Entwicklung, Anwendungen und Grenzen atomspektrometrischer Verfahren zur Spurenelementbestimmung in reaktiven Prozessgasen

Vom Fachbereich Chemie

der

Universität Duisburg – Essen

Campus Duisburg

zur Erlangung der Lehrbefähigung im

Lehrgebiet Analytische Chemie

genehmigte Habilitationsschrift

von

Dr. rer. nat. Ursula Telgheder

aus

Mülheim/Ruhr

Genehmigt am: 01. Februar 2005

Vorwort

Der Name „Gas“ wurde von dem belgischen Chemiker *Jan Baptist van Helmont* im 17. Jahrhundert geprägt: chaos (χάος) = Durcheinander, Unordnung. Zu Beginn der Forschungstätigkeiten war es genau dieser Eindruck, der bezüglich analytischer Verfahren zur Untersuchung von reaktiven Gasen vorherrschte. Die vorliegende Arbeit soll mit dazu beitragen diesen Anschein zu widerrufen und einen Einblick in die Problematik der reaktiven Prozessgasanalyse anhand ausgewählter Beispiele geben. Im Vordergrund steht dabei die Entwicklung atomspektrometrischer Analysenverfahren zur direkten Elementspurenbestimmung ohne Probenvorbereitung im Hinblick auf den Einsatz in der Halbleiterindustrie. Möglichkeiten und Grenzen der jeweiligen Verfahren werden aufgezeigt.

Die Reinheit reaktiver Gase leistet in der Halbleiterfertigung einen wesentlichen Beitrag zur Qualität der produzierten Bauelemente. Die Kontamination durch kritische Schwermetalle und Dotierelemente stellt nach heutigem Kenntnisstand eine entscheidende Hürde für die weitere Verbesserung der elektrischen Eigenschaften höchstintegrierter Bauelemente dar. Trotz dieser Erkenntnis gehört die Bestimmung von Elementgehalten in der Matrix „Reaktives Prozess Gas“ zu den wenig erforschten Gebieten der Spurenanalytik.

Diese in den Jahren 1995 bis 2002 durchgeführten Arbeiten wurden im Rahmen der Forschungsförderung des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) in Zusammenarbeit mit der Firma Messer GmbH, Duisburg durch zwei Projekte gefördert: Das Programm „*Ultra clean technology in gases and gaseous chemicals*“, ein Teil des Projektes *JESSI* (**J**oint **E**uropean **S**ubmicron **Si**licon), befasste sich mit der Entwicklung verbesserter Prozessgastechnologie für anspruchsvolle Halbleiterfertigung. Das Projekt umfasste die Entwicklung von Versorgungssystemen für hochreine Gase, die Gasanalyse sowie die Anwendung von Gasen in „critical gasoriented processes“. Aufgrund der erfolgreichen Zusammenarbeit der *JESSI*-Partner und dem dringenden Bedarf weiterer Forschungen zu den einzelnen Prozessschritten in der Halbleiterfertigung bedingt durch die Einführung der 0,25 – 0,18 µm-Technologie, wurde das gesamte Programm von 1997 bis 2001 unter dem Namen *MEDEA* (**M**icro-**E**lectronics **D**evelopment for **E**uropean

Applications; Programm: „*On site gases and chemicals*“) fortgeführt. Die vorgestellten Ergebnisse wurden sowohl im Rahmen dieser beiden Projekte als auch in Kooperation mit Herrn Dr. Vladimir Khvostikov, Institute of Microelectronics, Chernogolovka, Moscow, erarbeitet.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Alfred Golloch, der mir die Möglichkeit geboten hat diese Arbeit anzufertigen und der mich während der gesamten Zeit fachlich und menschlich unterstützt hat. Ferner bedanke ich mich besonders bei Frau Dipl. Ing. Erika Pulvermacher, Firma Messer GmbH, die eine unschätzbare Hilfe im Umgang mit der schwierigen Matrix „reaktives Gas“ war, in unzähligen Diskussionen wertvolle Anregungen gegeben und zu einem großen Teil der Forschungsergebnisse beigetragen hat.

Ganz herzlich bedanke ich mich bei meiner Freundin und Kollegin Frau PD Dr. Evelin Denkhaus, die mir im letzten Jahr den Rücken frei gehalten und die gemeinsamen Arbeiten im Bereich der Lehre allein übernommen hat. Ihre fachliche und soziale Kompetenz sind in Diskussionen unverzichtbar.

Mein besonderer Dank gilt Herrn PD Dr. Heinz-Martin Kuss für seine ständige Diskussionsbereitschaft und vielfältigen Anregungen, die sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Auch möchte ich allen Mitarbeitern danken, die im Bearbeitungszeitraum mit an den Forschungsvorhaben gearbeitet haben. Insbesondere danke ich Herrn Dipl.-Chem. Claus Benninghoff für die Hilfestellung bei zahlreichen computertechnischen Fragen.

Nicht zuletzt danke ich meinen Eltern, die mich in meiner Familie in vielen Funktionen geduldig vertreten haben.

Duisburg, im Februar 2004

Ursula Telgheder

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung 1

1.1 Entwicklungstrends in der Prozessgasanalytik 1

1.2 Besondere Merkmale der Prozessgasanalyse 3

1.3 Die Verwendung von reaktiven Prozessgasen in der Halbleiterfertigung 5

2 Strategien zur Entwicklung von Analysenverfahren zur Bestimmung von Elementkontaminationen in Prozessgasen 10

3 Spezielle Anforderungen bei der Probennahme von reaktiven Prozessgasen 14

4 Analysenverfahren zur direkten Bestimmung von Elementspurengehalten in reaktiven Prozessgasen 23

4.1 Einsatz der Graphitrohratomabsorptionsspektrometrie (GFAAS) für die Analyse von Chlorwasserstoff 26

4.1.1 Sondenatomisierung 27

4.1.2 Einfluss der Graphitrohrform auf das Atomisierungssignal von Eisen 29

4.1.3 Kalibrierverfahren und Elementgehalte in Chlorwasserstoff 33

4.1.4 Abhängigkeit der elementspezifischen Extinktion von der Zeit der Probennahme 37

4.2 Anwendung der GFAAS auf die direkte Analyse von Chlor, Bortrichlorid und Dichlorsilan 38

4.2.1 Direkte Analyse von Chlor und Bortrichlorid 38

4.2.1.1 Kalibrierung und Elementgehalte 41

4.2.1.2 Abhängigkeit der elementspezifischen Extinktion von der Zeit der Probennnahme 42

4.2.2 Direkte Analyse von Dichlorsilan 45

4.2.2.1 Interferenzen 47

4.2.2.2 Kalibrierung und Elementgehalte 49

4.2.2.3 Abhängigkeit der eisenspezifischen Extinktion von der Zeit der Probennahme 50

4.3 Einsatz der Mikrowellen-induzierten Plasma-Atomemissionsspektrometrie (MIP-AES) für die Analyse von Chlorwasserstoff 51

4.3.1 Entwicklung des MIP-AES-Systems 57

4.3.2 Charakterisierung des MIP-AES-Systems 64

4.3.3 Auswahl der geeigneten Spektrallinie zur Bestimmung von Eisen in Chlorwasserstoff und Optimierung des Chlorwasserstoff-Volumenstromes 67

4.3.4 Bestimmung des Eisengehaltes in Chlorwasserstoff 73

4.4 Einsatz der nichtdispersiven Atomfluoreszenzspektrometrie (NAFS) zur Analyse von Chlorwasserstoff 76

4.4.1 Entwicklung des NAFS-Systems 76

4.4.2 Einfluss der Matrix Chlorwasserstoff auf die Bestimmung von Eisen 79

4.5 Einsatz der Induktiv gekoppelten Plasma-Atomemissionsspektrometrie (ICP-AES) zur Analyse von reaktiven Prozessgasen 81

4.5.1 Bestimmung von Arsen und Phosphor in Chlorwasserstoff 82

4.5.1.1 Experimentelle Parameter 84

4.5.1.2 Abhängigkeit der Arsen- und Phosphoremission von der Öffnungszeit des Hauptventils 84

4.5.1.3 Kalibrierung und Elementgehalte 86

4.5.2 Bestimmung von Silizium in Chlorwasserstoff 88

4.5.2.1 Kalibrierung und Siliziumgehalt 89

4.5.3 Einfluss der Chlorwasserstoffmatrix auf das Induktiv gekoppelte Plasma 90

4.5.4 Anwendung der ICP-AES auf die Analyse von Dichlorsilan 92

4.5.4.1 Experimentelle Parameter 92

4.5.4.2 Kalibrierung 94

4.5.4.3 Langzeitmessungen 95

5 Verfahren zur indirekten Bestimmung von Elementspuren in reaktiven Prozessgasen 98

5.1 Bestimmung von Calcium in Chlorwasserstoff 100

5.2 Bestimmung von Alkalimetallen in Chlorwasserstoff 102

5.3 Bestimmung von Elementverunreinigungen in Dichlorsilan 103

5.3.1 Absorption von Dichlorsilan (DCS) in Fluorwasserstofflösung 103

5.3.2 Analyse der Absorptionslösungen mit der ICP-Massenspektrometrie (ICP-MS) 106

6 Anwendung des im Labor entwickelten direkten Analysenverfahrens (GFAAS) im Halbleiterproduktionsprozess 109

6.1 Experimenteller Aufbau 109

6.2 Bestimmung von Eisen und Nickel in Chlorwasserstoff 110

7 Schlussfolgerung 114
8 Zusammenfassung 116
9 Literaturverzeichnis 119
10 Verwendete Geräte 127

1 Einleitung

1.1 Entwicklungstrends in der Prozessgasanalytik

Die Gasanalyse in ihrer Vielfalt umfasst ein breites und differenziertes Anwendungsfeld. Einerseits werden Analysen von umweltrelevanten Gasen, Abgasen und auch Luftproben schon seit langem routinemäßig durchgeführt [1, 2]. Andererseits ist das Interesse in den letzten Jahren an der Überprüfung des Inhalts und der Reinheit von kommerziell angebotenen Gasen gewachsen, da ihr Einsatz auf den unterschiedlichsten Gebieten wie Medizin-, Schweiß-, Umwelt-, Automobil-, und Halbleitertechnik immer mehr an Bedeutung gewonnen hat. So steht und fällt die Wirtschaftlichkeit von Fertigungsprozessen für komplexe Mikrostrukturen (Chips, Lichtleitfasern, mikromechanische Bauelemente, Hochleistungskeramiken) mit der Ausbeute. Wurde Anfang der 90iger Jahre noch ein 70 %iger Ausschuss bei der Mikrochipfertigung als Erfolg gewertet, so konnte in den letzten Jahren dieser Ausschuss durch Optimierung der Fertigungsprozesse und dem Einsatz hoch reiner Ausgangsstoffe auf immer noch hohe 40 % verringert werden [3, 4]. In gleichem Maße stiegen zwangsläufig auch die Anforderungen an die qualitätssichernde Analytik dieser Prozesschemikalien wie auch an die prozessbegleitende Analytik in der Produktionslinie des Halbleiterherstellers. In der modernen Halbleiter- und Lichtleiter-Technologie konnten Gasphasenprozesse konkurrierende nasschemische Prozesse verdrängen. 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 von Oberflächen leichter wieder entfernen lassen. Daher ist in den letzten Jahren eine Ausweitung ihres Einsatzes besonders bei der Produktion von Halbleitern auf der Basis von Silizium mit feinsten Strukturen zu beobachten [5]. Die bei den Herstellungsprozessen eingesetzten Gase zeichnen sich durch die unterschiedlichsten physikalisch-chemischen Eigenschaften aus. Die Bandbreite erstreckt sich von Inertgasen wie Helium, Argon, Stickstoff über korrosive Gase wie Fluorwasserstoff, Bromwasserstoff, Chlorwasserstoff bis zu hochgiftigen Gasen wie Arsin, Phosphin und extrem reaktiven und entflammbaren Gasen wie Silan und Dichlorsilan.

Nicht nur die unterschiedlichen physikalisch-chemischen Eigenschaften der Gase erfordern individuelle Strategien zur Analyse dieser besonderen Matrices, sondern auch die

Bestimmung der Verunreinigungen erfordern erhebliche Anstrengungen von Seiten der Analytik:

- Welche Elemente bzw. Verbindungen sind als Verunreinigung von Interesse, abhängig vom Einsatzzweck des Prozessgases?
- Wie liegen diese Verunreinigungen vor: als feste oder flüssige Partikel oder gasförmige Elemente bzw. Verbindungen?

Die Gründe und Ursachen der analytischen Probleme, die bisher nicht gelöst sind, liegen in den immer kleineren, von der verarbeitenden Industrie geforderten Nachweisgrenzen. Sie bewegen sich unter die 10 ng g^{-1} Grenze für ein Element. Wegen der gegenüber Flüssigkeiten geringen Dichte von Gasen ist die absolute Masse der verunreinigenden Analyten um mehrere Größenordnungen kleiner als bei flüssigen oder festen Materialien. 1989 startete die europäische Halbleiter-Initiative „*JESSI*“ (**J**oint **E**uropean **S**ubmicron **S**ilicon). Mit diesem aufwendigen Vorhaben wollte Europa den Rückstand in der Mikroelektronik gegenüber Japan wettmachen. Vor allem sollte es dazu dienen die Fertigung von 64-Megabit-Speicherchips bis 1996 zu realisieren. Doch schon bald hat sich die Initiative in eine andere Richtung entwickelt. Von den vier Tätigkeitsfeldern des Europaprojektes rückten die Anwendungen an die Spitze der Bedeutung, gefolgt von den Fertigungsgeräten und –materialien, der Technologie-Entwicklung sowie der Grundlagenforschung. Das Programm „*Ultra clean technology in gases and gaseous chemicals*“, eins von über 50 Einzelprojekten, befasste sich mit der Entwicklung verbesserter Prozessgastechnologie für anspruchsvolle Halbleiterfertigung. Das Projekt umfasste die Entwicklung von Versorgungssystemen für hochreine Gase, die Gasanalyse sowie die Anwendung von Gasen in „*critical gasoriented processes*“. Aufgrund der erfolgreichen Zusammenarbeit der *JESSI*-Partner und dem dringenden Bedarf weiterer Forschungen zu den einzelnen Prozessschritten in der Halbleiterfertigung bedingt durch die Einführung der 0,25 – 0,18 µm-Technologie, wurde das gesamte Programm von 1997 bis 2001 unter dem Namen *MEDEA* (**M**icro-**E**lectronics **D**evelopment for **E**uropean **A**pplications) fortgeführt.

Alle hier vorgestellten Ergebnisse wurden im Rahmen der beiden Programme **JESSI**: und **MEDEA** erarbeitet.

1.2 Besondere Merkmale der Prozessgasanalyse

Die Reinheit eines Gases wird nicht nur durch Verunreinigungen im Gas selbst, sondern auch durch die Komponenten im Gasverteilungssystem (wie z.B. Druckgasbehälter, Druckminderer, Gasleitungen, Filter, Nachreiniger, Verbindungsstücke, etc.) bestimmt. Zum Zeitpunkt des Einbringens in den Prozess hängt die Qualität des Gases von einer Vielzahl von Faktoren ab, die nicht vom End-Verbraucher kontrolliert werden können. Dazu gehört die Gas-Reinheit selbst, die Art und Weise der Vorbereitung der Druckgasbehälter vor der Befüllung sowie die Lagerungszeit und –temperatur. Reaktionen zwischen Gas und Druckgasbehälterwand können signifikante Veränderungen bzw. Verunreinigungen im Gas über einen längeren Zeitraum bewirken. Dabei sind je nach Prozessschritt und Anwendung der Prozessgase verschiedene Kontaminationsarten von größter Bedeutung. Generell lassen sich die interessierenden Verunreinigungen in drei Gruppen aufteilen:

I) Kritische Schwermetalle, wie Fe, Ni, Cu

Die Bestimmung des Schwermetallgehaltes in reaktiven Prozessgasen ist wegen des hohen Korrosionspotentials und des vielfältigen Einsatzes in der Halbleiterproduktion von besonderer Bedeutung. Das Element Eisen gilt hier als Indikationselement für auftretende Korrosion und damit auch für andere, aus Gasbehältern, Ventilen und Leitungen stammenden Metallverunreinigungen. Es ist extrem schwierig eine Kontamination in der gesamten Produktionslinie vollständig zu vermeiden [6]. Übergangsmetalle im Allgemeinen und Eisen im Besonderen sind für die Halbleiterfertigung auf Siliziumbasis aus folgenden Gründen nachteilig:

i) Sowohl Übergangsmetalle als auch deren Verbindungen bewirken einen großen Abstand zwischen Valenz- und Leitungsband, was zu einer verminderten Lebensdauer des Trägers führt.
ii) Die Niederschläge der Metalle auf den Si/SiO_2-Grenzflächen vermindern die Ausbeute an einsatzfähigen MOS (**M**etall, **O**xid, **S**emiconductor) -Bauteilen.
iii) Große Diffusionskoeffizienten bei hohen Prozesstemperaturen können zur schnellen Kontamination großer Bereiche des Wafers führen.
iv) Das relativ hohe Diffusionsvermögen der meisten Übergangsmetalle auch bei niedrigen Temperaturen bewirkt Reaktionen, die zu Defekten führen.

II) Dotierelemente wie Arsen, Bor, Phosphor

Die Bindungsverhältnisse von Atomen in Kristallgittern werden durch Fremdatome wie z.B. Arsen, Bor, Phosphor auf Gitterplätzen oder auf Zwischengitterplätzen verändert. An diesen Stellen sind entweder Elektronen vorhanden, die schwächer gebunden sind als die Valenzelektronen des ungestörten Gitters, oder dass Elektronen fehlen, d. h. Löcher vorhanden sind, die unter geringem Energieaufwand aus benachbarten Valenzbindungen aufgefüllt werden können. Im Bändermodell entspricht einer elektronenabgebenden (Donator) bzw. einer elektronenaufnehmenden (Akzeptor) Störstelle ein lokalisiertes, diskretes Niveau innerhalb der verbotenen Zone [7].

Die Leitfähigkeit von Silizium-Einkristallen ist durch den Gehalt an Störstellen gegeben. Zur Einstellung vorgegebener Leitfähigkeiten werden Elemente in definierter Menge zugegeben, die bei Normaltemperatur bereits ionisiert sind und als Donatoren bzw. Akzeptoren für Elektronen fungieren. In halbleitenden Kristallen der vierwertigen Elemente Silizium und Germanium wirken fünfwertige Elemente (P, As, Sb) als Donatoren und dreiwertige Elemente (Bor, Aluminium, Gallium) als Akzeptoren. Um diese gezielte Dotierung nicht zu beeinflussen müssen die Konzentrationen dieser Elemente in den Ausgangsverbindungen möglichst niedrig sein.

III) Feuchtigkeit

Auch die Anwesenheit von Feuchtigkeitsspuren in Prozessgasen führt zu erheblichen Problemen bei der Halbleiterherstellung [8, 9, 10]. So tragen schon kleinste Wassermengen in Silanen oder Halogensilanen zur Bildung von festen SiO_x-Partikeln bei, die sich im weiteren Prozessverlauf auf der Oberfläche der Halbleiterscheiben abscheiden bzw. zu Verstopfungen an den verschiedensten Stellen im Gaszuleitungssystem führen. Die Anwesenheit von Feuchtigkeitsspuren in halogenhaltigen Prozessgasen wie Chlorwasserstoff, Fluorwasserstoff und Bromwasserstoff beschleunigt die Bildung von H^+, F^-, Cl^- und Br^--Ionen und somit die Korrosion der Metall-Oberflächen, das wiederum zu weiteren Partikel- und Metallkontaminationen führt. In Abwesenheit von Wasser würden diese Verbindungen bei Raumtemperatur nicht dissoziieren, da die Bindungsenergien (HF: 5.8 eV; HCl: 4.4 eV; HBr: 3.8 eV) im Vergleich zur thermischen Energie bei Raumtemperatur (0.026 eV) zu hoch sind. Zur Bestimmung geringer Wassermengen in reaktiven Prozessgasen sind

erste Ansätze in der Literatur beschrieben. Einsatz finden hier sowohl die ***F**ourier-**T**rans-form-**I**nfrar**o**t* (FT-IR) - Spektroskopie [9] bzw. die *Dioden-Laser Multi-Pass Absorption* Spektroskopie [11, 12] und die ***A**tmospheric **P**ressure **I**onisation **M**ass **S**pectrometry* (APIMS) [10].

Die Bestimmung von Feuchtigkeitsspuren in Prozessgasen ist nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Vielmehr steht hier die Entwicklung von neuen Analysenverfahren zur Elementbestimmung im Vordergrund.

1.3 Die Verwendung von reaktiven Prozessgasen in der Halbleiterfertigung

Chlorwasserstoff wird in der Mikrochipfertigung zu verschiedenen Zwecken eingesetzt. Dabei spielt die Reaktion von Chlorwasserstoff mit Silizium eine bedeutende Rolle. In der Herstellung von Trichlorsilan, einer wichtigen Komponente in der Mikrochipfertigung, wird Chlorwasserstoff als Edukt eingesetzt.

$$3\ Si + 6\ HCl \longrightarrow SiHCl_3 + SiH_2Cl_2 + SiH_3Cl \qquad \text{(Gl.1)}$$

In Destillationsanlagen wird Trichlorsilan von begleitenden Verunreinigungen befreit. Aus dem destillativ hochgereinigten Trichlorsilan wird durch thermische Zersetzung bei 1400 K unter Zugabe von Wasserstoff polykristallines Reinst-Silizium erzeugt. Die beiden Gase werden in einem Abscheidungs-Reaktor an Reinst-Silizium-Dünnstäben, die durch direkten Stromdurchgang auf 1400 K erhitzt werden, umgesetzt. Das Silizium scheidet sich in Gegenwart von Wasserstoff polykristallin auf den Dünnstäben ab, die durch immer dicker werden. Die Summe aller Verunreinigungen in dem so hergestellten Silizium ist kleiner als 1 $\mu g\ kg^{-1}$.

Für den Einsatz in der Mikroelektronik wird monokristallines hoch reines Silizium benötigt. Dazu schmilzt man das polykristalline Silizium und lässt es als nahezu idealen Einkristall wieder erstarren. Hierbei kommen zwei Verfahren zur Anwendung: Das Ziehen eines Einkristalls aus dem Schmelztiegel (Tiegelziehen nach *Czochralski*) oder das Ziehen eines Einkristalls durch Zonenschmelzen. 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. Zur Ver-

wendung in der Halbleiterindustrie wird der Einkristall nach dem Abkühlen in Scheiben geschnitten, unter Reinraumbedingungen oberflächenbehandelt und als sogenannter *Wafer* weiterverarbeitet.

