/min (Medium: Dichlorsilan)

*Elektronischer Massendurchflussregler (Bronkhorst, AK Ruurlo, NL)*

- Modell: F-200D-FA-11-Z
- Messbereich: 0,2 bis 10 ml/min (Medium: Luft)

*Gasmischer (EnviroNics, USA)*

- Modell: S-4000
- Massendurchflussregler: 2 x 10ml/min und 1 x 50 ml/min (Medium: Stickstoff)  
mit Kalrez-Dichtung und PTFE-Stößel
- Gasleitung: PFA 1/16“
- Software: EnviroNics S-4000 Software Version 1.04



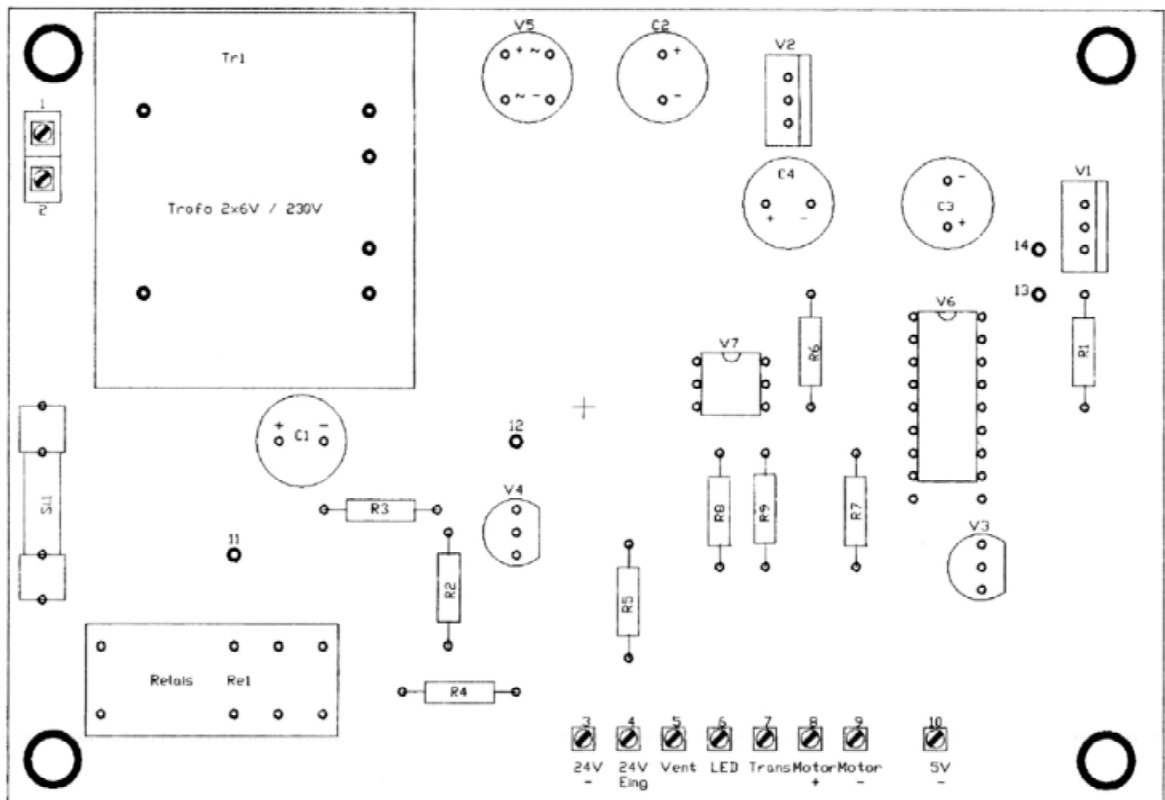


Abb. 7.2 Bestückungsplan der Autoprobe-Steuereinheit

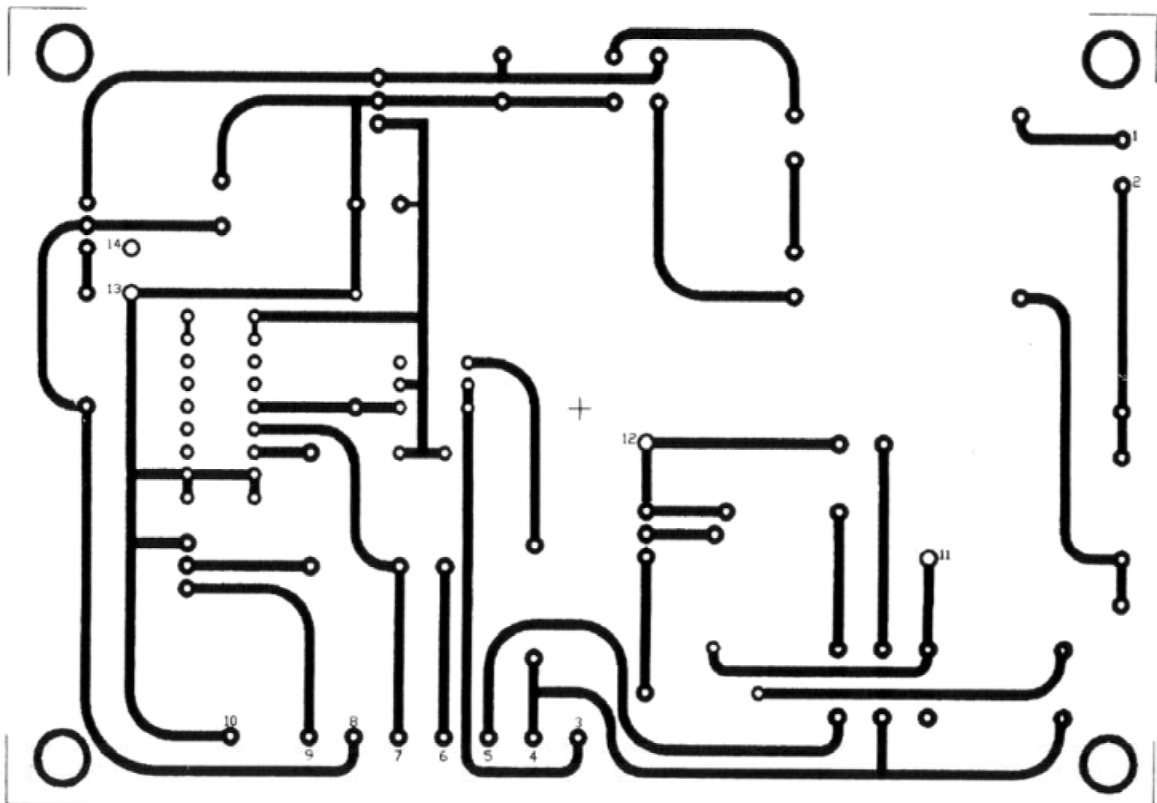


Abb. 7.3 Platinen-Layout der Autoprobe-Steuereinheit

## 7.2 Verwendete Chemikalien

- Spülgas (Gasleitung): Argon (BIP, *Build-In-Purifier*), *Air Products*
- Spülgas: Argon 4.8 (> 99,998 Vol %), *Messer*
- Prüfgas: Fe(CO)<sub>5</sub> in Argon (15,7 µg/l Fe in Ar), *Messer*
- Probengas: SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (UHP, > 99 Vol %, *Messer*
  
- Eisenbezugslösung: 1,000 g/l Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in HNO<sub>3</sub> 0,5 mol/l, *Bernd-Kraft*
  
- HF: 47 - 51 % Trace Select, *Fluka*
- HF: 40 % Suprapur, *Merck*
- HCl (*sub-boiled*): 37 %, *Merck*
- HNO<sub>3</sub> (*sub-boiled*): 65 %, *Merck*
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 65 %, *Merck*
- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 35 %, *Merck*
- H<sub>2</sub>O: reinst., *Milli-Q-Plus Millipore*
- CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH: p.a., *Merck*
- Ta-Pulver: 99,98 % (-100 mesh) Puratronic, *Alfa Aesar*
- Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> • 2H<sub>2</sub>O: min. 99 %, *Merck*
- Gasfilter: Puratex (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/KMnO<sub>4</sub>), *Atex-Filter*