Der Trend zur Herstellung immer leistungsfähigerer Schaltungen führt dazu, dass nasschemische Produktionsprozesse beispielsweise im Ätzprozess bei fotolithographischen Verfahren von Gasphasenprozessen abgelöst werden. Man erreicht dadurch neben einer Vereinfachung des Produktionsprozesses eine geringere Kontaminationsgefahr durch Verunreinigungen. Die wichtigsten reaktiven Prozessgase lassen sich nach ihren Anwendungen in fünf Gruppen einteilen.

Tab. 1-1 Klassifizierung von Reaktivgasen nach ihren Anwendungsgebieten in der Mikrochip-Produktion auf Siliziumbasis [13-19]

Anwendung	Prozessgas
Epitaxie	SiH_4, SiH_2Cl_2, $SiHCl_3$, $SiCl_4$, Si_2H_6
Ätzprozesse	Cl_2, BCl_3, HCl, ClF_3, CF_4, NF_3, CHF_3, CF_3Cl
Dotierung	AsH_3, PH_3, B_2H_6
Siliziumoxidation, Nitridabscheidung	O_2, HCl, C_2HCl_3, $C_2H_3Cl_3$, CCl_4, NH_3, N_2O
Silizidabscheidung	WF_6

Der Anspruch an die Reinheit der verwendeten Prozessgase steigt mit zunehmender Verfeinerung der Mikrostrukturen. Insbesondere partikuläre Schwermetallverunreinigungen, die auf die feinen Leitstrukturen hochintegrierter Schaltkreise gelangen, gefährden die einwandfreie Funktion der Halbleiterbausteine (Abb. 1-1). Einzelne Partikel können Leiterbahnen, die eigentlich voneinander isoliert sind, elektrisch verbinden und Kurzschlüsse verursachen. Tolerierbare Elementkonzentrationen in den eingesetzten Prozessgasen liegen zur Zeit im Ultraspurenbereich, d.h. in Massenanteilen kleiner 10 µg kg^{-1}.

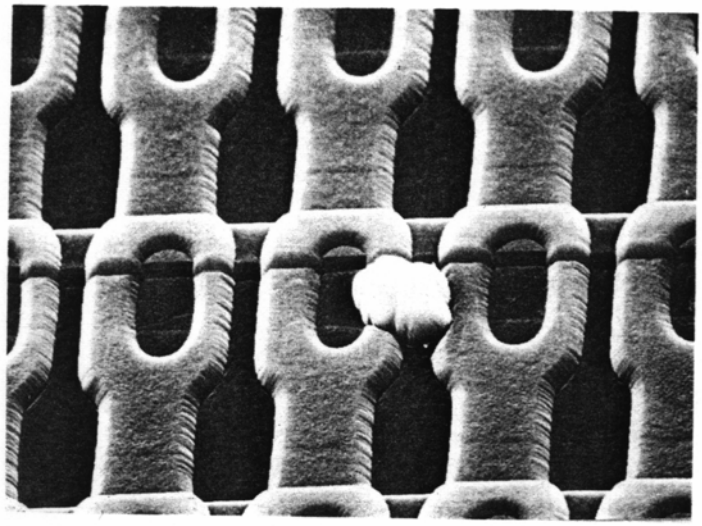

Abb. 1-1 Fremdpartikel auf den Leiterstrukturen eines Mikrochips [20]

Bei der Chlorwasserstoff-Oxidationstechnik werden HCl/O_2-Mischungen zur Herstellung von SiO_2-Schichten in fotolithographischen Prozessen eingesetzt. Die Chlorwasserstoffkonzentration beeinflusst bei dieser Oxidation die Qualität und Wachstumsgeschwindigkeit der als Isolierung dienenden Oxidschichten [17]. Unerwünschte Oxidschichten auf Halbleiterelementen können mit Chlorwasserstoff bei einer Temperatur von 600 °C entfernt werden [21]. In Gasphasenabscheidungsprozessen eingesetzte Reaktoren werden zur Reinigung mit Chlorwasserstoffgas behandelt. Abgeschiedene Metalle werden in leichtflüchtige Chloride umgesetzt und ausgetrieben.

Bortrichlorid ist für den „*Chemical Vapour Deposition* (CVD)-Prozess“ zur Abscheidung von Bor, Bornitrid und Borcarbid sowie von Metallboriden aus der Gasphase auf Eisen und anderen Übergangsmetallen das wichtigste Ausgangsmaterial. Der CVD-Prozess

läuft in einem Niederdruckplasma ab, welches thermisch oder durch einen elektrischen Bogen erzeugt wird. Es entstehen hierbei dünne, einkristalline Schichten. Sowohl reines Bortrichlorid als auch Mischungen mit Chlor werden beim Ätzen von Metallen, vor allem von Aluminium, welches beim Metallisierungsprozess in der Halbleiterherstellung Verwendung findet, eingesetzt [17].

Chlor wird in der Halbleiterindustrie hauptsächlich zur Herstellung von VLSI-Chips (**V**ery **L**arge **S**cale **I**ntegration) verwendet. Beim Abtragungsätzen von Silizium erlaubt Chlor ein selektives Ätzen der Siliziumschicht, während Siliziumdioxidschichten nicht angegriffen werden. Durch dieses Verfahren können Oxidhäute auf leichte Weise isoliert werden [22]. Verglichen mit nasschemischen Verfahren ist die Abtragungsgeschwindigkeit beim Ätzen mit Gas deutlich höher.

Dichlorsilan wird in der Halbleitertechnologie bei der Gasphasen-Epitaxie eingesetzt. Das Prozessgas wird in einem Reaktor (Abb. 1-2) bei 1050°C über die Wafer geleitet, wo sich hochreine einkristalline Siliziumschichten (0.5 – 20 µm) [16] auf der Substratoberfläche abscheiden.

$$SiH_2Cl_{2(g)} \leftrightarrows Si_{(f)} + 2HCl_{(g)} \qquad \text{(Gl.2)}$$

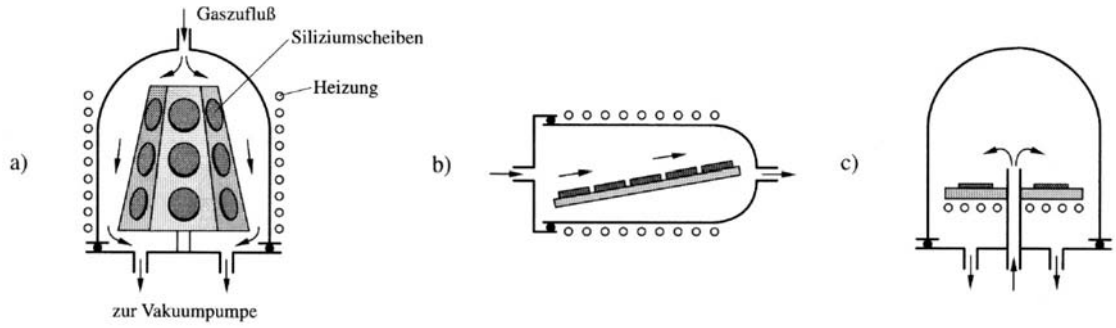

Abb. 1-2 Reaktoren für die Gasphasen-Epitaxie [13, 16]
a) Zylindrischer Reaktor (Barrel-Reaktor); b) Horizontalreaktor; c) Plattenreaktor (Pancake-Reaktor)

Häufig wird vor dem Abscheiden des Siliziums die Waferoberfläche durch Zuführung hoher Chlorwasserstoffgaskonzentrationen gereinigt, da in diesem Fall die Reaktion von rechts nach links verläuft, d.h. es wird eine dünne (0.5 – 1 µm) Siliziumschicht von dem Wafer abgetragen [15]. 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.

2 Strategien zur Entwicklung von Analysenverfahren zur Bestimmung von Elementkontaminationen in Prozessgasen

Das Konzept zur effizienten Analyse von Prozessgasen orientiert sich an folgenden fünf Schwerpunkten:

I) Sollte die flüssige oder die Gasphase untersucht werden?

Die Aufbewahrung der unter Druck verflüssigten Prozessgase in Druckgasbehältern bedingt, dass eine flüssige und eine Gasphase nebeneinander vorliegen. Es ist zu entscheiden, ob beide Phasen analysiert werden müssen oder ob die Untersuchung der Gasphase ausreicht, da diese im Produktionsprozess genutzt wird. Ihre Qualität hängt sowohl von der Verdampfungsgeschwindigkeit als auch von der Art und Menge der Kontamination in der flüssigen Phase ab. Abhängig von der Lagerungszeit können flüchtige Verbindungen aus der Flüssigphase in die Gasphase überführt und dort angereichert werden. So sollten sich Metallverunreinigungen hauptsächlich in der flüssigen Phase konzentrieren und flüchtige Verbindungen wie z.B. die Halogenide von Arsen, Bor etc. in der Gasphase sammeln. Das kann dazu führen, dass nach Wechsel eines Druckgasbehälters im laufenden Produktionsprozess die zuerst hergestellten Wafer mit diesen Elementen höher kontaminiert sind, als später produzierte. Insgesamt führen diese dynamischen Prozesse und auch Reaktionen des Gases mit der Behälterwand während der Lagerung zu erheblichen Schwierigkeiten bezüglich der Homogenität und Repräsentanz der Probennahme.

II) In welcher Form liegen die Elementverunreinigungen vor?

Viele Methoden der Schwermetallanalytik in Gasen beschränken sich hauptsächlich auf das Ausfiltern von partikelgebundenen Metallspuren durch Mikrofilter mit anschließender Analyse der so abgeschiedenen Partikel [20]. Metallische Verunreinigungen in Gasen bestehen aber nicht nur aus Partikeln. In der Aerosolforschung wird ein Aerosol als ein Fest- (oder Flüssig-) Gas-Aerosol definiert, wenn die Partikelgröße ≤ 10 µm ist. So gelingt es mit Mikrofiltern einer Porenweite von 0.2 µm z. B. nicht, Eisen-Kontaminationen aus Chlorwasserstoffgas vollständig zu entfernen [5, 23]. Der

Hauptteil der Kontaminationen passiert das Filter ungehindert und kann so den empfindlichen Halbleiter-Produktionsprozess stören. Eine Analyse metallischer Verunreinigungen in Gasen muss daher auch Aerosole und gasförmige Verunreinigungen berücksichtigen [1]. Hierzu werden in der Regel „Impinger-Verfahren“ eingesetzt, bei denen das Probengas in eine Absorptionslösung geleitet wird, die wiederum mit den herkömmlichen Analysenmethoden untersucht werden kann. Die Frage stellt sich aber auch bei dem Impinger-Verfahren: Ist die Absorption des Gases bzw. die Extraktion der Elementverunreinigung mit dem Extraktionsmittel vollständig? Im Falle des Modellsystems Chlorwasserstoff/Wasser zeigten die besonders relevanten Eisenkontaminationen ein unstetes Extraktionsverhalten [5]. Ist die wässrige Phase einmal mit Chlorwasserstoff gesättigt (ca. 37 Gew.% bei Raumtemperatur), so nimmt sie keine weiteren Eisenionen mehr auf.

Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten mag die Reaktion der als $FeCl_3/FeCl_2$ vorliegenden Verunreinigungen mit wässrigem Chlorwasserstoff gemäß [24]

$$FeCl_3 + 3\,HCl + [H_2O] \longrightarrow H_3FeCl_6 + [H_2O] \qquad \text{(Gl.3)}$$

sein. Das so entstehende H_3FeCl_6 ist extrem flüchtig und kann damit leicht aus der Lösung ausgetrieben werden. Das Gleichgewicht wird in verdünnter Chlorwasserstofflösung nach links verschoben, da H_3FeCl_6 lipophile Eigenschaften aufweist und einen höheren Dampfdruck besitzt als das Edukt $FeCl_3$. Wenn also mit $FeCl_3$ kontaminiertes Chlorwasserstoffgas in eine konzentrierte Chlorwasserstofflösung eingeleitet wird, sollte die Lösung nicht weiter mit Eisen angereichert werden, da es als H_3FeCl_6 ausgetrieben wird.

III) Wie kann eine zusätzliche Kontamination des Probengases während der Probennahme verhindert werden?

Gerade die Bestimmung von Metallverunreinigungen in reaktiven Prozessgasen gestaltet sich schwierig, da gewöhnlich die Komponenten im Gasversorgungssystem wie z. B. Druckgasbehälterventil, Druckminderer und Verbindungsstücke aus Stählen bestehen und große geometrische Oberflächen aufweisen. Bei korrosiven Gasen wie Chlorwasserstoff ist hier ein zusätzlicher Metallaustrag von Eisen, Chrom, Nickel und Mangan vorprogrammiert. In der weiteren Zuführung zum Analysengerät ist der Probengasstrom genau zu regulieren. Sollen Kontaminationen vermieden werden, so empfehlen sich Leitungen und Durchflussmesser aus nichtmetallischen Werkstoffen wie Quarz und Polyfluorkunststoffe. Möglichst wenige bewegliche Metallteile im Probennahmesystem führen zu niedrigen Schwermetallgehalten.

IV) Ist eine direkte oder eine indirekte Analyse sinnvoller?

Aufgrund der oben erwähnten Überlegungen werden bei indirekten Verfahren wie der Extraktion mit wässrigen Lösungen oder der Kombination Filtration/Extraktion nicht alle Verunreinigungen erfasst, vor allem, wenn keine vollständige Hydrolyse stattfindet [25]. Zudem ist die Probenaufkonzentrierung und damit auch die Nachweisgrenze eines Analysenverfahrens durch das Lösungsvermögen des Gases in der Absorptionsflüssigkeit bestimmt [5].

Unter Berücksichtigung dieser Einschränkungen können mit indirekten Analysenverfahren Matrices abgetrennt und Analyten angereichert werden, was zu einer Verbesserung der Nachweisgrenzen führt.

Die direkte Analyse hochreiner reaktiver Gase ist wegen des Problems durchführbar, da neben dem Problem der Materialbeständigkeit gegenüber der aggressiven Matrix und auch der Empfindlichkeit der kommerziell erhältlichen Analysengeräte oftmals nicht ausreichend.

Die direkte Bestimmung der Elemente in den reaktiven Gasen ohne weitere Probenvorbereitungsschritte hat den Vorteil, dass die Qualität des zu untersuchenden Ga-

ses zu (fast) jedem Zeitpunkt überprüft werden kann. Eventuelle Schwankungen lassen sich registrieren, und der nachfolgende Prozess kann dadurch optimiert werden. Auch sollten bei direkten Verfahren alle vorliegenden Formen der Elementverunreinigungen ohne Verluste bestimmt werden können. Ein direktes Analysenverfahren könnte zur Überprüfung der Kontaminationen in der Produktionsfolge der Halbleiterfertigung vor Ort eingesetzt werden. Zusätzliche Kontaminationsquellen durch die verschiedenen Reagenzien und Lösungsmittel, die für eine Probenvorbereitung nötig sind, entfallen ebenfalls. Viele Argumente sprechen daher für die direkte Bestimmung der Elementverunreinigungen in reaktiven Prozessgasen.

V) Wie erfolgt die Kalibrierung?

Voraussetzung für eine Kalibrierung ist, dass die Matrices der zu untersuchenden Proben und der Referenzproben so ähnlich wie möglich sind. Zertifizierte Referenzproben für reaktive Gase sind nicht erhältlich. Für die Kalibrierung eines Verfahrens zur Untersuchung von Gasen würde zunächst eine gasförmige Referenzprobe als sinnvoll erscheinen. Die zu bestimmende Komponente sollte dann in Form einer Verbindung vorliegen, die in der Probe erwartet wird.

Die konzeptionellen Überlegungen zeigen, dass für die Entwicklung eines Analysenverfahrens zur Untersuchung von reaktiven Prozessgasen die Probennahme, welche nicht nur die Entnahme eines repräsentativen Teils des Gases, sondern auch das gesamte Gasversorgungs- und Zuleitungssystem von der Probe „Gas/Druckgasbehälter“ bis zur instrumentellen Bestimmung bedeutet, eine entscheidende Rolle spielt. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der reaktiven Gase bedingen aber auch spezielle Anforderungen an die instrumentelle Bestimmung wie z. B. die Möglichkeit der Gaseingabe in das Analysengerät ohne Probenverlust sowie die physikalische und chemische Inertheit des mit der Probe in Kontakt kommenden Materials, so dass „Routineverfahren“ in der Regel nicht angewendet werden können.

3 Spezielle Anforderungen bei der Probennahme von reaktiven Prozessgasen

Bei der Analyse reaktiver Prozessgase ist die Probennahme ein wichtiger und schwieriger Bestandteil des Verfahrens. So ist nicht nur ein gleichmäßiger Gastransport erforderlich, sondern allgemein wird in der Ultraspurenanalyse (d. h. im unteren $\mu g \cdot kg^{-1}$-Bereich) mit sinkenden Analytgehalten die Reinheit und Inertheit der verwendeten Gefäß- und Gerätematerialien zu einem entscheidenden Faktor. Dabei spielen insbesondere Oberflächenqualität, Korrosionsresistenz, Permeabilität, Kontamination, Adsorption und Partikelemission entscheidende Rollen [26].

Die unterschiedlichen Gasversorgungskomponenten wie Druckgasbehälter, Ventile, Spül- und Entnahmesysteme, Druckregler, Rohrleitungen und Filter beeinflussen in großem Maße die Reinheit der Gase. So haben Untersuchungen zum Partikelverhalten der Einheit Druckgasbehälter/Druckgasbehälterventil gezeigt, dass der Partikelaustrag aus elektropolierten Edelstahldruckgasbehältern am geringsten ist [27]. Auch haben Feuchtemessungen ergeben, dass der elektropolierte Edelstahldruckgasbehälter die passivste aktive Oberfläche aufweist und somit die Gas-Feststoff-Wechselwirkungen minimiert sind.

Ventile sind zentrale Komponenten in Gasversorgungssystemen. Das Druckgasbehälterventil gehört zur Ausrüstung jedes Druckgasbehälters. Hieraus ergeben sich vielschichtige Anforderungen und Belastungen. Die Reinheit von Reinst- und Reaktivgasen oder die Zusammensetzung von präzisen Gasgemischen darf durch das Ventil nicht verändert werden. Durch eine sorgfältige, den speziellen chemischen Eigenschaften der Gase und der Funktion der Bauteile angepasste Werkstoffwahl, durch eine hochwertige mechanische Bearbeitung, eine definierte Oberflächenbehandlung und spezielle Reinigungsmethoden lassen sich Kontaminationen durch das Ventil klein halten. Die größte Gefahr einer Kontamination von Reinst- und Reaktivgasen besteht bei jedem Druckgasbehälterwechsel. Das Druckgasbehälterventil wird hierbei wechselseitig mit Atmosphären- und Brauchgas beaufschlagt.

Besonders kritisch ist die Wechselwirkung von Feuchte mit sehr korrosiven Gasen wie z.B. Chlorwasserstoff. Entstehende Korrosionsprodukte mit ihrem Gehalt an Schwermetallen werden in das nachfolgende Gasversorgungssystem eingeschleppt. Die Folge ist, dass Qualität und Ausbeute des Endprodukts verschlechtert werden und dass die Lebens-

dauer des Gasversorgungssystems abnimmt. Die in das Ventil eingedrungene Luft muss daher vor der Brauchgasentnahme mit einer geeigneten Spüleinrichtung und reinem Spülgas entfernt werden. Auf gleiche Weise sind Brauchgasreste vor dem Abkoppeln des entleerten Druckgasbehälters zu entfernen. Besonderen Einfluss hat dabei die Konstruktion des Ventils. Diese strömungsmechanisch stark belastete Komponente sollte ein möglichst kleines Totvolumen und eine strömungsgünstige Gestaltung des Innenraums aufweisen. Die üblichen Hochdruck-Membranventile haben als Konstruktionsmerkmal eine Feder im Gasraum zum Rückstellen der Unterspindel. Hieraus ergeben sich Nachteile für das Freispül- und Kontaminationsverhalten, die einer Optimierung entgegenstehen. Die Konstruktion eines speziellen Hochdruck-Membranventils ermöglichte die Rückstell-Feder aus dem Gasraum zu verbannen [27]. Außerdem ergibt sich ein geringes Totvolumen aus der strömungsgünstigen, halbkugelförmigen Gestaltung des Ventil-Innenraums.

Eine weitere wichtige Komponente zum Aufbau von Versorgungssystemen bildet der Druckregler, ein mechanisches Regelsystem mit beweglichen Teilen im Gasraum. Während des Regelvorgangs können so Partikel freigesetzt werden, die mit dem Gas transportiert werden. Ähnlich wie in anderen Ventilen ist die Schließfeder des Regelventils außerordentlich nachteilig. Zur Minimierung der Kontaminationen wird daher ein spezieller Druckregler eingesetzt, der keine Feder mehr im Gasraum aufweist. Zur Reduzierung des Kontaminationsbeitrags aus dem Gasversorgungssystem sollten die beschriebenen speziellen Komponenten aus Edelstahl mit elektropolierten Oberflächen verwendet werden. Für die Analytik von Gasen bedeutet es aber auch, dass die Einheit Gas-Gasversorgungssystem nicht getrennt untersucht werden darf und somit das Gesamtsystem maßgeblich die Analyse bestimmt.

Weiterhin hat das Material der Zuleitungen und Durchflussmesser vom Gasversorgungssystem zum analytischen Messgerät einen erheblichen Einfluss auf das Analysenergebnis. Manche in Probengasleitungen eingesetzte Werkstoffe wie z.B. Polytetrafluorethylen (PTFE), Polyethylen (PE) und Polyvinylchlorid (PVC) sind für viele Gase durchlässig. Das Probengas verarmt insbesondere an den Komponenten, die sehr geringe Molmassen und hohe Diffusionskoeffizienten aufweisen bzw. in großen Mengen im Schlauchwerkstoff löslich sind. Dieser Effekt verstärkt sich, wenn das Probengas unter Überdruck durch lange Leitungen geführt wird.

Anhand eigener Untersuchungen kann die Auswirkung der Verwendung unterschiedlicher Materialien für Probengasleitungen auf die Linerarität der Kalibrierfunktion demonstriert werden. Als Probengas bzw. Prüfgas wurde Eisenpentacarbonyl in Ar (c(Fe) = 15.6 µg l^{-1}) mittels **M**ikrowellen**i**nduzierte **P**lasma – **A**tom **E**missions**s**pektrometrie (MIP-AES) analysiert. Als Gasleitungsmaterial kamen Stahl, PTFE, PE und Polyfluoralkoxy-Copolymer (PFA) zum Einsatz [28, 29]. Mit Hilfe des Gasversorgungssystems (Abb. 3-1), welches auch für die Analyse von Chlorwasserstoffgas eingesetzt werden kann (s. Kap. 4.2.1), können durch Variation des Volumenstromes des Prüfgasgemisches volumetrisch-dynamisch unterschiedliche Eisenpentacarbonylkonzentrationen in Ar erzeugt und das System so kalibriert werden. Für die genaue Regulierung der Gasströme werden elektronisch geregelte Massendurchflussregler (Mass-Flow-Controller MFC) verwendet.

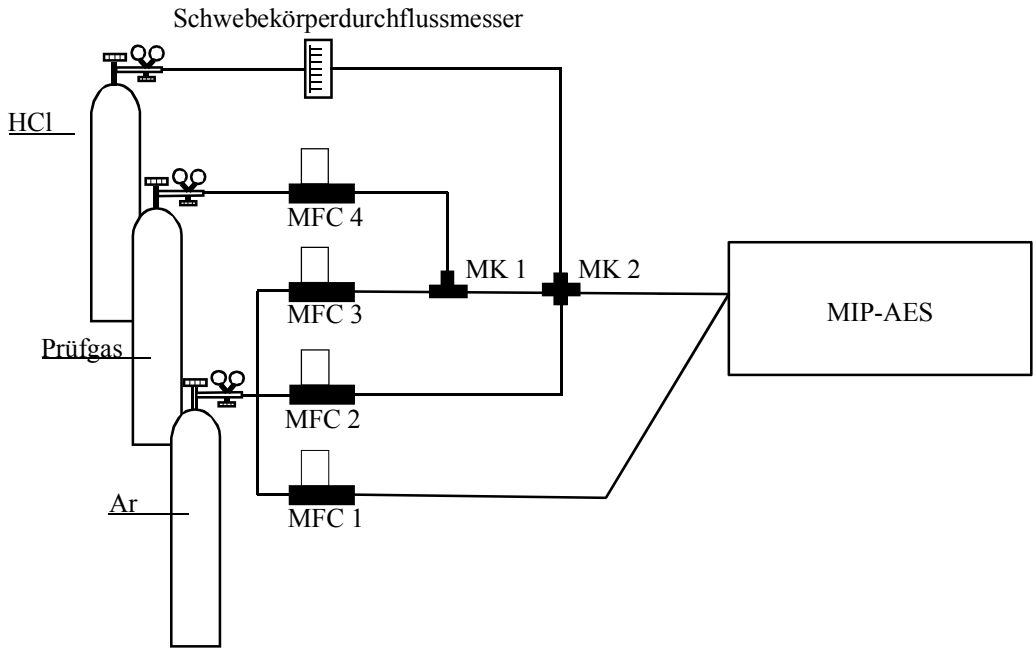

Abb. 3-1 Aufbau des Probennahmesystems (MFC: Massenflussregler; MK: Mischkammer)

MFC 1 ist für die Regelung des äußeren Argongasstromes (Arbeitsgas) zur Unterhaltung des Plasmas zuständig. Über MFC 3 und MFC 4 werden durch volumetrische-dynamische Verdünnung die benötigten Prüfgaskonzentrationen mit einem maximalen Verdünnungsfaktor von 1000 hergestellt und durch die innere Kapillare der Fackel in das Plasma geleitet. Chlorwasserstoff muss wegen des hohen korrosiven Potentials über einen aus Glas und PTFE bestehenden Schwebekörperdurchflussmesser zum inneren Gasstrom des Plasmas zudosiert werden. Um den inneren Gasstrom bei Zudosierung verschiedener Chlorwasserstoff- und Prüfgasmengen konstant halten zu können, wird über MFC 2 ein weiterer Argongasstrom (Ausgleichsgas) zugemischt. Die homogene Mischung der verschiedenen Gaskomponenten wird durch Verwendung zweier unterschiedlicher Gasmischkammern erreicht (Abb. 3-2).

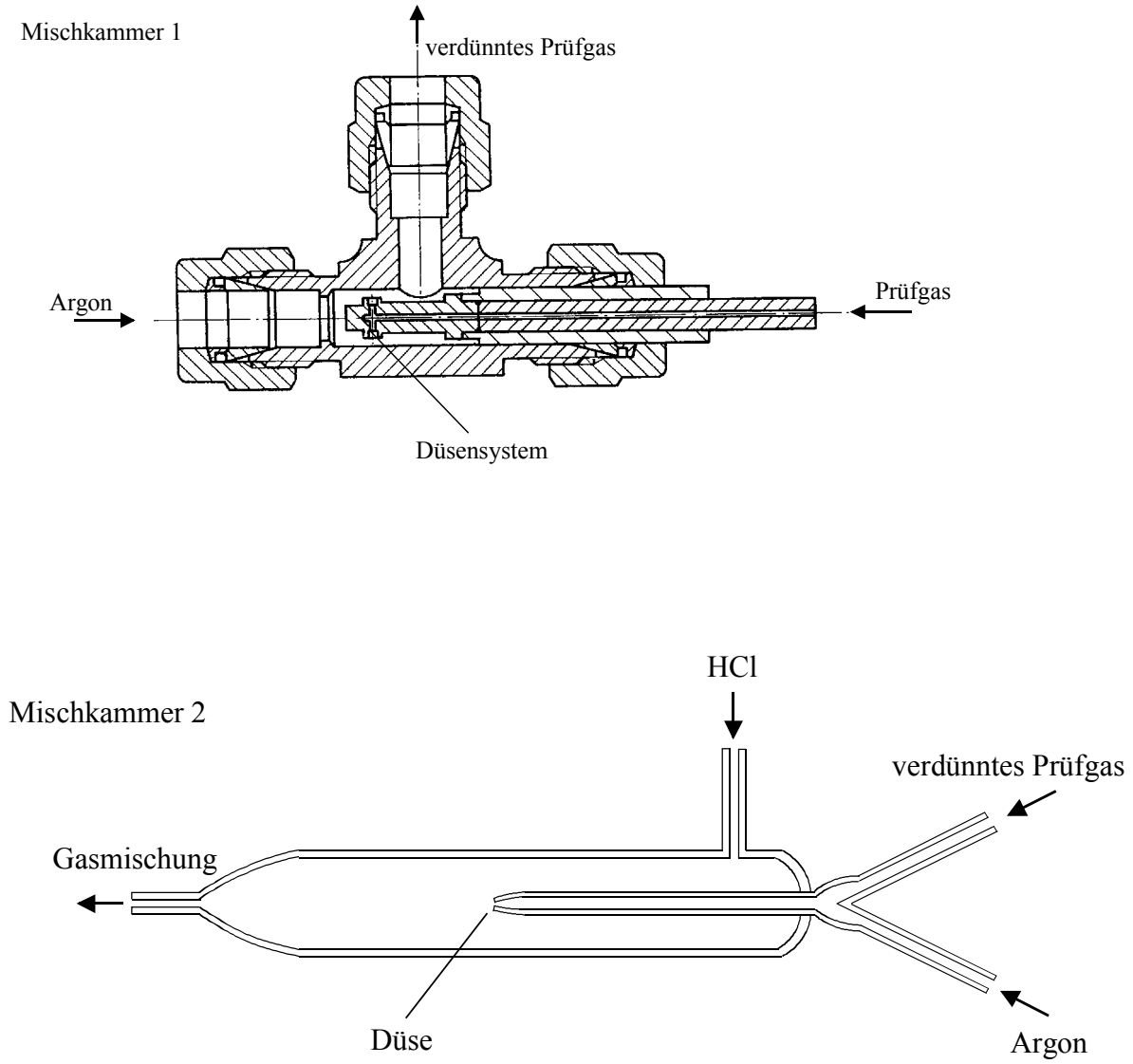

Abb. 3-2 Gasmischkammern 1 und 2

Mischkammer 1 ist aus Edelstahl gefertigt und wird ausschließlich für Eisenpentacarbonyl und Argon verwendet. Über eine Düse werden Prüfgasströme zwischen 6 ml h^{-1} und 3 l h^{-1} mit einem Argongasstrom (Hilfsgas) von maximal 30 l h^{-1} gemischt.

Die Untersuchungen verschiedener Leitungsmaterialien zeigten, dass ausschließlich bei Verwendung von PFA die Kalibrierfunktion über den betrachteten Konzentrationsbereich linear verläuft (Bestimmtheitsmaß $r^2 = 0.999$) (Abb. 3-3). Bei den Materialien Stahl, PTFE und PE ist eine starke Krümmung der Kalibrierfunktionen besonders bei Prüfgas-

volumenströmen von unter 0.1 l h^{-1} zu beobachten. Außerdem besteht eine Abhängigkeit zwischen dem verwendetem Leitungsmaterial und der Emissionsintensität bei jeweils gleichem Prüfgasvolumenstrom. Bei Verwendung von PFA werden die maximalen Intensitäten erreicht.

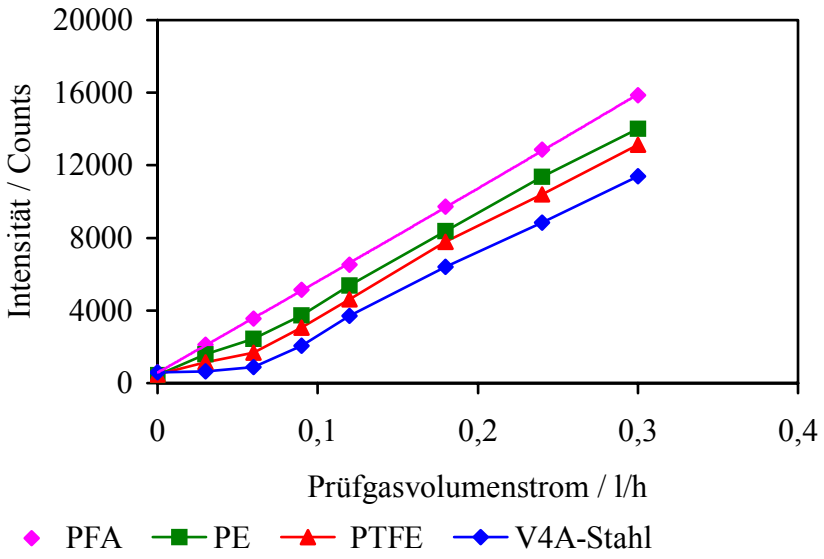

Abb. 3-3 Einfluss des Leitungsmaterials für die Gasversorgung auf die Linearität der Kalibrierfunktion für Eisen (λ = 259.994 nm)

Eisenpentacarbonyl wird an den Oberflächen der Gasversorgungsleitungen adsorbiert, so dass nicht die gesamte in das System dosierte Eisenmenge detektiert werden kann. Das führt zu Intensitätsverlusten, die sich besonders bei niedrigen Volumenströmen auswirken. Edelstahl hat im Vergleich zu den verwendeten Kunststoffen eine raue und damit vergrößerte Oberfläche, an der Eisenpentacarbonyl adsorbiert werden kann (Abb. 3-4 bis 3-7). Der durch Adsorption hervorgerufene Intensitätsverlust wirkt sich deshalb bei Edelstahlleitungen am stärksten aus. Bei den Materialien PE und PTFE kommt es neben Adsorptionsprozessen auch zur Diffusion von Eisenpentacarbonyl in die oberflächennahen Schichten der Kunststoffe.

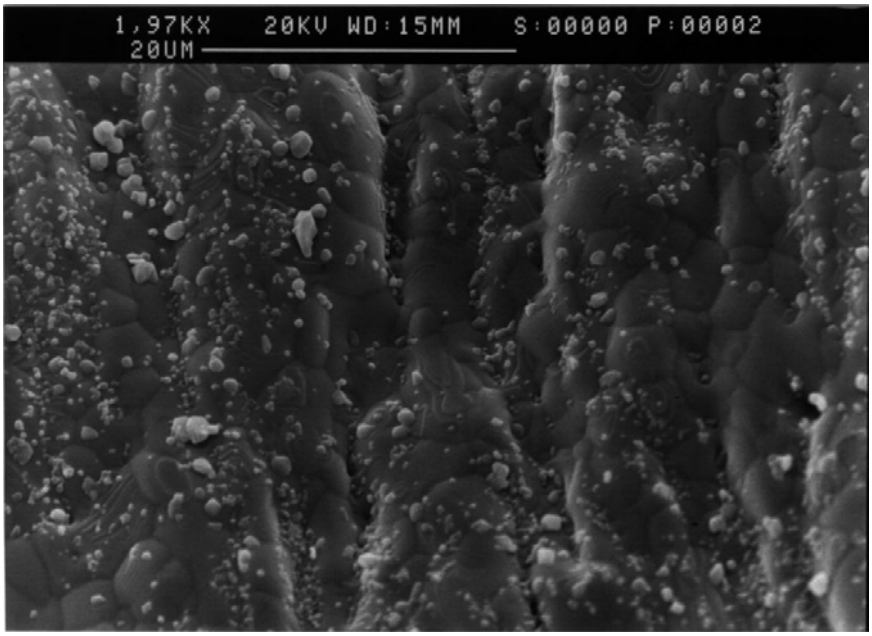

Abb. 3-4 Rasterelektronenmikroskop (REM)-Aufnahme der inneren Oberfläche der verwendeten Edelstahlgasversorgungsleitung (1979fache Vergrößerung)

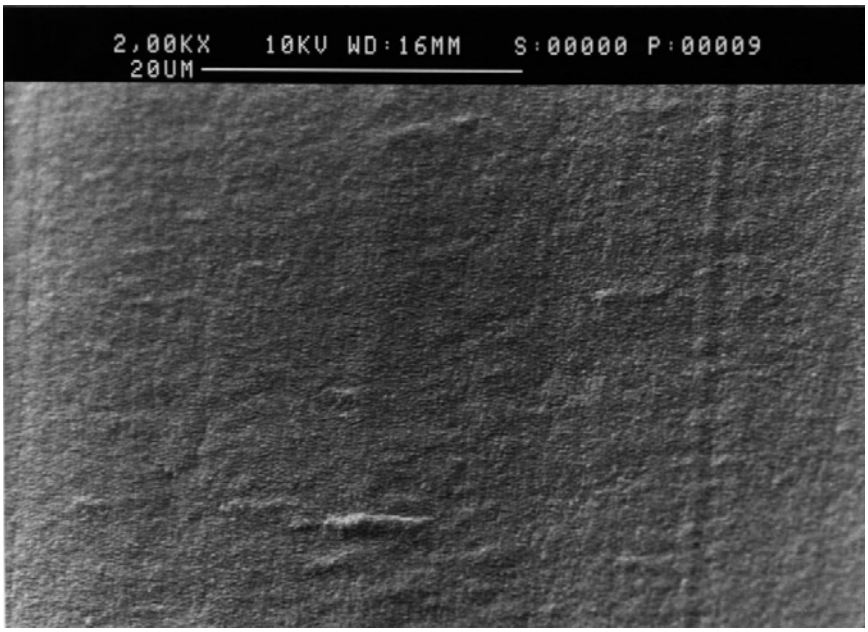

Abb. 3-5 REM-Aufnahme der inneren Oberfläche der verwendeten PTFE-Gasversorgungleitung (2000fache Vergrößerung)

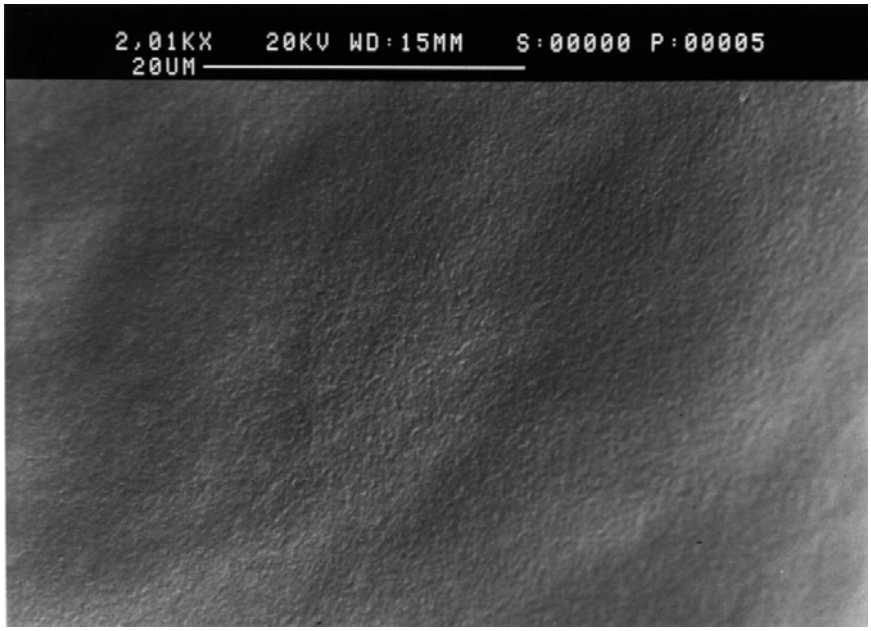

Abb. 3-6 REM-Aufnahme der inneren Oberfläche der verwendeten PE-Gasversorgungsleitung (2000fache Vergrößerung)

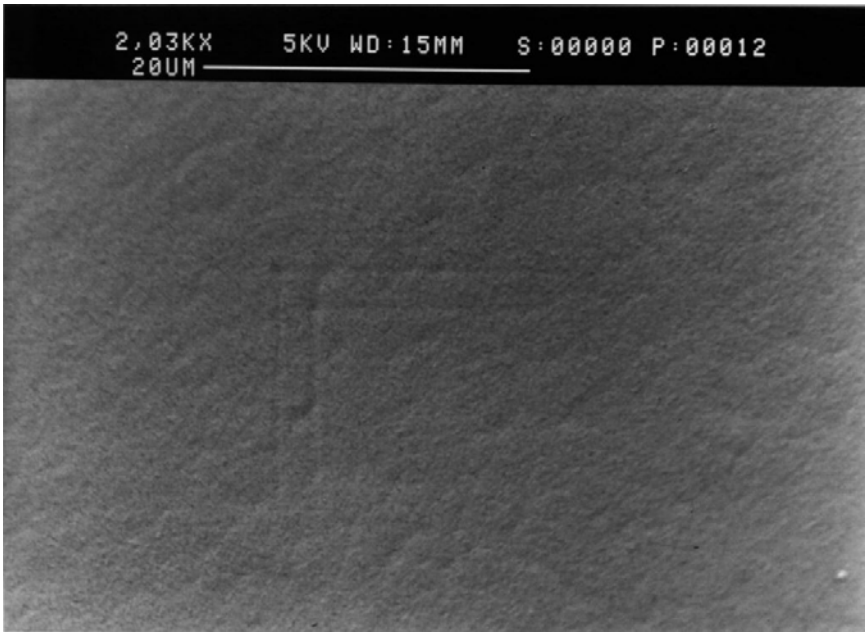

Abb. 3-7 REM-Aufnahme der inneren Oberfläche der verwendeten PFA-Gasversorgungsleitung (2030fache Vergrößerung)

Untersuchungen von Ortner et al. [30] und Englert et al. [31] zur Oberflächentopographie verschiedener Fluorkunststoffmaterialien sowie Polyethylen und Polypropylen zeigen, dass PFA nicht nur eine außergewöhnlich glatte Oberfläche (Abb. 3-7), sondern auch eine besonders geringe Mikroporosität aufweist. Interaktionen zwischen Substanzen und PFA-Oberflächen werden dadurch gehemmt [32]. Damit ist PFA als Gefäß- und Leitungsmaterial für niedrigkonzentrierte Elementstandards bestens geeignet.

Je nach Zusammensetzung des zu analysierenden Gases ist in der Zuleitung mit der Abscheidung fester Produkte zu rechnen. Dadurch werden Konzentrationen verfälscht, da Komponenten der Gasphase entzogen werden. Die Fehlermöglichkeiten steigen grundsätzlich mit der Anzahl der Analysenschritte, der verwendeten Geräte und Gefäße sowie mit der Menge der eingesetzten Reagenzien. Aus diesem Grund sind in der Ultraspurenanalytik Direktverfahren solchen vorzuziehen, die eine größere Probenvorbehandlung erfordern.

4 Analysenverfahren zur direkten Bestimmung von Elementspuren in reaktiven Prozessgasen

In der Literatur sind nur wenige direkte Analysenverfahren zur Bestimmung von Metallverunreinigungen in reaktiven Prozessgasen beschrieben. Große Erfahrung auf diesem Gebiet hat die Gruppe um *Barnes*, die seit 1992 mit der Entwicklung des ***S**ealed **I**nductively **C**oupled **P**lasma* (SICP) [33] über ein neues Instrument zur Analyse von Gasen verfügt. Das SICP ist so konzipiert, dass zur Unterhaltung des Plasmas innerhalb einer geschlossenen Quarzvorrichtung nur geringe Flussraten (< 70 ml min^{-1} verglichen mit ca. 14 l min^{-1} für ein induktiv gekoppeltes Plasma (ICP)) des Plasma- bzw. Probengases nötig sind. Mit dieser Methode ist es möglich, kleine Probengasmengen zu untersuchen und niedrigere Nachweisgrenzen als bei Anwendung der ICP-Atomemissionsspektrometrie (ICP-AES) zu erreichen, da die zwangsläufige Verdünnung der Probe durch das Plasmagas geringer ist. Angefangen mit der quantitativen Bestimmung von Arsen in Silan [34] fand das SICP weiter Anwendung bei der Bestimmung von Kohlenstoff, Eisen, Germanium, Magnesium, Molybdän, Nickel, Zinn und Vanadium in Arsin [35, 36], Zinn und Kohlenstoff in Chlorwasserstoff [37] sowie Eisen und Nickel in Chlor [38, 39]. *Jacksier*, *Barnes et al.* untersuchten auch den Beitrag partikulärer bzw. gasförmiger Verunreinigungen in „*electronic grade*“ Chlor [39]. Ein Partikelzähler wurde ergänzend zum SICP eingesetzt um Partikelgröße, -konzentration und Elementzusammensetzung der Kontaminationen im Chlorgasstrom zu bestimmen. Die Autoren fanden, dass Aluminium, Kohlenstoff, Calcium und Zinn sowohl partikulär als auch gasförmig vorliegen, wohingegen Titan nur als partikuläre Verunreinigung vorkommt. Trotz Einsatz einer Multielementmethode konnten nur wenige Elemente quantitativ in reaktiven Gasen bestimmt werden, da die Kalibrierung der Analysenmethode schwierig ist.