### 7.3 Verwendete Statistikformeln

Mittelwert: 
$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}; \bar{y} = \frac{\sum y_i}{n}$$

Standardabweichung: 
$$s_x = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}; s_y = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \bar{y})^2}{n-1}}$$

Relative Standardabweichung: 
$$CV_x = \frac{s_x}{\bar{x}} \times 100\%; CV_y = \frac{s_y}{\bar{y}} \times 100\%$$

#### Lineare Regression

- Gradengleichung: 
$$y = m \times x + b$$

- Steigung: 
$$m = \frac{\sum (x_i \times y_i) - \left[ \frac{\sum y_i \times \sum x_i}{n} \right]}{\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n}}$$

- Achsenabschnitt: 
$$b = \bar{y} - m \times \bar{x}$$

- Korrelationskoeffizient: 
$$r = \frac{\sum [(x_i - \bar{x}) \times (y_i - \bar{y})]}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 \times \sum (y_i - \bar{y})^2}}$$

Empfindlichkeit: 
$$E = m$$

Nachweisgrenze: 
$$x_{\text{NG}} = \frac{3s_L}{m}$$

Bestimmungsgrenze: 
$$x_{\text{BG}} = \frac{9s_L}{m} = 3x_{\text{NG}}$$

Reststandardabweichung: 
$$s_y = \sqrt{\frac{\sum [y_i - (m \times x_i + b)]^2}{n-2}}$$

Verfahrensstandardabweichung: 
$$s_{x0} = \frac{s_y}{m}$$

Relative Verfahrensstandardabweichung: 
$$V_{x0} = \frac{s_{x0} \times 100\%}{\bar{x}}$$

mit:

$x_i$  = Elementgehaltswerte;  $y_i$  = Extinktionswerte;  $s_L$  = Standardabweichung des Blindwertes;  
 $n$  = Anzahl der Messwerte

## 7.4 Messwerttabellen

**Tab. 7.1** Messwerte zu Abb. 4.7

Zeit der Probennahme / min	Extinktion	Zeit der Probennahme / min	Extinktion	Zeit der Probennahme / min	Extinktion
1	0,021	25	0,099	49	0,168
2	0,024	26	0,104	50	0,168
3	0,026	27	0,109	51	0,170
4	0,028	28	0,110	52	0,169
5	0,028	29	0,114	53	0,171
6	0,033	30	0,116	54	0,170
7	0,033	31	0,123	55	0,171
8	0,036	32	0,125	56	0,168
9	0,038	33	0,128	57	0,169
10	0,041	34	0,130	58	0,169
11	0,046	35	0,131	59	0,172
12	0,047	36	0,136	60	0,170
13	0,055	37	0,140	61	0,170
14	0,055	38	0,141	62	0,169
15	0,060	39	0,146	63	0,172
16	0,065	40	0,149	64	0,170
17	0,067	41	0,152	65	0,170
18	0,071	42	0,153	66	0,168
19	0,073	43	0,155	67	0,169
20	0,078	44	0,156	68	0,171
21	0,081	45	0,159	69	0,171
22	0,083	46	0,162	70	0,169
23	0,089	47	0,163		
24	0,095	48	0,165		

Tab. 7.2 Messwerte zu Abb. 4.8

Temperatur / °C	Extinktion	Mittelwert	Standardabweichung	relative Standardabweichung / %
300	0,028	0,0286	0,00054	1,89
	0,029			
	0,029			
	0,029			
	0,028			
400	0,086	0,0874	0,00134	1,53
	0,088			
	0,086			
	0,088			
	0,089			
500	0,126	0,1226	0,00241	1,97
	0,120			
	0,121			
	0,122			
	0,124			
600	0,110	0,1108	0,00217	1,96
	0,111			
	0,108			
	0,111			
	0,114			
700	0,104	0,1028	0,00277	2,50
	0,103			
	0,104			
	0,098			
	0,105			
800	0,097	0,0982	0,0013	1,32
	0,099			
	0,098			
	0,097			
	0,100			
900	0,080	0,0788	0,0013	1,65
	0,077			
	0,079			
	0,078			
	0,080			