Bei der Bestimmung von Arsen und Iod in Silan mit Hilfe der ICP-Massenspektrometrie (ICP-MS) [40, 41] konnten zwar die Nachweisgrenzen für die analysierten Elemente verbessert werden, jedoch ist auch hier die Kalibrierung des Verfahrens auf das Vorhandensein weniger gasförmiger Elementreferenzproben beschränkt. Eigene Versuche, Chlorwasserstoff mit einem kommerziell erhältlichen ICP-Massenspektrometer zu analysieren, haben gezeigt, dass die Instrumente aufgrund mangelnder Materialbeständigkeit der Konen gegenüber reaktiven Gasen nicht für diese Untersuchungen geeignet sind. Auch der

Einsatz von Platinkonen konnte dieses Problem nicht lösen. Die mangelnde Materialbeständigkeit gegenüber diesen reaktiven Matrices gehört mit zu den Hauptproblemen der Reaktivgasanalyse. Erste Untersuchungen mit einem modifizierten Quadrupol-MS-System zur Analyse von SiH_4, SiF_4, SiF_xH_y, bei dem der konventionelle Zerstäuber und die Sprühkammer durch ein Gaszuleitungssystem ersetzt wurden, sind nicht weiterverfolgt worden [42].

Schram beschreibt die direkte Eingabe von Chlorwasserstoff in ein ICP-Atomemissionsspektrometer [24]. Ein Gaszuleitungssystem aus PE-Schläuchen bewirkt, dass Kontaminationen, die durch das Einwirken korrosiver Gase auf Metallteile hervorgerufen werden, auf dem Weg vom Druckbehälter ins Plasma vermieden werden. Außerdem wird bei dem *Bypass-Backflush-System* 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 Kontaminationsgefahren, da der Gasfluss ohne Ventilbewegung im Probengasstrom geregelt werden kann. Außerdem besteht die Möglichkeit der kontinuierlichen Messung. 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 Transport von Gasen übertragbar sind. Eigene Untersuchungen haben gezeigt (s. Kap. 3), dass Polyethylen als Schlauchmaterial aufgrund der Porosität des Werkstoffs für das Gaszuleitungssystem nur bedingt geeignet ist. Ein weiterer Nachteil ist, dass die Intensität der Emissionslinien des Plasmas in gewissen Grenzen von der Art und Konzentration des zusätzlich eingespeisten Gases abhängt. Ebenso bleibt auch hier das Problem der fehlenden zertifizierten Referenzproben zur Durchführung der Kalibrierung der Analysenmethode. Nähere Untersuchungen dazu sind in Kapitel 4.5 aufgeführt. Neben der Schwermetallkonzentration in reaktiven Prozessgasen ist der Gehalt der Dotierelemente wie die Elemente der III. und V. Hauptgruppe von besonderer Bedeutung. *Schulte* und *Shive* beschreiben die quantitative Bestimmung von $POCl_3$ bzw. die qualitative Bestimmung von PCl_3 in $SiHCl_3$ unter Verwendung der Gas-Flüssigchromatographie mit thermionischem Detektor [43]. Aufgrund des hohen Siedepunkts von Trichlorsilan (Sdp. 31.8 °C) wird die flüssige Probe inji-

ziert. Eine direkte Gasanalyse beschreiben *Mochizuki* et al. [44]. Durch Erhitzen des Trichlorsilanbehälters auf 60 °C wird die mit Argon verdünnte gasförmige Probe über Massendurchflusszähler in ein ICP-Atomemissionsspektrometer geleitet. Zur Kalibrierung des Analysenverfahrens wurde PH_3 in Argon als Referenzprobe eingesetzt. Die Autoren führten Optimierungsexperimente durch, wiesen aber auf die schwierige und in der Publikation nicht aufgeführte Kalibrierung hin.

Es lässt sich zusammenfassen, dass die Hauptschwierigkeiten bei der direkten Analyse reaktiver Gase darin bestehen, ein beständiges bzw. inertes Material des gesamten Instrumentariums von der Probengaszuführung bis zur instrumentellen Bestimmung zu gewährleisten, ein geeignetes Kalibrierverfahren anzuwenden, welches aufgrund der fehlenden zertifizierten Referenzproben für reaktive Gase immer nur eine dem Idealfall angenäherte Lösung sein kann sowie eine nachweisstarke Methode zum Nachweis kleinster Spurenanteile einzusetzen.

Diese Überlegungen führten dazu, die Graphitrohrofenatomabsorptionsspektrometrie (GFAAS) als Methode der Wahl zu überprüfen. Gelingt es das reaktive Prozessgas direkt in das Graphitrohr einzuführen, sollte die Voraussetzung der Materialbeständigkeit erfüllt sein. Da das Prozessgas nur mit dem Material „Kohlenstoff“ in Kontakt kommt, ist eine weitere Kontamination und Zerstörung des Instrumentariums auszuschließen. Ein wesentliches Problem der in der Literatur beschriebenen Analysenverfahren stellt die Kalibrierung des Verfahrens dar. Unter Anwendung der GFAAS sollte es möglich sein mit Hilfe eines geeigneten Temperaturprogramms für die Analyse chlorierter reaktiver Prozessgase die Matrix unter Einsatz von salzsauren Bezugslösungen zu simulieren. Zudem gehört die GFAAS zu den nachweisstarken Methoden in der instrumentellen Analytik. Anhand der Untersuchungen von Chlorwasserstoff sollen die Möglichkeiten und Grenzen dieser Technik für den Einsatz in der Reaktivgasanalytik gezeigt werden.

4.1 Einsatz der Graphitrohrofenatomabsorptionsspektrometrie (GFAAS) für die Analyse von Chlorwasserstoff

Wie schon ausführlich erläutert, ist bei der Analyse reaktiver Prozessgase die Probennahme bzw. das Gasversorgungssystem ein wichtiger und schwieriger Bestandteil des Verfahrens. Das mit dem Probengas in Kontakt kommende Material muss inert und ein gleichmäßiger Gasfluss sollte gewährleistet sein. Es sollte möglich sein, das Probengas in das Graphitrohr des Atomabsorptionsspektrometers zu leiten, ohne mit kontaminationsbeladenem Material in Berührung zu kommen. Prinzipiell ist die Sondenatomisierung dafür geeignet, da über die zweite Öffnung im Graphitrohr die Probengaseingabe erfolgen kann. Abb. 4-1 zeigt den experimentellen Aufbau des Gaszuführungssystems für das Graphitrohrofenatomabsorptionsspektrometer.

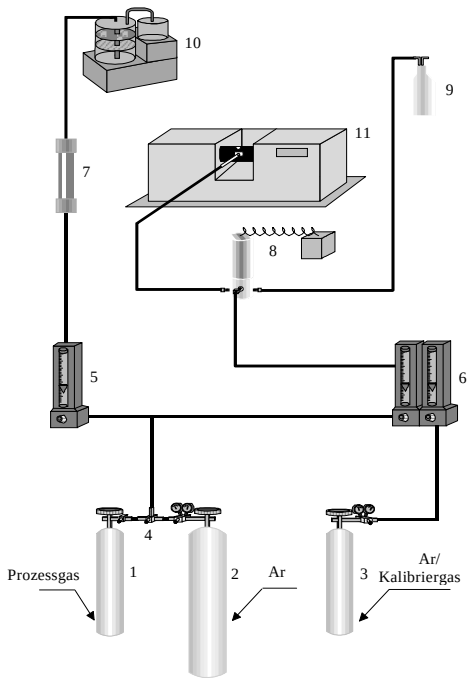

Abb. 4-1 Experimenteller Aufbau des Gaszuführungssystems

1. Prozessgas; 2. Ar; 3. Kalibriergas; 4. Drosselventil; 5. und 6. Durchflussmesser; 7. Adsorptionsmittel Kieselgel; 8. Drei-Wege-Magnetventil; 9. Waschflasche; 10. Scrubber; 11. GFAAS [45]

Zur Reduzierung des Druckes des Prozessgases (1) wird anstelle eines Druckminderventils mit großer innerer geometrischer Metalloberfläche ein äußerst korrosionsbeständiges Drosselventil (4) aus Tantal verwendet. Metallabrieb aus dem Ventil ist für die Analysenergebnisse unproblematisch, da Tantal zur Zeit als Metallverunreinigung keine praktische Bedeutung hat. Die Gasführung wird über den Bypass über einen Schwebekörper aus PTFE (5) kontrolliert, wodurch ein gleichmäßiger Gasstrom resultiert. Das nicht zur Analyse verwendete Prozessgas wird über Kieselgel (7) und einem Scrubber (10) aufgefangen. Der zu analysierende Probengasstrom wird über eine aus zwei Durchflussmessern bestehende Mischkammer (6) in das GFAA-Spektrometer (11) geführt. Mit Hilfe der Mischkammer ist es möglich, das Probengas mit Ar (2) zu verdünnen und dadurch eine Kalibrierung zu erreichen oder das Additionsverfahren mit einer geeigneten gasförmigen Referenzprobe (3) anzuwenden. Die automatische Gasinjektion erfolgt über ein magnetisches Ventil (8) mit Hilfe einer modifizierten Sondenatomisierungseinheit (Abb. 4-2).

4.1.1 Sondenatomisierung

Nicht nur bei der Probennahme, sondern auch bei der Probeneingabe ins Graphitrohr muss sichergestellt sein, dass das Gas keinen Kontakt zu metallischen Werkstoffen hat. Die Injektion des Gases soll kontaminationsfrei, direkt und möglichst kontinuierlich erfolgen. Realisierbar ist dieser Vorgang mit einer Sondenatomisierungseinheit (Abb. 4-2), welche frontal an die Graphitofeneinheit montiert wird.

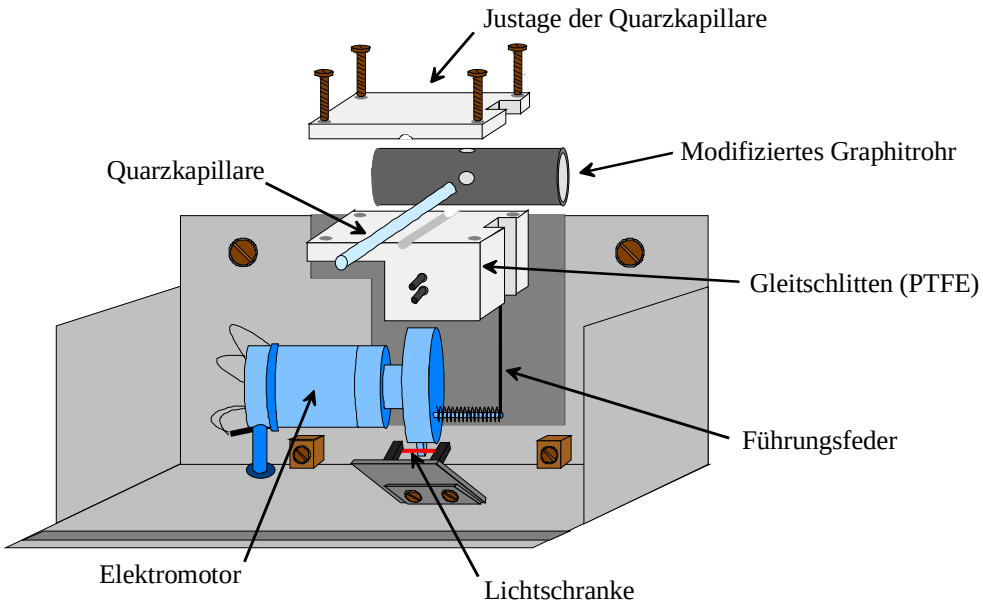

Abb. 4-2 Sondenatomisierungseinheit

In der Sondenatomisierungseinheit ist ein Gleitschlitten integriert, an dem statt einer Graphitsonde eine Quarzkapillare (A.D. = 1.4 mm; I.D. = 0.8 mm; Länge = 50 mm) befestigt ist. Die Kapillare wird so eingespannt, dass sie sich in der Mitte an die seitliche Öffnung des Graphitrohres heranfahren lässt. Sie ist mit dem Gasversorgungssystem über einen PFA-Schlauch verbunden. Als Graphitrohr wird ein pyrolytisch beschichtetes, speziell für die Sondenatomisierungstechnik gefertigtes Rohr verwendet. Dieses besitzt neben dem herkömmlichen Dosierloch eine weitere um 90° versetzte Öffnung. Die automatische Gasinjektion erfolgt über ein Drei-Wege-Magnetventil (Abb. 4-1: (8)), welches zusammen mit dem Elektromotor für den Gleitschlitten an einer Steuereinheit angeschlossen sind. Sobald der Motor einen elektrischen Impuls über das Temperaturprogramm erhält, wird mit Hilfe des Steuergerätes das Drei-Wege-Magnetventil zur Injektionseinheit umgeschaltet. Um zu gewährleisten, dass das Ventil erst geöffnet wird, wenn sich die Kapillare direkt vor dem Dosierloch befindet, wird an der Steuereinheit eine Verzögerungszeit von ein bis vier Sekunden eingestellt. Die Gesamtinjektionszeit wird über das Temperaturprogramm des Graphitofens festgelegt. Nach erfolgter Gasinjektion wird der Gleitschlitten über eine Feder in die Ausgangsstellung zurückgezogen.

4.1.2 Einfluss der Graphitrohrform auf das Atomisierungssignal von Eisen

Schon frühzeitig haben sich verschiedene Arbeitsgruppen mit der idealen Größe von Atomisatoren in der GFAAS beschäftigt [46]. So ist die Intensität des in einem Atomisator gemessenen Absorptionssignals abhängig von der Dichte der Atomwolke. Diese wird ihrerseits beeinflusst von der Atomisierungsgeschwindigkeit und von der Aufenthaltsdauer der Atome im Absorptionsvolumen, was gleichbedeutend mit der Verlustrate ist. Sieht man von einem Verlust an Atomen durch erzwungene Gasströmungen ab, so bleibt als wichtigster Faktor für Verluste aus dem Absorptionsvolumen bei konstanter Temperatur die Diffusion. Gemäß Gleichung 4 ist der relative Masseverlust an Atomen

$$\frac{dM}{M} = -\frac{8D}{l^2} d\tau \qquad \text{(Gl. 4)}$$

umgekehrt proportional dem Quadrat der Rohrlänge l (D = Diffusionskoeffizient). Die Länge des Graphitrohres spielt somit eine entscheidende Rolle bei der Aufenthaltsdauer der Atome im Absorptionsvolumen. Aus Gleichung 4 leitet sich für die mittlere Aufenthaltsdauer τ der Atome im Absorptionsvolumen

$$\tau = \frac{l^2}{8D} \qquad \text{(Gl. 5)}$$

ab, dass diese direkt proportional dem Quadrat der Länge l des Graphitrohrs ist. 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. Da das Rohrvolumen mit dem Quadrat des Durchmessers steigt, wird die darin enthaltene Atomwolke entsprechend verdünnt werden. Für eine gute absolute Empfindlichkeit (in Masseneinheiten) wäre demnach ein möglichst langes Graphitrohr mit möglichst kleinem Innendurchmesser zu fordern. Da jedoch ein größeres Graphitrohr üblicherweise auch ein größeres Probenvolumen fassen kann, gilt für die relative Empfindlichkeit (in Konzentrationseinheiten) in erster Näherung, dass diese unabhängig ist vom Rohrquerschnitt. Güell und Holcombe [47, 48, 49] haben sich in Modellbe-

rechnungen mit dem Thema Rohrdimensionen beschäftigt. Sie fanden, dass die Geometrie des Atomisators, das heißt die Wechselwirkung von Länge und Querschnitt des Rohres sowie Größe des Dosierlochs, eine Schlüsselfunktion bei der Optimierung der GFAAS hat. Die Rohrdimensionen bestimmen die höchste Atomdampfkonzentration während des Atomisierens ebenso wie die Oberfläche, die für Desorptions- und Adsorptionsvorgänge zwischen Graphit und Gasphase zur Verfügung steht. Die Rohrdimensionen können auch den Strahlungsfluss durch den Atomisator beeinflussen. Einfache Voraussagen sind meist nicht möglich, da die Änderung eines Parameters meist die Änderung eines anderen nach sich zieht. Sicher ist, dass ein wesentlicher Prozentsatz der Analytatome durch das Dosierloch entweicht. In der Sondenatomisierungstechnik erhöht sich dieser Prozentsatz noch, da sich bei dem kommerziellen Graphitrohr im 90° Winkel zu dem Dosierloch eine zweite längliche Bohrung befindet, die mit einer Länge von 5 mm und einer Breite von 1.6 mm doppelt so groß ist wie das einfache Dosierloch. Ursprünglich wurde hier eine Graphitsonde mit der Probe in das vorgeheizte Graphitrohr eingeführt. Zur Prozessgasanalyse wurde der Transportschlitten mit Graphitsonde durch einen PTFE-Schlitten mit Quarzkapillare ersetzt, die mit einem Außendurchmesser von 2 mm die Bohrung nicht vollständig ausfüllen kann. Das injizierte Gas kann damit aus dem Graphitrohr entweichen, bevor eine Adsorption an der Graphitoberfläche stattgefunden hat.

Abb. 4-3 zeigt das Atomisierungssignal von Eisen in Chlorwasserstoff bei Verwendung des konventionellen Graphitrohrs für die Sondenatomisierungstechnik. Der Verlauf des Signals zeichnet sich durch ein starkes Tailing aus. Zudem erreicht das Signal nicht mehr die Basislinie. Beim Einführen des Probengases in das Graphitrohr mit einer Durchflussrate von 0.21 ml s^{-1} wird ein Teil der Moleküle an den „kälteren“ Rändern der Graphitrohröffnung adsorbiert, welcher dann mit Verzögerung atomisiert wird. Dieser Prozess führt dazu, dass ein starkes Tailing auftritt und keine vollständige Atomisierung der eingeführten Probe innerhalb der integrierten Zeit stattfinden kann. Die Folge ist, dass das Atomisierungssignal nicht mehr die Basislinie erreicht.

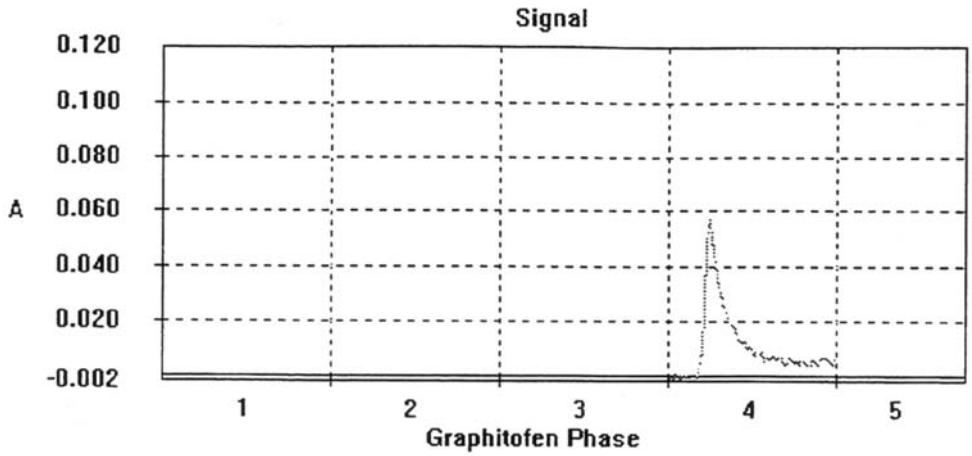

Abb. 4-3 Atomisierungssignal von Fe in Chlorwasserstoff (konventionelles Sondenatomisierungsrohr)

Zur Reduzierung dieser Effekte wird ein pyrolytisch beschichtetes Graphitrohr mit einem Dosierloch so modifiziert, dass im 90° Winkel ein zweites Loch gebohrt wird, dessen Durchmesser 1.8 mm beträgt Dieses ist so konzipiert, dass die herangefahrene Kapillare die Bohrung vollständig ausfüllt.

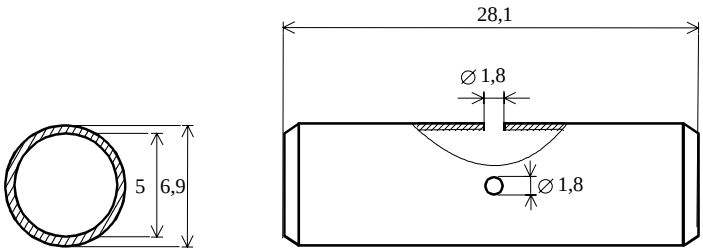

Abb. 4-4 Maße des modifizierten Graphitrohres in mm

Die erzielte Verbesserung der Signalform unter Verwendung des modifizierten Graphitrohrs ist in Abb. 4-5 gezeigt. Es ist nicht nur eine deutliche Erhöhung der Extinktion zu verzeichnen, sondern auch ein geringeres Tailing und Rücklauf des Signals zur Basislinie. Durch die Anpassung der Eingabeöffnung an die Dimensionen der Kapillare wird die Adsorption des Probengases an den Rändern der Eingabeöffnung in dem Maße verringert, dass der Atomisierungsschritt unter nahezu isothermen Bedingungen stattfindet.

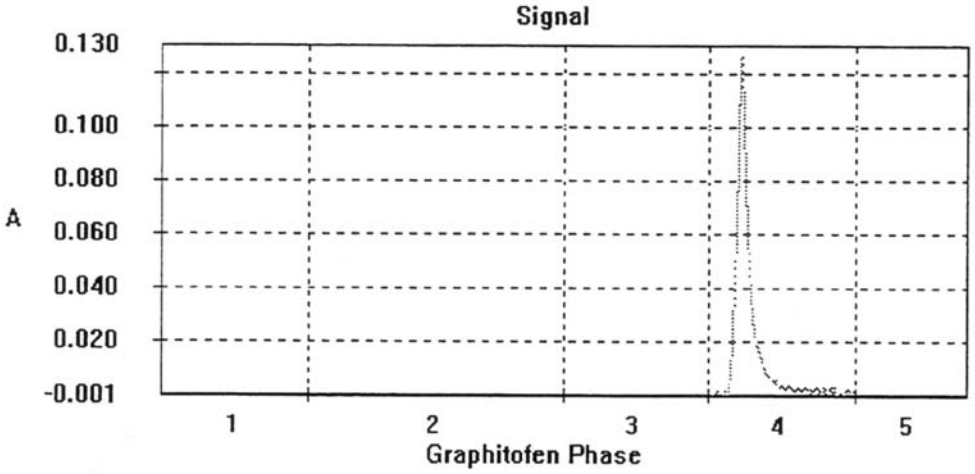

Abb. 4-5 Atomisierungssignal von Fe in Chlorwasserstoff (Modifiziertes Graphitrohr)

Der Einsatz des modifizierten Graphitrohrs bewirkt somit eine höhere Empfindlichkeit und eine bessere Wiederholbarkeit der Elementbestimmung.