Tab. 7.3 Messwerte zu Abb. 4.9

Gasdurchflussrate / ml s <sup>-1</sup>	Extinktion	Mittelwert	Standardabweichung	relative Standardabweichung / %
0,1	0,037	0,0366	0,00114	3,11
	0,038			
	0,036			
	0,035			
	0,037			
0,2	0,102	0,1004	0,00182	1,81
	0,102			
	0,098			
	0,099			
	0,101			
0,3	0,125	0,1228	0,00277	2,25
	0,124			
	0,124			
	0,118			
	0,123			
0,5	0,135	0,1380	0,00200	1,45
	0,139			
	0,139			
	0,140			
	0,137			
0,7	0,146	0,1480	0,00255	1,72
	0,150			
	0,151			
	0,145			
	0,148			
0,9	0,159	0,1592	0,00192	1,21
	0,162			
	0,160			
	0,157			
	0,158			
1,0	0,167	0,1668	0,00179	1,07
	0,165			
	0,168			
	0,169			
	0,165			
1,1	0,170	0,1714	0,00207	1,21
	0,174			
	0,169			
	0,171			
	0,173			
1,2	0,167	0,1688	0,00130	0,77
	0,170			
	0,168			
	0,170			
	0,169			

**Tab. 7.4** Messwerte zu Abb. 4.10

Zeit der Probennahme / min	Extinktion	Zeit der Probennahme / min	Extinktion	Zeit der Probennahme / min	Extinktion
5	0,116	65	0,022	125	0,014
10	0,092	70	0,022	130	0,011
15	0,075	75	0,02	135	0,013
20	0,061	80	0,018	140	0,011
25	0,050	85	0,016	145	0,010
30	0,042	90	0,014	150	0,012
35	0,036	95	0,013	155	0,013
40	0,034	100	0,014	160	0,010
45	0,032	105	0,012	165	0,011
50	0,028	110	0,012	170	0,012
55	0,026	115	0,013	175	0,013
60	0,025	120	0,014	180	0,011

**Tab. 7.5** Messwerte zu Abb. 4.11

Zeit der Probennahme / min	Extinktion	Zeit der Probennahme / min	Extinktion	Zeit der Probennahme / min	Extinktion
2	0,015	24	0,009	46	0,006
4	0,016	26	0,011	48	0,007
6	0,014	28	0,008	50	0,008
8	0,015	30	0,009	52	0,005
10	0,013	32	0,007	54	0,007
12	0,011	34	0,005	56	0,006
14	0,009	36	0,008	58	0,005
16	0,011	38	0,004	60	0,007
18	0,009	40	0,008	62	0,005
20	0,009	42	0,006	64	0,006
22	0,009	44	0,005	66	0,006

**Tab. 7.6** Messwerte zu Abb. 4.12

Zeit der Probennahme / min	Extinktion	Zeit der Probennahme / min	Extinktion	Zeit der Probennahme / min	Extinktion
2	0,027	14	0,009	26	0,007
4	0,021	16	0,009	28	0,006
6	0,018	18	0,010	30	0,007
8	0,016	20	0,008	32	0,007
10	0,011	22	0,007	34	0,006
12	0,009	24	0,006	36	0,006

**Tab. 7.7** Messwerte zu Abb. 4.13

Zeit der Probennahme / min	Extinktion	Zeit der Probennahme / min	Extinktion	Zeit der Probennahme / min	Extinktion
2	0,017	14	0,007	26	0,007
4	0,016	16	0,007	28	0,006
6	0,014	18	0,008	30	0,005
8	0,011	20	0,006	32	0,005
10	0,01	22	0,006		
12	0,009	24	0,005		