Tab. 4-1 Nachweisgrenzen ($m_{NWG} = 3 \cdot s_{Bl} \cdot S^{-1}$; s_{Bl}: Standardabweichung des Blindwerts; S: Empfindlichkeit; 3: stat. Faktor) [50]

Graphitrohr	Nachweisgrenze m_{NWG}/ ng	Empfindlichkeit S/ Extinktion $\cdot ng^{-1}$	Wiederholbarkeit (n = 6)/ %
Konventionelles Graphitrohr	0.03	0.107	6.6
Modifiziertes Graphitrohr	0.02	0.151	3.5

4.1.3 Kalibrierverfahren und Elementgehalte in Chlorwasserstoff

Die wichtigste Voraussetzung für eine Kalibrierung ist, dass die Matrices der zu untersuchenden Proben und der Referenzproben so ähnlich wie möglich sind. Diese Anforderung wird leider oft nicht erfüllt. So sind auch zertifizierte Referenzproben für reaktive Gase nicht erhältlich. Für die Kalibrierung eines Verfahrens zur Untersuchung von Gasen würde sich eine gasförmige Referenzprobe anbieten. Die zu bestimmende Komponente sollte dann in Form einer Verbindung vorliegen, die in der Probe erwartet wird. Am Beispiel der Bestimmung von Eisen in Chlorwasserstoffgas lässt sich die Problematik des geeigneten Kalibrierverfahrens verdeutlichen. Als gasförmige Kalibrierprobe kann eine definierte Menge $Fe(CO)_5$, verdünnt mit Argon eingesetzt werden. $Fe(CO)_5$ siedet bei 102.8 °C ohne Zersetzung [51]. Da aber die Eisenverunreinigungen in Chlorwasserstoffgas als Eisenchloride [52] vorliegen, ist auch hier keine richtige Anpassung der Matrix erfolgt. Eine Kalibrierung mit wässrigen Salzsäurehaltigen Eisenbezugslösungen könnte gerade bei dem Einsatz der GFAAS das Problem lösen. Es wurden verschiedene Verfahren angewandt:

I) **Standard-Kalibrierverfahren** mit gasförmigem $Fe(CO)_5$ in Ar (c (Fe) = 15.6 µg l^{-1} Ar)

II) **Standard-Kalibrierverfahren** mit verdünnten salzsauren Eisenbezugslösungen. Hierbei wurden sechs Bezugslösungen [sub-boiled HCl (1 + 99) mit Eisengehalten im Bereich von 0.16 – 0.8 ng in 20 µl Lösung] analysiert.

III) **Additionsverfahren:** Bei Verwendung von Elementkalibrierlösungen, die mit Salzsäure versetzt wurden, sollte die Matrix nach dem Trocknungs- und Veraschungsschritt ähnlich sein wie bei dem gasförmigen Chlorwasserstoff. Für dieses Kalibrierverfahren werden Kalibrierlösungen mit Gehalten im Bereich von 0.02-0.8 ng Fe in 20 µl Lösung injiziert. Nach Trocknen (T = 120 °C), Veraschen (T = 1200 °C) und Kühlen (T = 300 °C) wird ein konstantes Volumen des Probengases, hier $Fe(CO)_5$ in Ar (m_{Fe} = 0.084 ng), hinzugefügt. Anschließend wird die gesamte Probe bei 2300 °C atomisiert und das Graphitrohr bei 2500 °C gereinigt.

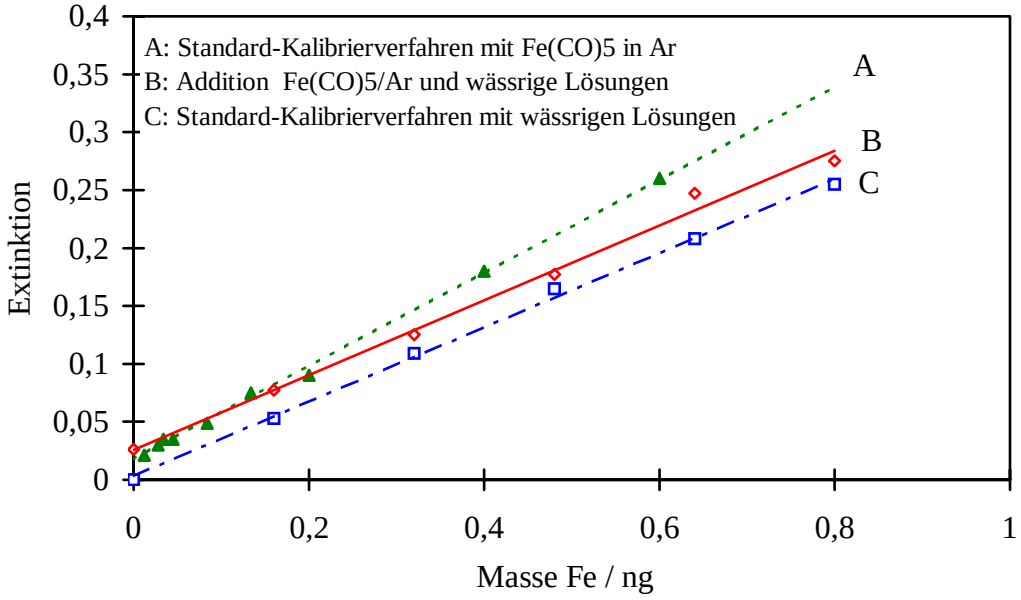

Abb. 4-6 Vergleich der Kalibrierverfahren

Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigten, dass der Einfluss der Matrix Chlorwasserstoff nur minimal ist, da sich die Steigungen und der Achsenabschnitt der drei Kalibrierfunktionen nicht signifikant unterscheiden (A: $y = 0.4031x + 0.0173$; B: $y = 0.3227x + 0.0258$; C: $y = 0.3207x + 0.0034$). Daher wurde das Standard-Kalibrierverfahren mit wässrigen Bezugslösungen als Methode der Wahl angewandt. Dieses Verfahren kann übertragen werden auf die Kalibrierung zur Bestimmung anderer Elemente, für die es keine gasförmigen zertifizierten Referenzproben gibt.

Die quantitative Bestimmung der Elemente Cu, Fe und Ni in Chlorwasserstoff erfolgte nach dem vorgestellten Analysenverfahren mit der GFAAS. Alle Untersuchungen wurden mit den in Kap. 4.1.1 beschriebenen modifizierten pyrolytisch beschichteten Graphitrohren und der Deuterium-Untergrundkorrektur durchgeführt. Ein definiertes Volumen Chlorwasserstoff (0.42 ml) wird innerhalb von 2 s eingestellt. Die mit insgesamt 20 s kurze Analysenzeit erlaubt den Einsatz des Analysenverfahrens in der laufenden Prozesskontrolle, auch wenn es sich nicht um eine kontinuierliche Methode handelt. Die optimierten Messparameter und die verwendeten Temperaturprogramme zur Bestimmung von Cu, Fe und Ni in Chlorwasserstoff sind aus Tab. 4-1 ersichtlich. Die einzelnen Programmschritte sind für

die untersuchten Elemente bis auf die Atomisierungstemperaturen gleich. Es ist sinnvoll nach der Gaseingabe einen Abscheidungsschritt einzufügen um die Adsorption der Elementverunreinigungen an die Graphitoberfläche zu begünstigen und somit eine Anreicherung des Analyten zu erreichen. In dieser Phase ist der Argongasfluss in dem Graphitrohr ausgeschaltet. Abb. 4-7 zeigt eine Gegenüberstellung der elementspezifischen Extinktionen mit und ohne Abscheidungsschritt.

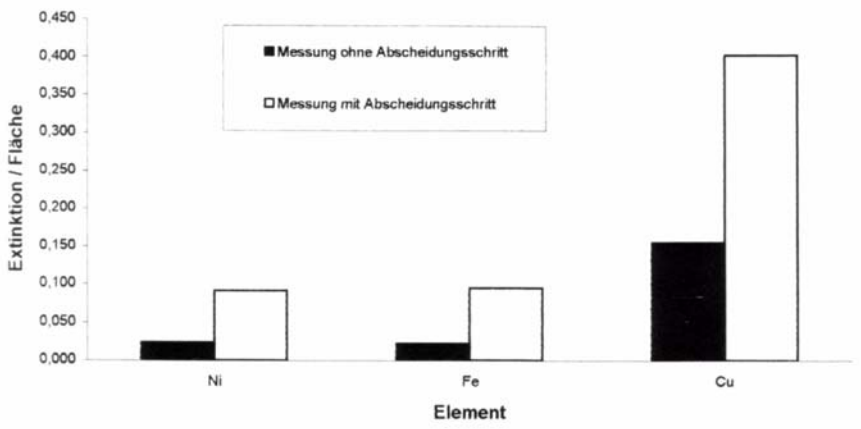

Abb. 4-7 Abhängigkeit der elementspezifischen Extinktionen

Die verwendeten Wellenlängen, Spaltbreiten und jeweiligen Atomisierungstemperaturen für die Bestimmung der Elemente sind farbig unterschieden.

Tab. 4-1 Experimentelle Parameter zur Bestimmung von Cu, Fe und Ni in HCl

Element:	Cu; Fe; Ni			
Wellenlänge:	218.0 nm; 248.3 nm ; 232.5 nm			
Spaltbreite:	0.5 nm; 0.2 nm; 0.2 nm			
Programmschritt	**Temperatur/ °C**	**Zeit/ s**	**Temperaturanstieg/ °C·s^{-1}**	**Argonfluss/ ml·min^{-1}**
Vorbehandlung	300	3	300	100
Probengaseingabe	300	4*	Aus[1]	0
Abscheidungsschritt	900	4	Aus[1]	200
Atomisierung	2100; 2300; 2400	4	Aus[1]/TC[2]	0
Reinigung	2500	5	Aus[1]	300

*[1]Aus: schnellst mögliche Aufheizrate: 2000°C/s; [2]TC: optische Temperaturkontrolle; *2 s Verzögerung*

Tab. 4-2 zeigt die Elementkonzentrationen in Chlorwasserstoff (99.8% bzw. 2.8) sowie die berechneten Nachweisgrenzen ($m_{NWG} = 3 \cdot s_{Bl} \cdot S^{-1}$; s_{Bl}: Standardabweichung des Blindwerts; S: Empfindlichkeit; 3: statistische Sicherheit von 99.7%)

Zur Berechnung der Elementkonzentrationen wurden die Signalflächen herangezogen. Die Wiederholstandardabweichung für Langzeitmessungen über 6 Stunden liegt zwischen 1.0 und 2.9 % (n = 8).

Tab. 4-2 Elementkonzentrationen (Standardabweichung s) und Nachweisgrenzen (NWG) in Chlorwasserstoff (2.8)

	Cu	Fe	Ni
HCl	< NWG	19.50 $\mu g \cdot l^{-1}$ Gas (s = 5.3%)	3.40 $\mu g \cdot l^{-1}$ Gas (s = 13.0%)
Absolute NWG	0.060 ng	0.039 ng	0.009 ng
NWG	3.00 $\mu g \cdot l^{-1}$	1.95 $\mu g \cdot l^{-1}$	3.70 $\mu g \cdot l^{-1}$

In Hinblick auf die in Kap. 2 gestellten Anforderungen an ein Analysenverfahren für die Untersuchung von reaktiven Prozessgasen erfüllt das in diesem Kapitel vorgestellte Analysenverfahren wesentliche Merkmale:

- Eine nachweistarke Methode, mit der nicht kontinuierlich aber in kurzen Zeitabständen (ca. 20 s pro Messung) die Elementkonzentrationen in der Gasphase bestimmt werden können, scheint auch für die Überwachung bzw. Überprüfung der Kontaminationen der im Halbleiterproduktionsprozess eingesetzten reaktiven Gase besonders geeignet.
- Gerade die Graphitrohratomabsorptionsspektrometrie bietet den Vorteil hinsichtlich der Kalibrierung von Gasen, für die es keine zertifizierten Referenzproben gibt. Mit Hilfe des Temperaturprogramms für den Graphitofen lässt sich im Fall der chlorierten Prozessgase, wie HCl, durch Verwendung von mit Salzsäure verdünnten Elementbezugslösungen die Matrix bzw. die Verbindungsform der Verunreinigung angleichen.
- Nicht zuletzt ist die Inertheit des Instrumentariums (Graphitrohrofen) gegenüber den äußerst reaktiven und korrosiven Matrices ein entscheidender Vorteil.

4.1.4 Abhängigkeit der elementspezifischen Extinktion von der Zeit der Probennahme

Die Analyse der reaktiven Prozessgase kann nur als Gesamtanalyse des Gases und des Einflusses durch die Materialien des Druckgasbehälters, der Reduzierventile, Gasleitungen u.s.w. betrachtet werden. Es ist anzunehmen, dass die Zeit vor dem Öffnen des Hauptventils, sprich die Lagerungszeit des Druckgasbehälters, als auch die Dauer der Gasphasenanalyse einen erheblichen Einfluss auf die Elementkontaminationen haben. So sollten die Elementkonzentrationen der Verunreinigungen direkt nach Öffnen des Hauptventils, verursacht durch den mechanischen Abrieb der Korrosionsprodukte, wesentlich größer sein als zu einem späteren Zeitpunkt. Es wurden Chlorwasserstoffgase in den Reinheiten von 99.999 % (5.0) und 99.8 % (2.8) untersucht. Abb. 4-8 zeigt die Abhängigkeit der elementspezifischen Extinktionen von der Öffnungszeit des Hauptventils. In beiden Fällen war die Extinktion und damit die Elementkonzentration direkt nach dem Öffnen des Hauptventils am höchsten, fiel stark ab und pendelte sich auf einen niedrigen konstanten Wert ein. Aus Abb. 4-8 ist ersichtlich, dass die Reinheit des Prozessgases keinen signifikanten Einfluss auf die Eisenkonzentration hat und somit offensichtlich die Kontamination im Gasversorgungssystem entsteht.

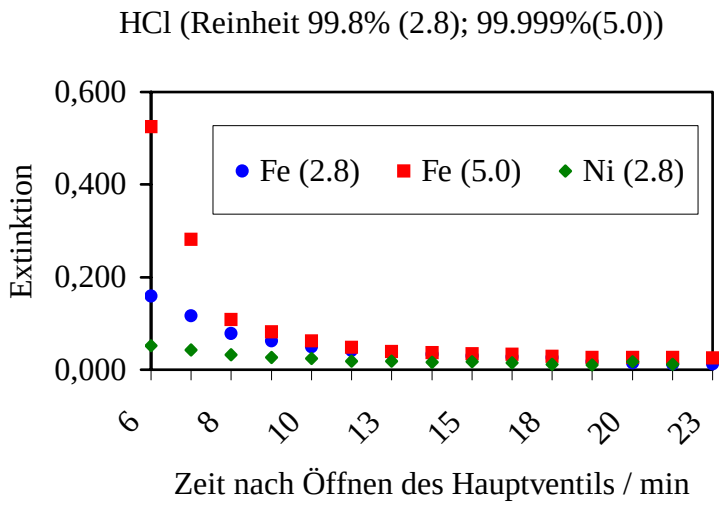

Abb. 4-8 Abhängigkeit der elementspezifischen Extinktion von der Zeit der Probennahme (HCl)

4.2 Anwendung der GFAAS auf die direkte Analyse von Chlor, Bortrichlorid und Dichlorsilan

Ebenso wie Chlorwasserstoff wurden die reaktiven Prozessgase Chlor, Bortrichlorid und Dichlorsilan in der Halbleitertechnik bei unterschiedlichen Prozessen eingesetzt. Chlor wird hauptsächlich zum Abtragungsätzen der Siliziumschicht von VLSI-Chips verwendet, wohingegen Bortrichlorid für den ***C**hemical **V**apour **D**eposition*-Prozess (CVD) zur Abscheidung von Bor, Bornitrid und Borcarbid das wichtigste Ausgangsmaterial ist. Die Übertragung der bei den Untersuchungen von Chlorwasserstoff gewonnenen Erkenntnisse (Kap. 4.1) sollten eine direkte Analyse der Prozessgase ohne Probenvorbereitung ermöglichen. Dichlorsilan unterscheidet sich von den anderen Prozessgasen unter anderem durch extreme Hydrolyseempfindlichkeit. Schon geringste Feuchtigkeitsmengen verursachen die Bildung von festem SiO_2, das sich überall im System ablagern kann und damit ein zusätzliches Problem bei der Probenzuführung darstellt.

Das in Kap. 4.1 beschriebene modifizierte GFAAS-System wurde für die Untersuchungen der weiteren Prozessgase eingesetzt. Das Temperaturprogramm für den Graphitrohrofen wurde entsprechend dem zu bestimmenden Element und der Probenmatrix optimiert.

4.2.1 Direkte Analyse von Chlor und Bortrichlorid

Für die quantitative Bestimmung der Elemente Kupfer, Eisen und Nickel in Chlor und Bortrichlorid wird ein Injektionsvolumen von 0.42 ml innerhalb von 2 s injiziert. Die optimierten Messparameter und die verwendeten Temperaturprogramme zur Bestimmung von Kupfer, Eisen und Nickel in Chlor und Bortrichlorid sind in Tab. 4-3 und Tab. 4-4 eingetragen.

Tab. 4-3 Experimentelle Parameter zur Bestimmung von Cu, Fe und Ni in Cl_2

Programmschritt	**Temperatur/ °C**	**Zeit/ s**	**Temperaturanstieg/ °C·s^{-1}**	**Argonfluss/ ml·min^{-1}**
Element:	Cu			
Wellenlänge:	218.0 nm			
Spaltbreite:	0.5 nm			
Vorbehandlung (1)	800	2	800	100
Probengaseingabe (2)	800	4*	Aus[1]	0
Abscheidungsschritt (3)	800	4	Aus[1]	200
Atomisierung (4)	2200	6	Aus[1]/TC[2]	0
Reinigung (5)	2400	7	Aus[1]	300
Element:	Fe			
Wellenlänge:	248.3 nm			
Spaltbreite:	0.2 nm			
(1)	900	2	900	100
(2)	900	4*	Aus[1]	0
(3)	900	4	Aus[1]	200
(4)	2300	6	Aus[1]TC[2]	0
(5)	2450	7	Aus[1]	300
Element:	Ni			
Wellenlänge:	232.5 nm			
Spaltbreite:	0.2 nm			
(1)	600	2.5	600	100
(2)	600	4*	Aus[1]	0
(3)	600	4	Aus[1]	200
(4)	2400	6	Aus[1]/TC[2]	0
(5)	2600	7	Aus[1]	300

[1]Aus: schnellst mögliche Aufheizrate: 2000°C/s; [2]TC: optische Temperaturkontrolle; *2 s Verzögerung

Tab. 4-4 Experimentelle Parameter zur Bestimmung von Cu, Fe und Ni in BCl_3

Programmschritt	**Temperatur/°C**	**Zeit/s**	**Temperaturanstieg/ °C·s^{-1}**	**Argonfluss/ ml·min^{-1}**
Element:	Cu			
Wellenlänge:	218.0 nm			
Spaltbreite:	0.5 nm			
Vorbehandlung (1)	1000	9	1000	100
Probengaseingabe (2)	1000	4*	Aus[1]	0
Abscheidungsschritt (3)	1000	4	Aus[1]	200
Atomisierung (4)	2300	6	Aus[1]/TC[2]	0
Reinigung (5)	2700	3	Aus[1]	300
Element:	Fe			
Wellenlänge:	248.3 nm			
Spaltbreite:	0.2 nm			
(1)	1100	4	1100	100
(2)	1100	5*	Aus[1]	0
(3)	1100	5	Aus[1]	200
(4)	2300	6	Aus[1]/TC[2]	0
(5)	2700	3	Aus[1]	300
Element:	Ni			
Wellenlänge:	232.5 nm			
Spaltbreite:	0.2 nm			
(1)	1000	9	1000	100
(2)	1000	4*	Aus[1]	0
(3)	1000	4	Aus[1]	200
(4)	2500	6	Aus[1]/TC[2]	0
(5)	2700	3	Aus[1]	300

[1]Aus: schnellst mögliche Aufheizrate: 2000°C/s; [2]TC: optische Temperaturkontrolle; *2 s Verzögerung

4.2.1.1 Kalibrierung und Elementgehalte

In Analogie zur Analyse von Chlorwasserstoff wurde beispielhaft anhand verschiedener Kalibrierverfahren der Einfluss der Matrix auf die Bestimmung von Eisen in Chlor und Bortrichlorid untersucht werden. Bei Anwendung des Standard-Kalibrierverfahrens mit salzsauren Bezugslösungen wurden in Analogie zur Kalibrierung der Chlorwasserstoffanalyse (Kap. 4.1.3) verdünnte salzsaure Elementbezugslösungen verwendet. Für die Analyse von Bortrichlorid fanden methanolische Elementkalibrierlösungen ihren Einsatz, da hierbei höhere Empfindlichkeiten erreicht werden. Zur Bestimmung von Eisen wurde das Standard-Kalibrierverfahren mit wässrigen Eisenbezugslösungen mit dem Standard-Kalibrierverfahren mit gasförmigem Eisenpentacarbonyl in Argon (c (Fe) = 15.6 µg l^{-1}) verglichen.

In Tab. 4-5 sind die Elementkonzentrationen und Nachweisgrenzen ($m_{NWG} = 3\ s_{Bl}\ S^{-1}$; s_{Bl}: Standardabweichung des Blindwerts; S: Empfindlichkeit; 3: statistische Sicherheit von 99.7%) für die verwendeten Verfahren gegenübergestellt. Zur Berechnung der Elementkonzentrationen wurden die Signalflächen herangezogen.

Tab. 4–5 Elementkonzentrationen (s: Standardabweichung für n = 5) und Nachweisgrenzen (NWG) von Cu, Ni und Fe in Chlor und Bortrichlorid

	Cu	Ni	Fe (Standard-Kalibrierverfahren mit wässrigen Bezugslösungen)	Fe (Standard-Kalibrierverfahren mit $Fe(CO)_5$/Ar)
Cl_2	1.89 µgl^{-1} Gas (s = 2.0 %)	0.18 µgl^{-1} Gas (s = 2.9 %)	0.54 µgl^{-1} Gas (s = 1.2 %)	0.48 µgl^{-1} Gas (s = 2.1 %)
Absolute NWG	0.036 ng	0.074 ng	0.010 ng	0.008 ng
NWG	1.80 µgl^{-1}	3.70 µgl^{-1}	0.50 µgl^{-1}	0.40 µgl^{-1}
BCl_3	0.12 µgl^{-1} Gas (s = 8.9 %)	0.25 µgl^{-1} Gas (s = 5.9 %)	0.10 µgl^{-1} Gas (s = 4.0 %)	0.11 µgl^{-1} Gas (s = 5.4 %)
Absolute NWG	0.005 ng	0.028 ng	0.011 ng	0.015 ng
NWG	0.25 µgl^{-1}	1.40 µgl^{-1}	0.55 µgl^{-1}	0.75 µgl^{-1}

Wie schon bei der Analyse von Chlorwasserstoff (Kap. 4.1) festgestellt, ist auch für die Untersuchung der reaktiven Prozessgase Chlor und Bortrichlorid eine Kalibrierung mit angesäuerten wässrigen Elementbezugslösungen unter Verwendung des Standard-Kalibrierverfahrens möglich. Die Abweichungen der mit Hilfe des Standard-Kalibrierverfahrens mit wässrigen Eisenbezugslösungen sowie des Standard-Kalibrierverfahrens mit $Fe(CO)_5$/Ar ermittelten Eisengehalte sind nicht signifikant. Somit eröffnet sich auch für die Bestimmung von Elementen in Chlor und Bortrichlorid, für die keine gasförmigen Referenzproben existieren, die Möglichkeit der Kalibrierung mit wässrigen Elementbezugslösungen, welche mit Salzsäure angesäuert werden.

4.2.1.2 Abhängigkeit der elementspezifischen Extinktion von der Zeit der Probennahme

Die Bedeutung einer Analysenmethode zur direkten Untersuchung von reaktiven Prozessgasen wird wiederum anhand der Messungen der elementspezifischen Extinktion von der Zeit unterstrichen. Abb. 4-9 und Abb. 4-10 zeigen den Einfluss der Öffnungszeit des Hauptventils auf die elementspezifischen Extinktionen bei der Untersuchung von Chlor und Bortrichlorid. Im Fall der Analyse von Chlor zeigt sich ein ähnlicher Verlauf wie schon bei der Analyse von Chlorwasserstoff. Die Extinktion und damit die Elementkonzentrationen waren direkt nach dem Öffnen des Hauptventils am höchsten und fielen auf einen niedrigen konstanten Wert ab. Dieses Verhalten spricht dafür, dass auch hier zunächst angereicherte bzw. durch Abrieb hervorgerufene Kontaminationen aus dem Hauptventil gespült werden, bis sich nach einiger Zeit ein konstantes Kontaminationsniveau einstellt.

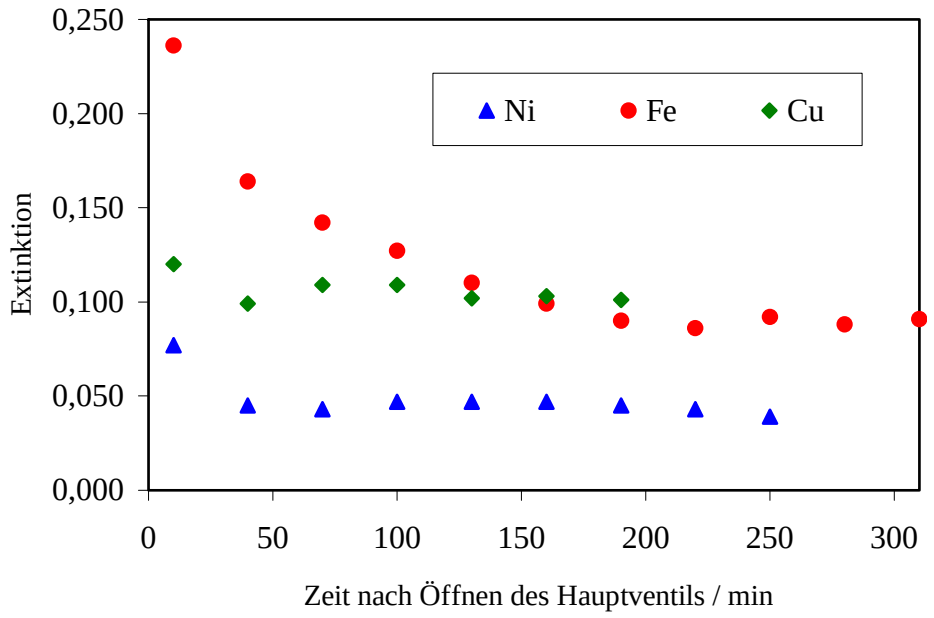

Abb. 4-9 Abhängigkeit der elementspezifischen Extinktionen von der Zeit der Probennahme (Chlor) (Langzeitmessung)

Ein ähnliches Bild zeigt sich bei den Bestimmungen von Eisen in Bortrichlorid über einen Zeitraum von ca. 180 min (Abb. 4-10). Die Beobachtung der Kupfer- und Nickelsignale, abhängig von der Öffnungszeit des Hauptventils, beschreibt hingegen einen gegenläufigen Trend. Erst nach einer Zeit von ungefähr 80 min stellt sich eine konstant hohe Signalintensität ein. Dieser Verlauf lässt den Rückschluss zu, dass hier nicht vorher angereicherte oder durch Abrieb zugefügte Elementkontaminationen direkt nach Öffnen herausgespült werden und sich dann auf ein niedriges Niveau einpendeln. Vielmehr steigt die Elementkonzentration mit der Zeit langsam an, so dass der Ursprung der Kontamination im Probengas selbst sein muss bzw. Absorptionsprozesse an den Leitungswänden im Gasversorgungssystem eine schnelle Einstellung eines konstanten Kontaminationslevels verhindern.

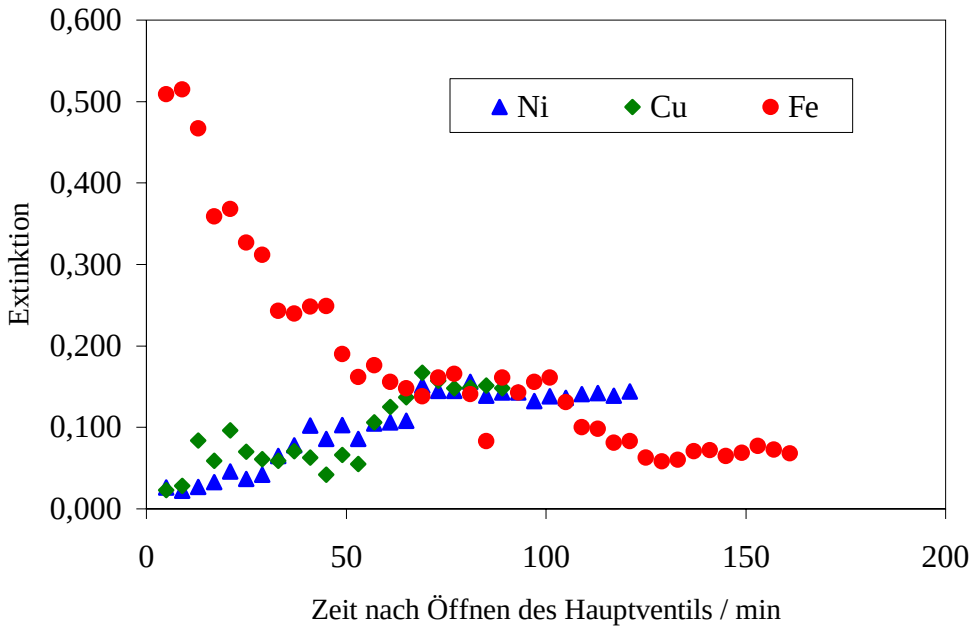

Abb. 4-10 Abhängigkeit der elementspezifischen Extinktionen von der Zeit der Probennahme (Bortrichlorid) (Langzeitmessung)

Die Ergebnisse bestätigen wiederum die Notwendigkeit einer Analysenmethode zur direkten Untersuchung der Prozessgase. Unterschiedliche Elementgehalte zu verschiedenen Zeitpunkten würden das Ergebnis verfälschen, welches mit einer indirekten Methode, über einen definierten Zeitraum gemittelt, erhalten wird.

4.2.2 Direkte Analyse von Dichlorsilan

Dichlorsilan wird in elektropolierten Edelstahldruckgasbehältern gelagert. Die Abfüllung erfolgt unter Verflüssigung des Gases bei ca. 2 bar und einer Temperatur von 15°C [53]. Es ist darauf zu achten, dass die Gasflaschen vollständig evakuiert werden, da Dichlorsilan sehr empfindlich gegenüber Feuchtigkeit reagiert.

$$SiH_2Cl_2 + 2H_2O \rightarrow SiO_2\downarrow + 2\,HCl + 2H_2 \qquad \text{(Gl. 6)}$$

Es ist über 55 °C selbstentzündlich und kann mit Luft schon bei 32 °C ein spontan explosionsfähiges Gemisch bilden. Neben der Korrosivität des Probengases stellt die extreme Hydrolyseempfindlichkeit ein zusätzliches Problem bei der Probenzuführung dar. Ein kommerzielles Gasmischsystem, das automatisch bis zu drei verschiedene Gase mischt bzw. die jeweiligen Gasflüsse regelt, konnte zur Dosierung von Dichlorsilan nicht eingesetzt werden, da trotz permanenter Spülung des gesamten Zuführungssystems mit Argon sich der entsprechende Massendurchflussregler mit SiO_2-Partikeln zusetzte. Zudem kondensierte Dichlorsilan (Dampfdruck bei T = 20 °C: 1.7 bar [53]) vor dem Wirbelstromfilter in den Zuleitungen aus. Aufgrund der so gewonnenen Erkenntnisse wurde das Probenzuführungssystem wie in Abb. 4-11 modifiziert.

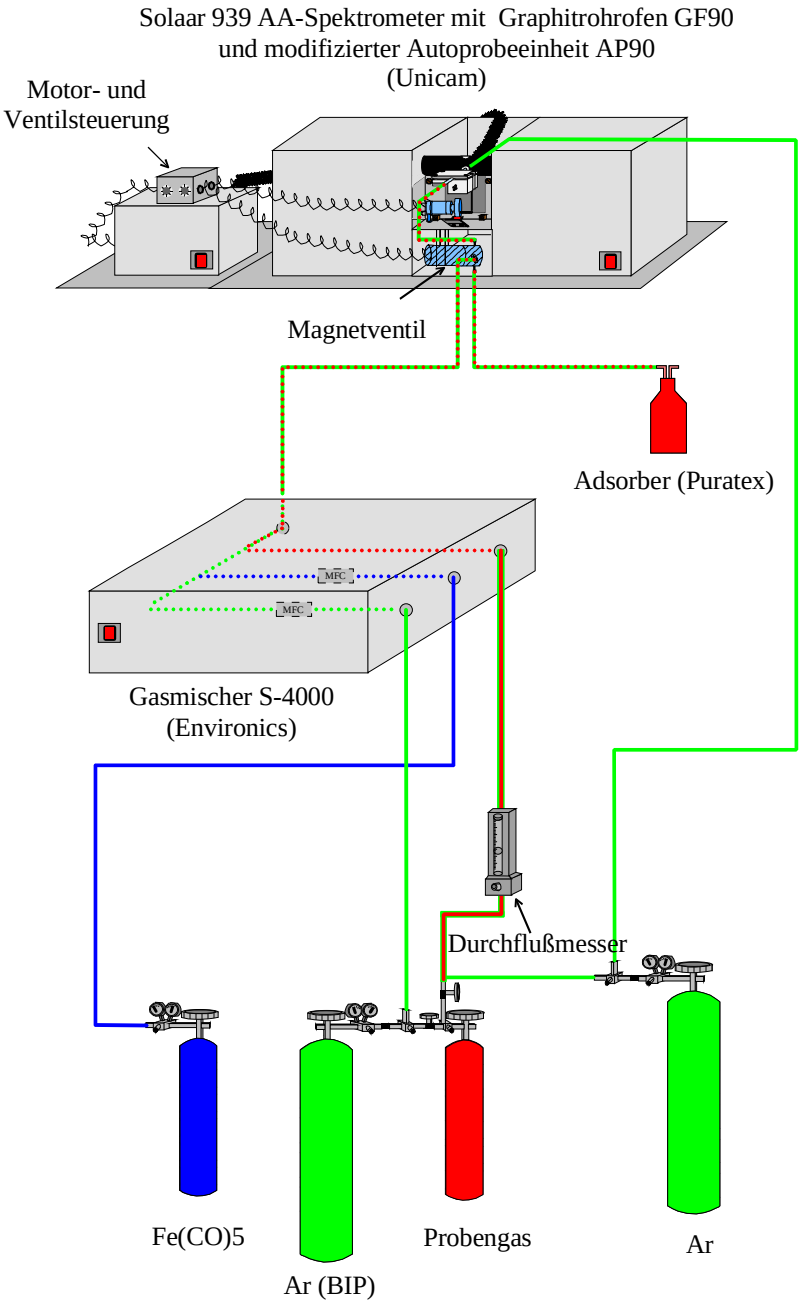

Abb. 4-11 Experimenteller Aufbau für die direkte Analyse von Dichlorsilan

Dichlorsilan wird über einen aus PTFE gefertigten Schwebekörperdurchflussmesser dosiert. Lediglich die Argon- und Kalibriergasregulierung erfolgt über den Gasmischer S-4000. Das gesamte System wird permanent mit Argon gespült. Zudem ist durch die Beheizung der Probengasflasche und Gasleitungen auf 30 °C ein konstanter Gasfluss gewährleistet. Die Zuleitungen bestehen aus PFA und werden zusätzlich von PE-Schläuchen,

welche mit Argon durchspült werden, ummantelt um einen Feuchtigkeitsdurchtritt durch die Schlauchwände zu verhindern.

4.2.2.1 Interferenzen

Das Atomisierungssignal von Eisen wird durch ein hohes Untergrundsignal, das mit Hilfe der D_2-Untergrundkompensation nicht eliminiert werden kann, überlagert (Abb. 4-12). Die Form des Signals ist ein Hinweis für fein strukturierte Molekülbanden. Verglichen mit Literaturdaten [54; 55] scheint der Übergang $C^2\Pi$ - $X^2\Pi$ bei λ = 248.82 m für das SiCl-Molekül verantwortlich für die spektrale Interferenz.

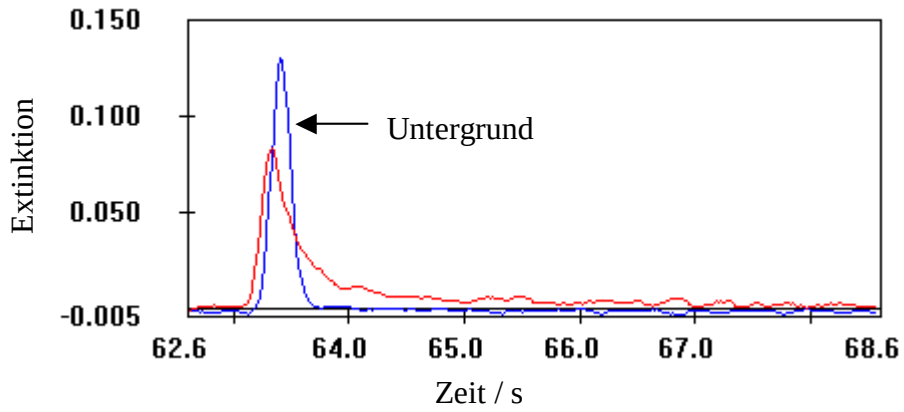

Abb. 4-12 Atomisierungssignal Fe in Dichlorsilan bei Verwendung eines pyrolytisch beschichteten Graphitrohrs *ohne* Zugabe von HF

Zur Reduzierung der spektralen Interferenzen wurde eine HF-Atmosphäre im Graphitrohr generiert, indem vor der Probengaseingabe zunächst eine 5 %ige HF-Lösung vorgelegt wird. Das durch die Reaktion von HF und SiH_2Cl_2 bei T = 500 °C gebildete SiF_4 kann aus dem Graphitrohr entweichen, bevor es zur Adsorption an der Rohrwand kommt. Das entsprechende Temperaturprogramm ist aus Tabelle 4-6 zu entnehmen.

Tab. 4-6 Experimentelle Parameter zur Bestimmung von Fe und Ni in Dichlorsilan

Programmschritt	**Temperatur/ °C**	**Zeit/ s**	**Temperaturanstieg/ °C s^{-1}**	**Argonfluss/ ml min^{-1}**
Element:	Fe			
Wellenlänge:	248.3 nm			
Spaltbreite:	0.2 nm			
Trocknung (1)	120	10	10	0
Vorbehandlung (2)	500	4	50	0
Probengaseingabe (3)	500	4*	Aus[1]	0
Abscheidungsschritt (4)	1100	10	50	200
Atomisierung (5)	2100	4	Aus[1]/TC[2]	0
Reinigung (6)	2500	4	Aus[1]	300
Element:	Ni			
Wellenlänge:	232.5 nm			
Spaltbreite:	0.2 nm			
(1)	120	10	10	0
(2)	500	4	50	0
(3)	500	4*	Aus[1]	0
(4)	1100	10	50	200
(5)	2400	4	Aus[1]/TC[2]	0
(6)	2500	4	Aus[1]	300

[1]Aus: schnellst mögliche Aufheizrate: 2000°C/s; [2]TC: optische Temperaturkontrolle; *2 s Verzögerung

In Abb. 4-13 ist deutlich zu erkennen, dass durch die beschriebene Vorgehensweise das Untergrundsignal reduziert werden kann und somit eine Verbesserung des Signal-Untergrund-Verhältnisses erreicht wird.

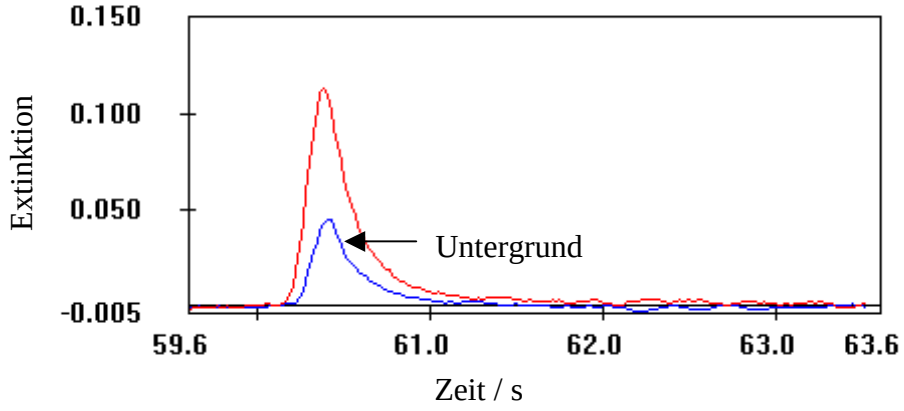

Abb. 4-13 Atomisierungssignal Fe in Dichlorsilan bei Verwendung eines pyrolytisch beschichteten Graphitrohrs *mit* Zugabe von HF

4.2.2.2 Kalibrierung und Elementgehalte

Die Kalibrierung der vorgestellten Analysenmethode zur Bestimmung von Eisen und Nickel in Dichlorsilan erfolgte durch das Standard-Kalibrierverfahren mit wässrigen Elementbezugslösungen (5 % HF).

Abb. 4-14 zeigt beispielhaft die Kalibrierfunktion für die Bestimmung von Eisen in Dichlorsilan.

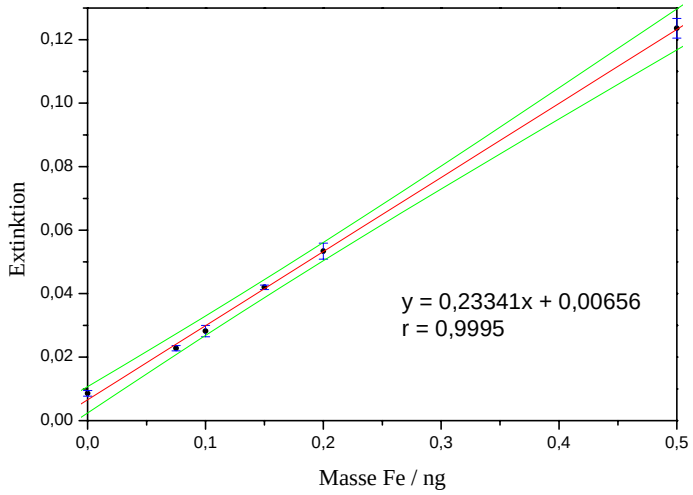

Abb. 4-14 Kalibrierung Fe in SiH_2Cl_2/5 % HF

In Tab. 4-7 sind die Elementkonzentrationen und Nachweisgrenzen (3s-Kriterium) aufgeführt. Zur Berechnung der Elementkonzentrationen wurden die Signalflächen herangezogen.

Tab. 4-7 Elementkonzentrationen (s = Standardabweichung für n = 5) und Nachweisgrenzen (NWG) in Dichlorsilan

	Fe	Ni
SiH_2Cl_2	1.09 μgl^{-1} Gas (s = 2.0 %)	< NWG
Absolute NWG	0.009 ng	0.008 ng
NWG	0.450 μgl^{-1}	0.380 μgl^{-1}

4.2.2.3 Abhängigkeit der eisenspezifischen Extinktion von der Zeit der Probennahme

Ebenso wie schon bei der Analyse der reaktiven Prozessgase HCl, Cl_2 und BCl_3, zeigt die Beobachtung der eisenspezifischen Extinktion, dass sich die Konzentration der Eisenkontamination im Gasfluss mit der Zeit verändert (Abb. 4-l5). Der Verlauf der zeitlichen Abhängigkeit ist ähnlich wie bei der Untersuchung der Gase HCl und Cl_2. Direkt nach dem Öffnen des Hauptventils ist die größte Eisenkonzentration zu beobachten, um sich dann nach ca. 90 min auf einen nahezu konstanten niedrigen Wert einzupendeln.

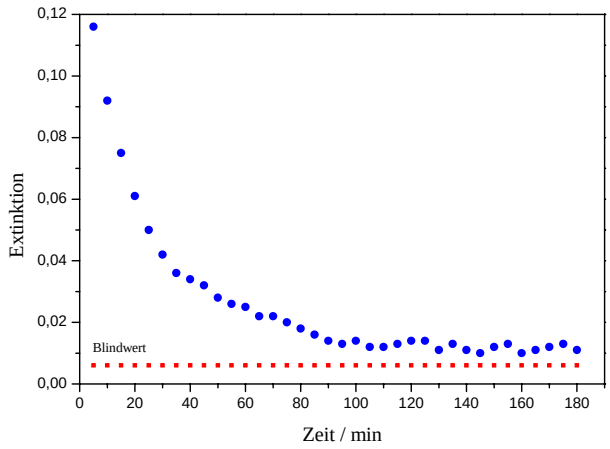

Abb. 4-15 Abhängigkeit der eisenspezifischen Extinktion von der Zeit der Probennahme (Dichlorsilan)

4.3 Einsatz der Mikrowellen-induzierten Plasma – Atomemissionsspektrometrie (MIP-AES) für die Analyse von Chlorwasserstoff

Für die Analyse von Chlorwasserstoff konnte die Leistungsfähigkeit des verwendeten GFAAS-Systems gezeigt werden, auch wenn eine kontinuierliche Überwachung des reaktiven Probengases im Prozess nicht möglich ist, da die Zeitabstände zwischen den einzelnen Analysen ca. 30 s betragen. Alternativ zur GFAAS sollte daher ein *On-line-Monitoring* Verfahren auf der Basis der MIP-AES entwickelt werden, welches die genannten Anforderungen hinsichtlich der Reaktivgasanalytik erfüllt.