**Tab. 7.8** Messwerte zu Abb. 4.15

Nummer der Messung	Extinktion	Nummer der Messung	Extinktion	Nummer der Messung	Extinktion
1	2,725	28	0,579	55	0,260
2	2,439	29	0,553	56	0,257
3	2,194	30	0,536	57	0,254
4	2,025	31	0,522	58	0,205
5	1,877	32	0,495	59	0,245
6	1,740	33	0,485	60	0,233
7	1,655	34	0,479	61	0,229
8	1,599	35	0,455	62	0,229
9	1,532	36	0,437	63	0,216
10	1,471	37	0,426	64	0,215
11	1,432	38	0,420	65	0,212
12	1,357	39	0,406	66	0,210
13	1,306	40	0,399	67	0,210
14	1,244	41	0,391	68	0,209
15	1,133	42	0,387	69	0,205
16	1,077	43	0,371	70	0,202
17	1,012	44	0,358	71	0,200
18	0,958	45	0,340	72	0,199
19	0,902	46	0,331	73	0,198
20	0,873	47	0,327	74	0,198
21	0,821	48	0,319	75	0,197
22	0,766	49	0,306	76	0,195
23	0,700	50	0,286	77	0,194
24	0,686	51	0,285	78	0,192
25	0,651	52	0,274	79	0,191
26	0,618	53	0,268	80	0,191
27	0,586	54	0,263		

Tab. 7.9 Messwerte zu Abb. 4.21

Masse Fe / ng	Extinktion	Mittelwert	Standardabweichung	relative Standardabweichung / %
0	0,001 0,000 0,001 0,001 0,002	0,0010	0,00071	71,00
0,262	0,040 0,042 0,038 0,039 0,039	0,0396	0,00152	3,84
0,523	0,088 0,087 0,087 0,088 0,085	0,0870	0,00122	1,40
0,785	0,126 0,132 0,126 0,135 0,134	0,1306	0,00434	3,32
1,047	0,161 0,175 0,174 0,162 0,175	0,1694	0,00723	4,27
1,308	0,205 0,207 0,208 0,208 0,207	0,2070	0,00122	0,59

Tab. 7.10 Messwerte zu Abb. 4.22

Masse Fe / ng	Extinktion	Mittelwert	Standardabweichung	relative Standardabweichung / %
0	0,002	0,0032	0,00083	25,94
	0,003			
	0,004			
	0,004			
	0,003			
0,1	0,027	0,0304	0,00207	6,81
	0,030			
	0,031			
	0,032			
	0,032			
0,2	0,058	0,0576	0,00219	3,80
	0,058			
	0,054			
	0,058			
	0,060			
0,3	0,088	0,0896	0,00114	1,27
	0,090			
	0,091			
	0,089			
	0,090			
0,4	0,119	0,1196	0,00241	2,02
	0,118			
	0,121			
	0,123			
	0,117			
0,5	0,147	0,1500	0,00339	2,26
	0,146			
	0,152			
	0,151			
	0,154			

Tab. 7.11 Messwerte zu Abb. 4.23

Masse Fe / ng	Extinktion	Mittelwert	Standardabweichung	relative Standardabweichung / %
0	0,006	0,0048	0,00083	17,29
	0,004			
	0,005			
	0,005			
	0,004			
0,1	0,033	0,0326	0,00230	7,06
	0,032			
	0,029			
	0,035			
	0,034			
0,2	0,064	0,0622	0,00179	2,88
	0,061			
	0,064			
	0,062			
	0,060			
0,3	0,090	0,0908	0,00239	2,63
	0,092			
	0,093			
	0,087			
	0,092			
0,4	0,124	0,1254	0,00195	1,56
	0,128			
	0,126			
	0,123			
	0,126			
0,5	0,158	0,1552	0,00239	1,54
	0,155			
	0,152			
	0,157			
	0,154			

Tab. 7.12 Messwerte zu Abb. 4.24

Masse Fe / ng	Extinktion	Mittelwert	Standardabweichung	relative Standardabweichung / %
0	0,006	0,0054	0,00054	10,00
	0,005			
	0,005			
	0,005			
	0,006			
0,075	0,017	0,0160	0,00071	4,44
	0,015			
	0,016			
	0,016			
	0,016			
0,1	0,023	0,0222	0,00130	5,86
	0,020			
	0,023			
	0,022			
	0,023			
0,15	0,031	0,0320	0,00158	4,94
	0,030			
	0,034			
	0,032			
	0,033			
0,2	0,040	0,0408	0,00192	4,71
	0,038			
	0,043			
	0,042			
	0,041			
0,5	0,104	0,1058	0,00342	3,23
	0,101			
	0,109			
	0,109			
	0,106			