Der Einsatz des MIP bietet gegenüber der Nutzung eines Induktiv gekoppelten Plasmas einige wesentliche Vorteile, die immer wieder zu neuen apparativen Entwicklungen führten [56]. Die Anregungsquellen werden mit leicht erhältlichen und preisgünstigen Generatoren betrieben und arbeiten mit niedrigen Gasströmen. Verschiedenste Arrangements und Einkopplungstechniken für Mikrowellen wurden entwickelt. Einige dieser Plasmatypen spielen heute als Strahlungsquellen für die optische Atomspektrometrie [57] eine wichtige Rolle und werden auch als Ionenquellen für die Massenspektrometrie [58, 59] eingesetzt.

In der Entwicklung von MIP-Anwendungen stand lange Zeit die Konstruktion von neuen Resonatorkammertypen im Vordergrund. Variationen der sogenannten BEENAKKER-Kammer und elektromagnetische Oberflächenwellen erzeugende Resonatorsysteme sind die am häufigsten genutzten mikrowellenunterstützten Anregungsquellen in der Atomemissionsspektrometrie [60]. Daneben gibt es neuere Systeme wie die sogenannte Mikrowellenplasmatorch [61] und die *Strip-Line*-Quelle [62].

BEENAKKER- und Rechteck-Kammern

Der bekannteste Typ einer Resonatorkammer ist die im TM_{010}-Mode betriebene *BEENAKKER*-Kammer. Bei dieser Kammer wird eine stehende elektromagnetische Welle innerhalb eines Hohlzylinders mit ca. 10 cm Innendurchmesser und ca. 2 cm Höhe erzeugt. Der Mode beschreibt die räumliche Ausrichtung der elektromagnetischen Welle, die sich innerhalb der aus gut leitenden Materialien hergestellten Resonatorkammern ausbreitet. TM ist die Abkürzung für „*transverse magnetic*“ und weist auf die senkrechte Orientierung des magnetischen Feldes bezüglich der Zylinderachse der BEENAKKER-Kammer hin. Die Indices beschreiben die Anzahl der vollen Wellenlängen auf dem Kammerumfang (0), die Anzahl der halben Wellenlängen auf dem Radius (1) und die Anzahl der halben Wellenlängen entlang der Zylinderachse (0) [63]. Zur Plasmastabilisierung werden Quarzglasröhrchen mit Durchmessern zwischen 1 mm und wenigen Zentimetern verwendet [57, 64-70].

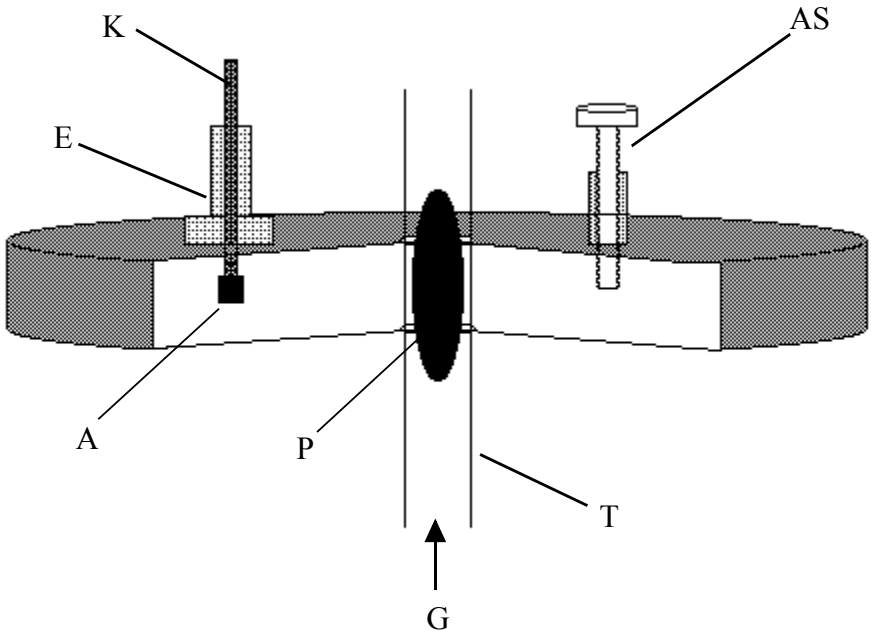

Abb. 4-16 BEENAKKER-Kammer oder TM_{010}-Resonator [64]: A: Antenne, AS: Abstimmschraube, E: Einkopplungskanal, G: Gasfluss, K: Koaxialkabel, P: Plasma, T: Torch

Als Plasmagase dienen Argon oder Helium. Die Mikrowellenenergie wird über Koaxialkabel eingekoppelt, so dass die maximale Leistung auf ca. 250 W begrenzt ist. Die fadenförmigen Plasmen reagieren empfindlich auf den Eintrag von feuchten Aerosolen, so dass dieser Plasmatyp vor allem in Verbindung mit der elektrothermischen Verdampfung und als Detektor für die Gaschromatographie eingesetzt wird [71]. Modifizierte Versionen der BEENAKKER-Kammer sind mit verbesserten Abstimmeinrichtungen und Energieeinkopplungen ausgerüstet. Der Einsatz unterschiedlichster Torch-Designs [69] ermöglicht die Erzeugung toroidaler Plasmen, die auch bei Zuführung feuchter Aerosole stabil arbeiten.

Rechteck-Kammern mit den Moden TE_{101} (Abb. 4-9) bzw. TE_{102} werden von MATUSIEWICZ [72, 73] und BROEKAERT [74] beschrieben. Die Mode-Bezeichnung weicht bei diesen rechteckigen Modellen etwas von der oben beschriebenen zylindrischen BEENAKKER-Kammer ab. TE steht für „*transverse electric*“, d.h. der Vektor der elektrischen Feldstärke steht rechtwinklig zur Ausbreitungsrichtung der elektromagnetischen Welle. Die drei Indices bezeichnen die Anzahl der halben Wellenlängen in jeder Ebene der Kammer (TE_{101}: $\lambda/2$ auf dem Querschnitt der Kammer, $\lambda/2$ in Ausbreitungsrichtung; TE_{102}: $\lambda/2$ auf dem Querschnitt der Kammer, $2\cdot\lambda/2$ in der Ausbreitungsrichtung) [64]. Gegenüber der konventionellen BEENAKKER-Kammer sind Rechteckkammern leichter abstimmbar und unempfindlicher gegenüber Probeneintrag. Hinter der Plasmasäule befindet sich ein beweglicher Schieber, der es ermöglicht, das Feldstärkemaximum in der sich ausbildenden stehenden Welle in den Bereich des Entladungsrohres zu schieben. Der Resonator ist über einen Rechteckhohlleiter direkt mit dem Magnetron verbunden, so dass hohe Leistungseinkopplungen bis über 1 kW ohne Überlastungsgefahr möglich sind und damit höhere Plasmatemperaturen erreicht werden können.

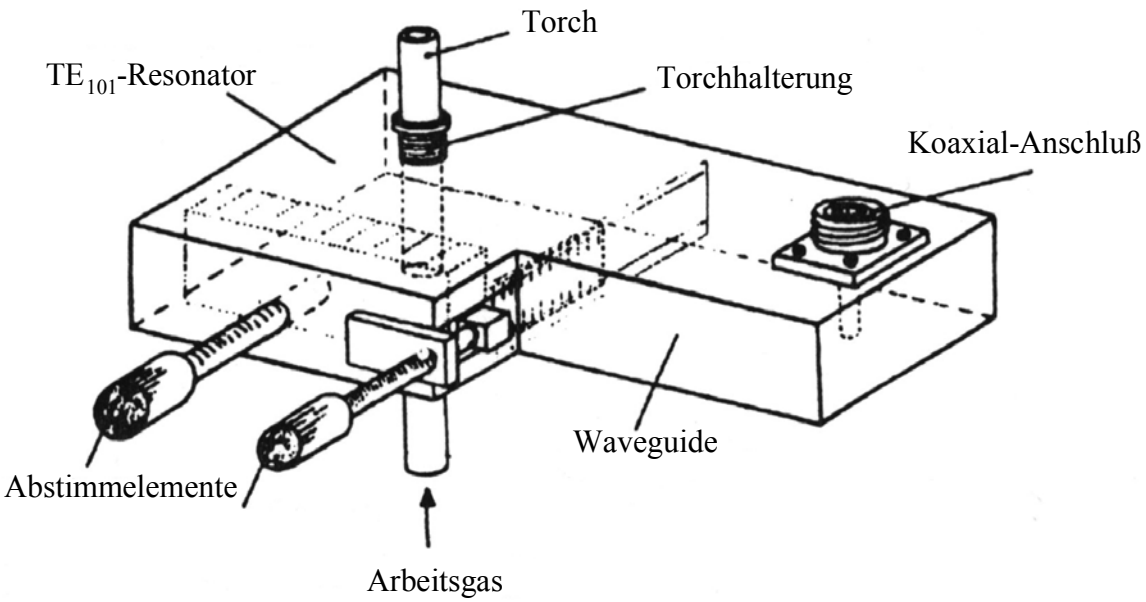

Abb. 4-17 TE_{101}-Kammer [72]

Das in diesem Mode betriebene Plasma kann mit Argon, Helium, Stickstoff, Luft und sogar mit reinem Sauerstoff stabil betrieben werden. Verbesserungen im Torch-Design und der Einsatz leistungsfähiger Zerstäubersysteme könnten die TE_{101}-Kammer zu einer ernstzunehmenden Konkurrenz zum ICP werden lassen. Eine besonders interessante Anwendung einer Rechteckkammer ist die Kopplung mit einem als Verdampfungseinheit genutzten Graphitrohrofen zur Analyse von Schwermetallen in biologischen Proben [75].

Surfatron und Waveguide-Surfatron (Plasmaquellen basierend auf der Erzeugung von elektromagnetischen Oberflächenwellen)

Ein mikrowelleninduziertes Plasma, das nicht durch ein stehendes Feld in einem Hohlraum erzeugt wird, sondern durch Oberflächenwellen in einer Art Koaxialleiter, wird als *Surfatron* bezeichnet. Der Name Surfatron leitet sich von **surfa**ce-wave und Magne**tron** ab.

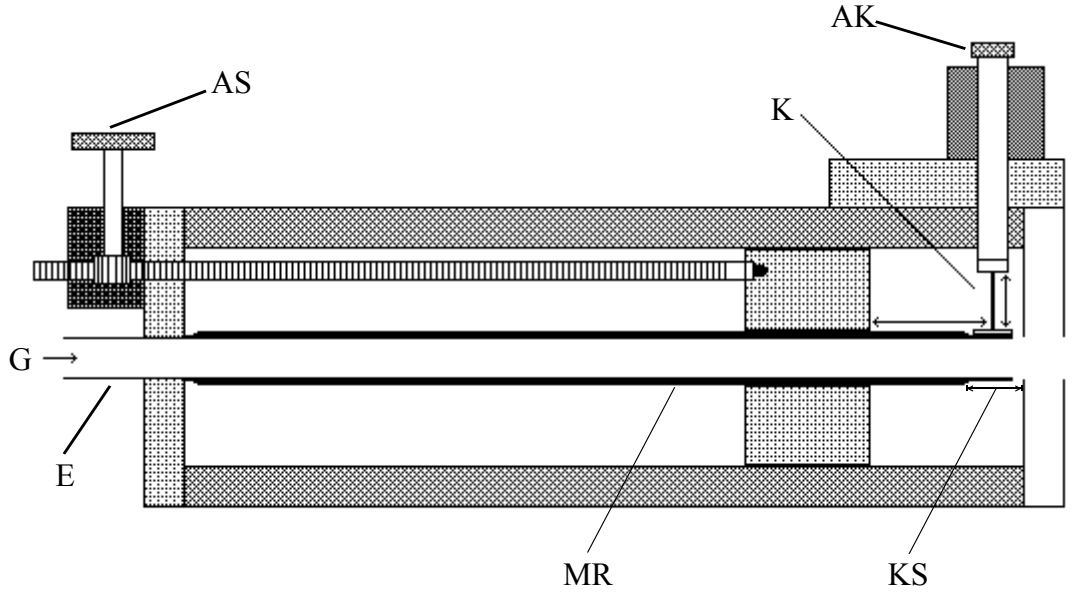

Abb. 4-18 Schematischer Aufbau eines Surfatrons; AK: Anschluß für Koaxialkabel, AS: Abstimmschraube, E: Entladungsrohr, G: Plasmagasstrom, K: Kopplungsstift, KS: kapazitiver Spalt, MR: Metallrohr [76]

Die von einem Magnetron erzeugte und über ein Koaxialkabel eingekoppelte Mikrowelle verläuft über die Oberfläche eines Metallrohres, das ein Entladungsrohr umschließt. Ein Ende des als Wellenleiter dienenden Metallrohres ist kurzgeschlossen, während das andere Ende zu einem kapazitiven Spalt geformt ist. Die Abstimmung dieses Systems wird durch Verändern der Spaltgröße sowie durch Verschieben der kurzschließenden Metallplatte ermöglicht. Meist werden durch den Einsatz einfacher Quarzglasrohre Fadenplasmen von bis zu 15 cm Länge erzeugt, was die Aufenthaltsdauer der Analyten im Plasma erhöht. Die Fäden sind wegen der seitlichen Einkopplung der Energie meist asymmetrisch [57, 66]. Komplizierte Torchkonstruktionen können Fadenplasmen zentrieren, werden aber nur selten eingesetzt [77]. Abstimmeigenschaften und Stabilität gegenüber großen Probenmengen und unterschiedlichen Gasflüssen sind ähnlich gut wie bei Rechteckkammern und den Eigenschaften der BEENAKKER-Kammer weitaus überlegen. Das Surfatron kann sowohl bei atmosphärischem als auch bei reduziertem Druck mit Argon oder Helium betrieben werden. Das die Leistung auf 200 W begrenzende Bauteil ist hier wiederum das Koaxialkabel. Die direkte Einkopplung vom Magnetron auf das Plasma kann durch einen Rechteckhohlleiter erfolgen, so dass die Leistung wesentlich erhöht werden kann. Ein solches System wird als *Waveguide-Surfatron* bezeichnet.

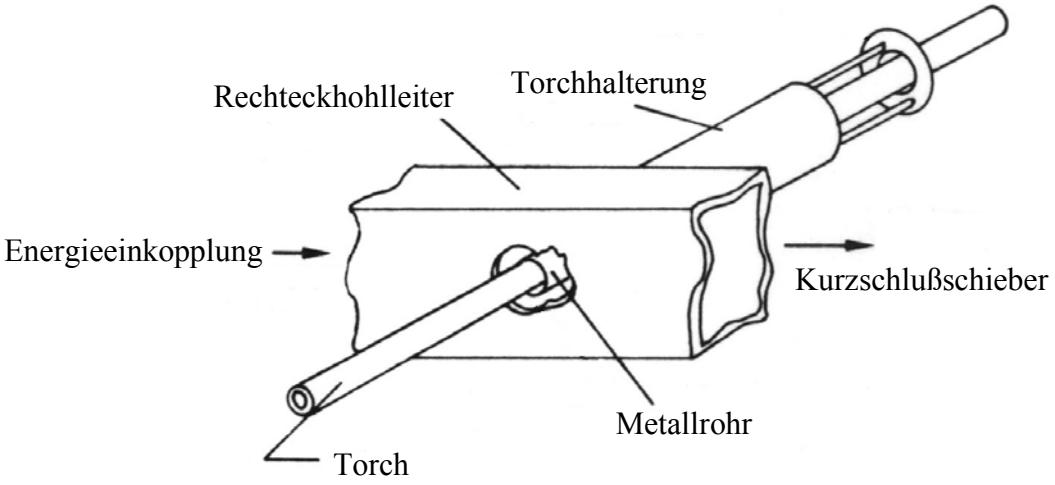

Abb.4-19: Waveguide-Surfatron [78]

Die analytische Leistungsfähigkeit der auf Oberflächenwellen basierenden Plasmatypen in der AES ist vergleichbar mit der BEENAKKER-Kammer. Aufgrund der besonderen Stabilität kann das Surfatron als elementspezifischer Detektor in der Chromatographie mit überkritischen Flüssigkeiten (SFC) [66] eingesetzt werden.

4.3.1 Entwicklung des MIP-AES-Systems

Für den Einsatz in der Reaktivgasanalytik ist als Anregungsquelle ein mikrowelleninduziertes Plasma mit einer TE_{101}-Rechteckkammer oder einem Waveguide-Surfatron als Resonator-Kammer besonders geeignet, da so eine Kontamination der Probengase mit Elektrodenmaterialien ausgeschlossen ist. Die leichte Abstimmbarkeit der Resonatoren, die Unempfindlichkeit der erzeugten Plasmen gegenüber Probeneintrag, hohe Leistungseinkopplung über Rechteckhohlleiter sowie geringer Arbeitsgasverbrauch und niedrige Anschaffungskosten sind wesentliche Vorteile gegenüber anderen Plasmaanregungsquellen.

Das MIP-AES-System besteht aus vier Komponenten:

- Gasdosierungssystem
- Mikrowellengenerator und Resonatorkammer
- Entladungsrohre (Torches)
- Optik

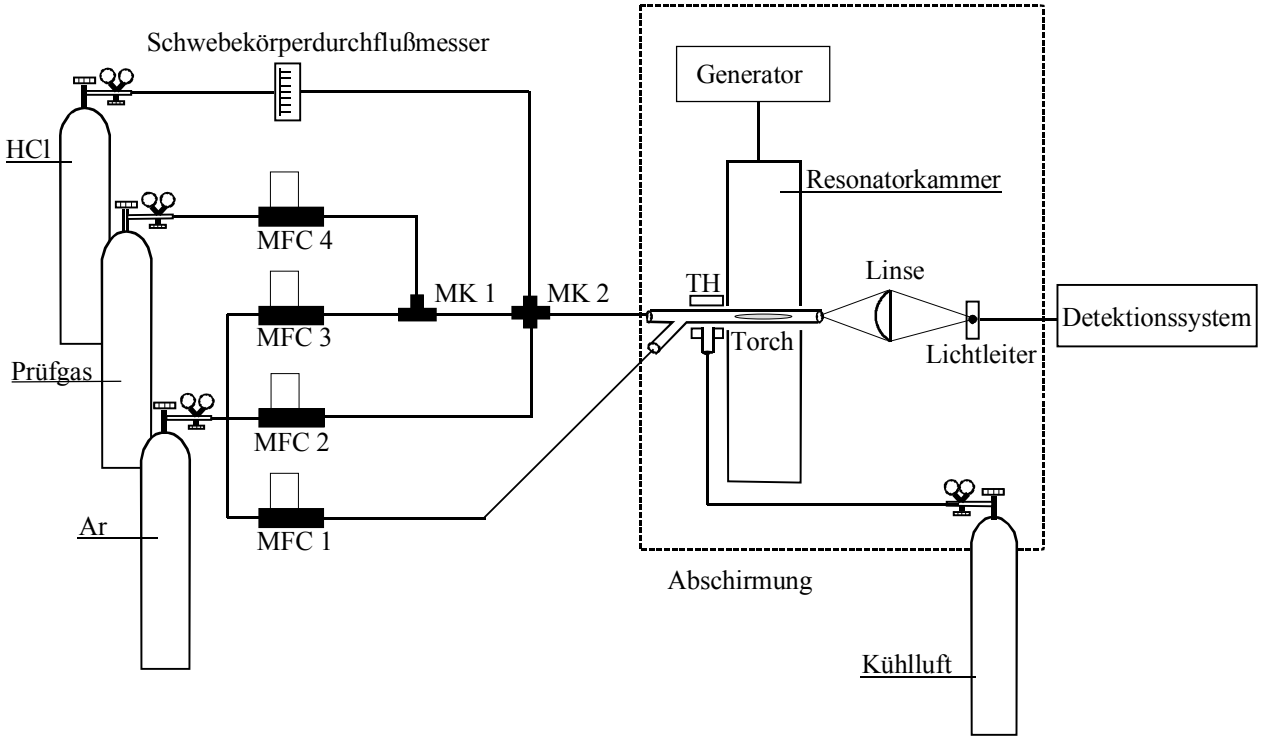

Abb. 4-20 Aufbau des MIP-AES-Systems (MFC: Massendurchflussregler; MK: Mischkammer; TH: Torchhalterung)

Der Aufbau, die Funktionsweise sowie der Vorteil des Gasdosierungssystems wurde bereits in Kapitel 3 beschrieben und sollen daher hier nicht noch einmal im Detail diskutiert werden.

Mikrowellengenerator und Resonatorkammern

Eine im TE_{101}-Mode arbeitende Rechteckkammer wurde so modifiziert, dass sie durch einen einfachen Umbau auch als Waveguide-Surfatron eingesetzt werden kann. Ein Mikrowellengenerator 2.45/500 (2450 MHz) mit einer Spitzenleistung von 700 W versorgt ein Magnetron mit Energie, welche in ein elektromagnetisches Mikrowellenfeld umgewandelt wird. Über einen Rechteckhohlleiter wird die Energie direkt auf das Plasma übertragen. Im TE_{101}-Mode wird im Hohlleiter eine stehende Mikrowelle ausgebildet, in deren Feldstärkemaximum sich das Entladungsrohr befindet. Wird ein Messingrohr so in die Torchhalterung eingeschraubt, dass es das Entladungsrohr koaxial umgibt, erhält man ein Waveguide-Surfatron. Bei diesem Resonatortyp wird die Mikrowellenenergie über einen 1 mm breiten Spalt zwischen Entladungsrohr und Messingrohr eingekoppelt. Entlang des gezündeten Plasmas wird eine Oberflächenwelle mit einem Feldstärkeminimum im Zentrum des Entladungsrohres gebildet. Die für analytische Anwendung günstigen toroidalen Plasmaformen sollen durch diese geometrische Form des elektromagnetischen Feldes im Waveguide-Surfatron besonders stabilisiert werden. Die Abstimmung der Resonatorkammer erfolgt über eine Blende, die zwischen Magnetron und Resonatorkammer angebracht ist. Zusätzlich kann die Länge der Resonatorkammer über einen Kurzschlussschieber angepasst werden. Ist die Resonanzfrequenz der Kammer schlecht abgestimmt, wird ein großer Anteil der Mikrowellenleistung reflektiert. Ein Zirkulator absorbiert diese Strahlung und verhindert die Überlastung des Magnetrons. An der Austrittsöffnung der Torch ist ein Abschirmrohr angebracht, um die Umgebung vor austretender elektromagnetischer Streustrahlung zu schützen. Abb. 4-21 zeigt den schematischen Aufbau der Resonatorkammer-Typen.