**Tab. 7.13** Messwerte zu Tab. 4.1

Zeit der Probennahme / min	Extinktion	Mittelwert	Standardabweichung	relative Standardabweichung / %
0	0,019	0,0190	0,00100	5,26
	0,018			
	0,020			
	0,020			
	0,018			
30	0,017	0,0192	0,00148	7,71
	0,020			
	0,019			
	0,021			
	0,019			
60	0,026	0,0234	0,00241	10,30
	0,025			
	0,020			
	0,024			
	0,022			
90	0,023	0,0226	0,00207	9,16
	0,021			
	0,024			
	0,020			
	0,025			
120	0,029	0,0266	0,00288	10,83
	0,025			
	0,026			
	0,030			
	0,023			

Tab. 7.14 Messwerte zu Abb. 4.25

Masse Fe / ng	Extinktion	Mittelwert	Standardabweichung	relative Standardabweichung / %
0	0,005	0,0058	0,00083	14,31
	0,007			
	0,005			
	0,006			
	0,006			
0,075	0,019	0,0192	0,00083	4,32
	0,019			
	0,020			
	0,018			
	0,020			
0,1	0,022	0,0242	0,00228	9,42
	0,026			
	0,024			
	0,022			
	0,027			
0,15	0,036	0,0368	0,00130	3,53
	0,037			
	0,039			
	0,036			
	0,036			
0,2	0,042	0,0438	0,00217	4,95
	0,047			
	0,043			
	0,042			
	0,045			
0,5	0,111	0,1160	0,00367	3,16
	0,116			
	0,116			
	0,119			
	0,119			

**Tab. 7.15** Messwerte zu Tab. 4.2

Zeit der Probennahme / min	Extinktion	Mittelwert	Standardabweichung	relative Standardabweichung / %
0	0,023	0,0258	0,00259	10,04
	0,029			
	0,028			
	0,024			
	0,025			
30	0,028	0,0266	0,00134	5,04
	0,026			
	0,028			
	0,026			
	0,025			
60	0,026	0,0282	0,00377	13,37
	0,025			
	0,030			
	0,034			
	0,026			
90	0,035	0,0312	0,00349	11,19
	0,033			
	0,028			
	0,033			
	0,027			
120	0,024	0,0238	0,00179	7,52
	0,026			
	0,021			
	0,024			
	0,024			

**Tab. 7.16** Messwerte zu Abb. 4.26

Masse Fe / ng	Extinktion	Mittelwert	Standardabweichung	relative Standardabweichung / %
0	0,008	0,0086	0,00089	10,35
	0,008			
	0,010			
	0,008			
	0,009			
0,075	0,022	0,0228	0,00084	3,68
	0,023			
	0,024			
	0,023			
	0,022			
0,1	0,028	0,0282	0,00179	6,35
	0,028			
	0,026			
	0,031			
	0,028			
0,15	0,043	0,0420	0,00071	1,69
	0,042			
	0,041			
	0,042			
	0,042			
0,2	0,052	0,0534	0,00251	4,70
	0,055			
	0,052			
	0,051			
	0,057			
0,5	0,127	0,1236	0,00313	2,53
	0,121			
	0,121			
	0,122			
	0,127			

**Tab. 7.17** Messwerte zu Tab. 4.3

Zeit der Probennahme / min	Extinktion	Mittelwert	Standardabweichung	relative Standardabweichung / %
0	0,036	0,0398	0,00356	8,94
	0,043			
	0,041			
	0,036			
	0,043			
30	0,038	0,0340	0,00381	11,21
	0,038			
	0,031			
	0,030			
	0,033			
60	0,034	0,0346	0,00261	7,54
	0,031			
	0,036			
	0,034			
	0,038			
90	0,036	0,0342	0,00319	9,33
	0,032			
	0,030			
	0,035			
	0,038			
120	0,041	0,0414	0,00055	1,33
	0,041			
	0,042			
	0,042			
	0,041			

**Tab. 7.18** Messwerte zu Abb. 4.29

Masse Fe / ng	Extinktion	Mittelwerts	Standardabweichung	relative Standardabweichung / %
0	0,004	0,0044	0,00089	20,23
	0,005			
	0,005			
	0,005			
	0,003			
0,1	0,026	0,0260	0,00254	9,77
	0,027			
	0,022			
	0,026			
	0,029			
0,2	0,053	0,0582	0,00356	6,12
	0,058			
	0,057			
	0,062			
	0,061			
0,3	0,082	0,0852	0,00303	3,56
	0,088			
	0,088			
	0,086			
	0,082			
0,4	0,111	0,1146	0,00391	3,41
	0,112			
	0,114			
	0,121			
	0,115			
0,5	0,151	0,1498	0,00130	0,87
	0,148			
	0,151			
	0,149			
	0,150			

**Tab. 7.19** Messwerte zur indirekten quantitativen Bestimmung von Eisen in Dichlorsilan

	Extinktion	Mittelwert	Standardabweichung	relative Standardabweichung / %
Absorptionslösung (1:1 mit reinst H <sub>2</sub> O verdünnt)	0,058	0,0588	0,00084	1,43
	0,059			
	0,060			
	0,058			
	0,059			

## Lebenslauf

### Claus Benninghoff

geboren am 29.09.1969 in Oberhausen  
ledig

Kammerstr. 221  
47057 Duisburg



### Promotion

seit 11/1997

Am Institut für Chemie der Universität Duisburg - Essen  
(Campus Duisburg) - Instrumentelle Analytik  
"Direkte Bestimmung von Eisenspuren in Dichlorsilan mit Hilfe der  
Graphitrohren-Atomabsorptionsspektrometrie (GF-AAS)"

Vortrag beim "Elementspektroskopie Usermeeting 1999" der Firma  
Thermo Jarrell Ash - Unicam - VG Elemental in Offenbach

Teilnahme an der Tagung "2nd Gas Analysis Symposium &  
Exhibition 2002" des niederländischen Institutes für Normen NEN  
in Maastricht

### Berufstätigkeit

01/2001 - 12/2002

Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Chemie der  
Universität Duisburg - Essen (Campus Duisburg)  
Betreuung des analytischen Fortgeschrittenen- und Grundpraktikums

11/1997 - 12/2000

Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Chemie der Universität  
Duisburg - Essen (Campus Duisburg)  
Betreuung des analytischen Fortgeschrittenen- und Grundpraktikums  
Bearbeitung des EU Projektes: "Micro Electronics Development for  
European Applications" (MEDEA) T612 "On-Site Gas and  
Chemicals"

### Hochschulausbildung

10/1989 - 10/1997

Diplom - Studiengang Chemie am Institut für Chemie der  
Universität Duisburg - Essen (Standort Duisburg)  
Schwerpunkt Instrumentelle Analytik  
Abschluss: Diplom (2,0)  
"Analyse von Kondensatorflüssigkeiten auf polychlorierte  
Biphenyle mit instrumentellen Methoden zur Entwicklung einer  
Prozessanalytik"

## **Wehrdienst**

1989 - 1990  
Flugabwehrraketengeschwader 37, Cuxhaven  
ABC/Se Grundausbildung  
Vertrauensmann der Mannschaftsdienstgrade

## **Schulausbildung**

1979 - 1989  
August-Seeling-Gymnasium Duisburg  
Abschluss: Abitur (2,8)

1975 - 1979  
Städtische Gemeinschaftsgrundschule Duisburg Mozartstrasse

## **Sonstige Kenntnisse und Qualifikationen**

30.06.2000  
Erfolgreiche Ablegung der Sachkundeprüfung nach § 5 der  
Chemikalien - Verbotsverordnung vom 14.Oktober 1993  
(BGBl. I S. 1720)

10/1997 - 09/1998  
Teilnahme an dem zweisemestrigen Seminar  
"Industrielles Projektmanagement in der chemischen Industrie mit  
praktischen Übungen"  
bei Herrn Dr. Wolf-D. Griebler, Sachtleben Chemie GmbH

## **Veröffentlichung**

*Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **15**, 277 (2000)

*CLB Chemie in Labor und Biotechnik* **51** (6), 217 (2000)

## **Mitgliedschaft**

Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCH)

Verband angestellter Akademiker und leitender Angestellter  
der chemischen Industrie e.V. (VAA)