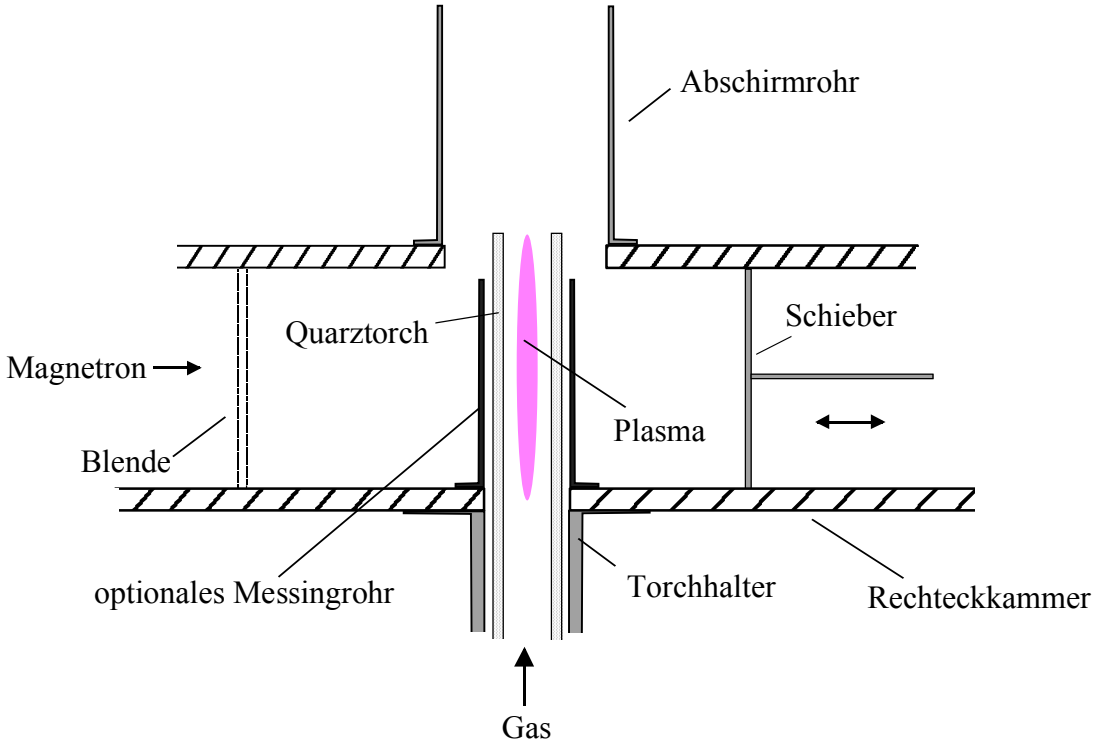

Abb. 4-21 Schematischer Aufbau der Rechteckkammer mit optionalem Messingrohr zum Betrieb als Waveguide-Surfatron

Entladungsrohre (Torches)

Die Art des Entladungsrohres ist ein bestimmender Faktor für Form und analytische Güte eines Plasmas. Die Zentrierung fadenförmiger Plasmen in Entladungsrohren wird durch den Einsatz sogenannter Laminar-Flow- und Tangential-Flow-Torches erreicht [69, 79-83]. Bei Laminar-Flow-Torches befindet sich in der Mitte des äußeren Entladungsrohres eine Glaskapillare. Die Länge der inneren Glaskapillare wird so gewählt, dass das Plasma zwischen äußerem Glasrohr und innerer Glaskapillare brennt. Äußerer und innerer Gasstrom können getrennt geregelt werden. Tangential-Flow-Torches zeichnen sich dadurch aus, dass der äußere Gasstrom tangential in das Entladungsrohr geleitet wird. Gewindestücke, die zwischen dem äußeren Torch-Rohr und der inneren Kapillare angebracht sind, unterstützen die toroidale Führung des äußeren Gasstromes. In Tangential-Flow-Torches können Plasmen leichter zentriert werden. Der Kontakt zwischen Plasma und Torchinnenwand wird weitestgehend verhindert, die Standzeiten der Torches werden wesentlich erhöht. Diese Technik hat sich sowohl in der ICP- als auch in der MIP-AES bewährt [29, 64, 70, 84].

Es wurden drei unterschiedliche Torch-Konstruktionen verwendet. Torch 1 ist mit einem Gewindestück, Torch 2 und 3 mit tangentialer Anordnung der äußeren Gaszuführung ausgerüstet.

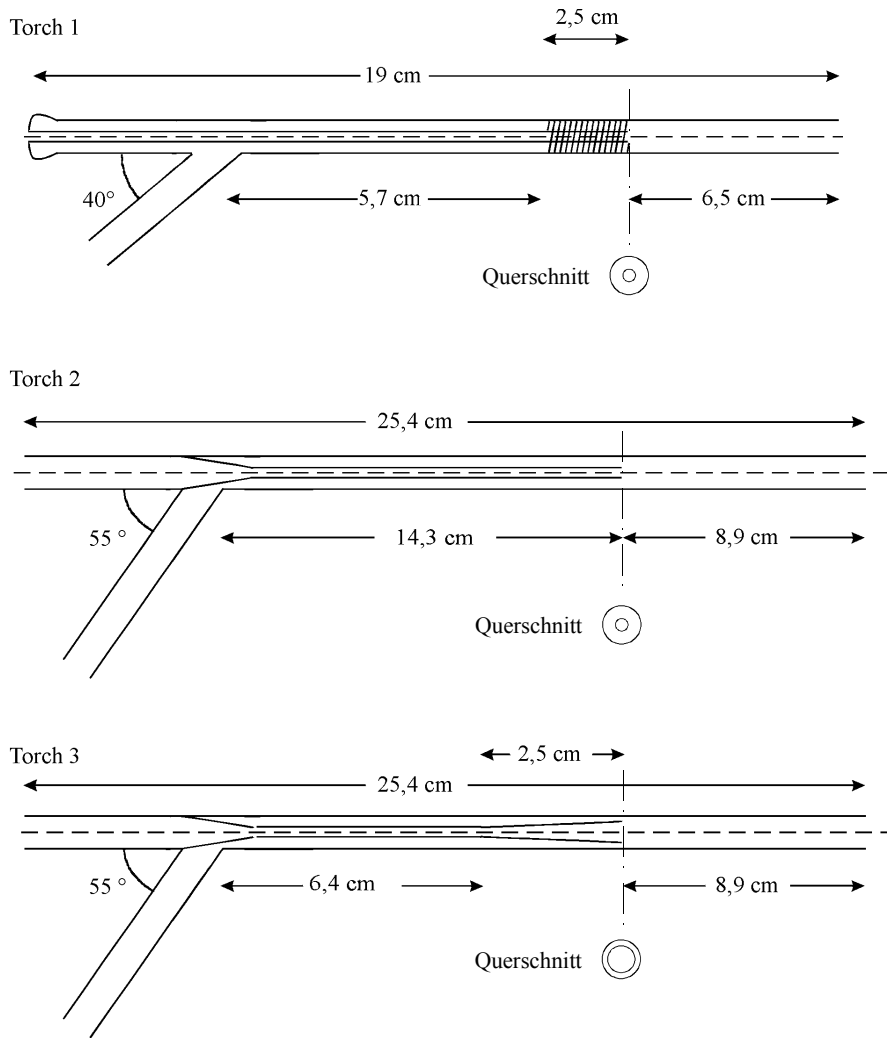

Abb. 4-22 Schematische Darstellung der verwendeten Torches [85]

Alle Torches sind vollständig aus Quarz gefertigt. Die Innenrohre haben einen Innendurchmesser von 1 mm und eine Wandstärke von 0.5 mm. Die Außenrohre haben einen Innendurchmesser von 4 mm und eine Wandstärke von 1 mm. Das Innenrohr von Torch 3 ist am Ende trichterförmig erweitert. Der äußere Gasstrom wird dadurch beschleunigt und das äußere Glasrohr der Torch so vor Überhitzung geschützt. Der innere Gasstrom wird

dagegen verlangsamt, und die Verweildauer der Analyten in der heißen Plasmazone wird erhöht [65, 86].

Die Torchhalterung sorgt für die zentrale Führung der Torch durch die vorgesehenen Öffnungen der Resonatorkammer. Bei optimaler Abstimmung kann das Plasma so am Ort der maximalen Feldstärke gezündet werden [87]. Die verwendeten Torchhalterungen erlauben einen leichten Einbau unterschiedlicher Entladungsrohre und eine reproduzierbare Justierung. Über einen externen Anschluss können die verwendeten Messing- und PTFE-Torchhalterungen mit Pressluft gekühlt werden.

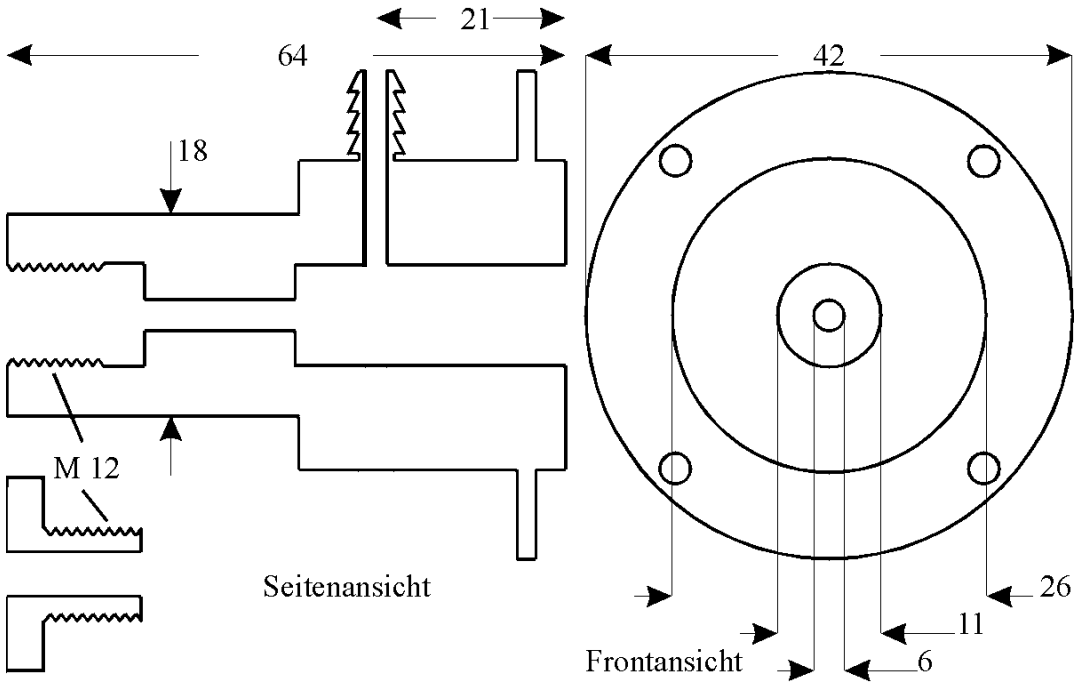

Abb. 4-23 Torchhalterung (alle Maße in mm) [85]

Optik

Das vom Plasma emittierte Licht wird mit einer plankonvexen Quarzlinse auf einen Lichtleiter fokussiert und wahlweise auf die Eintrittsspalte zweier verschiedener Detektorsysteme abgebildet. Sowohl Linse als auch Lichtleiter sind auf einer optischen Bank vor dem offenen Ende der Torch montiert, so dass Lichtleiter, Linse und Plasma auf einer optischen Achse justiert werden können. Die axiale „*end-on*“ Plasmabetrachtung durch das offene Ende der Torch wird seit wenigen Jahren der „*side-on*“-Betrachtung vorgezogen und auch bei kommerziellen ICP- und MIP-AES-Systemen angewendet. Eine längere Verweildauer der Analytatome in der Beobachtungszone sowie eine geringere Empfindlichkeit gegenüber Plasmaschwankungen sind der Grund für die größere analytische Leistungsfähigkeit gegenüber der seitlichen Plasmabetrachtung [88, 89]. Auch durch Überhitzung oder Kontamination verursachte Trübungen der Torch stören bei der „*end-on*“-Betrachtungstechnik nicht.

Als Detektionssystem für die von den Lichtleitern erfasste Emission dient wahlweise ein Photodioden-Array-Detektor oder ein System zweier unabhängiger Gitter-Monochromatoren. Der Photodioden-Array-Detektor lässt wegen seiner begrenzten Auflösung (1 nm) eine genaue Analyse von einzelnen Elementlinien in der MIP-Emissionsspektrometrie nicht zu. Es ist aber möglich, in kürzester Zeit simultan ein komplettes Spektrum im Wellenlängenbereich zwischen 200 und 500 nm aufzunehmen. Deshalb ist der Photodioden-Array-Detektor für Untersuchungen des Untergrundes und zur Optimierung des optischen Systems gut geeignet.

4.3.2 Charakterisierung des MIP-AES-Systems

Die Anregungs- und die gaskinetische Temperatur werden auch als spektroskopische Temperaturen bezeichnet und sind zwei wichtige Kenngrößen zur Charakterisierung eines Plasmazustandes. Die Anregungstemperatur steht direkt für die zur Anregung der Probe vorhandene Energie. Die Gastemperatur bestimmt das Ausmaß der zur Verfügung stehenden Energie für die Verdampfung und Dissoziation der im Plasma vorhandenen Moleküle. Die spektroskopischen Temperaturen beeinflussen somit direkt die analytische Leistungsfähigkeit eines Plasmas.

In der Literatur sind verschiedene Methoden zur Temperaturbestimmung in Plasmen beschrieben, deren gefundene Werte für ein System teilweise stark voneinander abweichen [63, 71, 90, 91, 92]. Der BOLTZMANN-Plot zur Bestimmung der Anregungstemperatur hat sich in der Praxis zur Optimierung von Plasmaparametern als gute Näherung vielfach bewährt [63-65, 90, 93-97], obwohl diese Methode eigentlich nur für Plasmen im lokalen thermischen Gleichgewicht gültig ist. *HIEFTJE* et al. beschreiben eine Methode zur direkten Bestimmung von Temperaturen in Plasmen, die sich nicht im lokalen thermischen Gleichgewicht befinden. Hierzu ist ein aufwendiger apparativer Aufbau zur Messung von RAYLEIGH- und THOMSON-Streuung erforderlich [98].

Der BOLTZMANN-Plot basiert auf dem Intensitätsvergleich verschiedener Spektrallinien einer bestimmten Ionisierungsstufe eines Elementes (I_{qp}), welches als thermometrische Spezies dient. Löst man die BOLTZMANN-Verteilung nach n_q (Anzahl der Teilchen im angeregten Zustand) auf und setzt in die EINSTEINsche Gleichung für die spontane Emission ein, so ergibt sich:

$$I_{qp} = \frac{d \cdot n_0 \cdot h \cdot \nu_{qp} \cdot A_{qp} \cdot g_q}{4\pi \cdot Z} \cdot exp(-\frac{\varepsilon_q}{kT_{exc}}) \qquad \text{(Gl.7)}$$

d: Dicke der Strahlungsquelle; n_0: Teilchendichte aller Teilchen; *h*: PLANCK-Konstante; ν_{qp}: Frequenz der Emission; A_{qp}: EINSTEINSCHE Übergangswahrscheinlichkeit für die spontane Emission; g_q: statistisches Gewicht des angeregten Zustands; *Z*: Zustandssumme der Teilchen in allen Zuständen; ε_q: Anregungsenergie des angeregten Zustands; T_{exc}: Anregungstemperatur; *k*: BOLTZMANN-Konstante

Als logarithmische Form wird erhalten:

$$ln(\frac{I_{qp}}{g_q \cdot A_{qp,rel} \cdot \nu_{qp}}) = ln(\frac{n_0 \cdot d \cdot h}{Z \cdot 4\pi}) - \frac{\varepsilon_q}{kT_{exc}} \qquad \text{(Gl.8)}$$

Bleibt die Konzentration der thermometrischen Spezies im Plasma während der Messung konstant, gilt:

$$ln(\frac{I_{qp} \cdot \lambda_{qp}}{g_q \cdot A_{qp,rel}}) = konst - \frac{\varepsilon_q}{kT_{exc}} \qquad \text{(Gl.9)}$$

$ln(\frac{I_{qp} \cdot \lambda_{qp}}{g_q \cdot A_{qp,rel}})$ läßt sich als lineare Funktion von ε_q darstellen und T_{exc} kann aus der Steigung (-1/kT) berechnet werden. Als thermometrische Spezies für die Bestimmung der Anregungstemperatur wird am häufigsten Eisen eingesetzt, da die Übergangswahrscheinlichkeiten für dieses Element sehr genau bekannt sind. Eisen weist zudem in einem engen Spektralbereich Übergänge auf, deren Anregungsenergien stark voneinander differieren. Dies trägt zur Genauigkeit der Temperaturbestimmung bei und wellenlängenabhängige Fehler des optischen Systems wie Response der Photomultiplier oder Transmission der Lichtleiter werden vernachlässigbar klein [64]. Die Anregungstemperatur für das mit Argon betriebene MIP wurde zu 4300 K bestimmt [28].

Für die Bestimmung der gaskinetischen Temperatur nutzt man die Tatsache, dass die Translation und die Rotation infolge der starken Wechselwirkung zwischen den Freiheitsgraden beider Vorgänge durch eine Temperatur charakterisiert werden können [95, 99]. Die Rotationstemperatur kann genau wie die Anregungstemperatur über den Intensitätsvergleich von Emissionslinien einer thermometrischen Spezies ermittelt werden. Man betrachtet nun nicht die Spektrallinien eines Elementes, sondern die Rotationslinien eines Moleküls und es gilt in Analogie zu Gleichung (9):

$$ln(\frac{I_{qp} \cdot \lambda_{qp}}{g_q \cdot A_{qp,rel}}) = konst - \frac{\varepsilon_q}{kT_{rot}} \qquad \text{(Gl.10)}$$

Die Rotationstemperatur T_{rot} ergibt sich aus der Steigung ($-1/kT_{rot}$). Diese Methode wird auch als molekularer BOLTZMANN-Plot bezeichnet. Im Rahmen dieser Arbeit wurden

als thermometrische Spezies zur Bestimmung der Rotations- bzw. der gaskinetischen Temperatur Hydroxylradikale verwendet. Voraussetzung für die effektive Atomisierung der im Plasma vorhandenen Probenmoleküle ist eine hohe gaskinetische Temperatur.

Die TE_{101}-Kammer und das Waveguide-Surfatron wurden mit den verschiedenen Torch-Konstruktionen kombiniert, um bei Variation der Mikrowellengeneratorleistung und dem Arbeitsgasstrom die maximal erreichbare gaskinetische Temperatur zu ermitteln.

Für jede Torch-Resonatortyp-Kombination bei Arbeitsgasvolumenströmen zwischen 50 und 300 l h^{-1} und Generatorleistungen zwischen 125 und 625 W wurde ein molekularer BOLTZMANN-Plot erstellt [28]. Der zuvor optimierte Hilfsgasvolumenstrom (30 l h^{-1}) und Kühlgasvolumenstrom (1500 l h^{-1}) wurde dabei jeweils konstant gehalten. Für beide Resonatortypen wurden mit Torch 1 die höchsten Rotationstemperaturen ermittelt (Tab. 4-8).

Tab. 4-8 Maximale Rotationstemperaturen in Kelvin für die TE_{101}-Kammer und das Waveguide-Surfatron in Kombination mit Torch 1 bis 3

	Torch 1	Torch 2	Torch3
Waveguide-Sur-	1700	1400	1400
TE_{101}-Resonator	2300	1800	1700

Mit dem TE_{101}-Resonator werden höhere Rotationstemperaturen erreicht als mit dem Waveguide-Surfatron, was auf eine effektivere Übertragung der Mikrowellenenergie auf das Plasma schließen lässt.

Zum Einsatz des vorgestellten MIP-AES-Systems in der Prozessgasanalytik muss wieder die geeignete Kalibrierung gefunden werden. Da zertifiziertes Chlorwasserstoffgas als Referenzprobe nicht zur Verfügung steht, wurde Argon mit zertifiziertem $Fe(CO)_5$-Gehalt als Kalibrierprobe für die Bestimmung von Eisen verwandt. Der Einfluss der Matrix Chlorwasserstoff bleibt unberücksichtigt. Zur Optimierung der experimentellen Parameter wurde somit zunächst gasförmiges $Fe(CO)_5$ in Argon (c_{Fe} = 15.7 µg l^{-1}) verwendet. Als Resultat eingehender Untersuchungen wurden die in Tab. 4-9 aufgeführten Parameter für die Bestimmung von Eisen in Argon gefunden [28, 29].

Tab. 4-9 Parameter zur Kalibrierung mit Eisenpentacarbonyl in Argon

Nachweisgrenze ($c = 3s_{Bl}/S$)	3 ng l^{-1} Fe in Ar	Hilfsgasstrom	30 l h^{-1}
Empfindlichkeit	60.3 Counts / ng l^{-1}	Kühlluftstrom	1500 l h^{-1}
RSD für 0 ng/l Fe in Ar	0.05 %	Generatorleistung	625 W
Analysenlinie	259.940 nm (FeII)	Resonatortyp	TE_{101}
Integrationszeit	3 s	Torchhalterung	Messing
Konzentrationsbereich	6-57.6 ng l^{-1} Fe in Ar	Torch	Torch 1
Arbeitsgasstrom	150 l h^{-1}	Plasmaform	toroidal

Unter diesen optimalen Bedingungen sind relative Standardabweichungen für Wiederholbarkeiten des Emissionssignals auf der Spektrallinie für Eisen zwischen 2.5 und 4 % (n = 10) erreicht worden.

4.3.3 Auswahl der geeigneten Spektrallinie zur Bestimmung von Eisen in Chlorwasserstoff und Optimierung des Chlorwasserstoff-Volumenstromes

Der Einfluss der Matrix Chlorwasserstoff auf die Bestimmung von Eisen ist sehr groß. Wird Chlorwasserstoffgas in das Plasma geleitet, treten zwei Effekte auf, die die Nutzbarkeit der FeII-Linie bei 259.940 nm als Analysenlinie einschränken. Einerseits erscheint eine breite, intensive HCl-Bande mit einem Maximum zwischen 257.0 und 258.0 nm, das einem Elektronenübergang vom höheren instabilen Term $A^1\Pi$ zum Grundzustand $X^1\Sigma^+$ von HCl entspricht [100]. Auch mit leistungsfähigen Monochromatoren ist diese Bande nicht aufzulösen, und sie stellt damit eine nicht zu korrigierende spektrale Interferenz zur Emissionslinie von Eisen bei 259.94 nm dar. Selbst bei einer gaskinetischen Temperatur oberhalb von 4000 K wird diese Bande noch zu beobachten sein, da Chlorwasserstoff bei dieser Temperatur nur zu 14 % dissoziert ist [101].

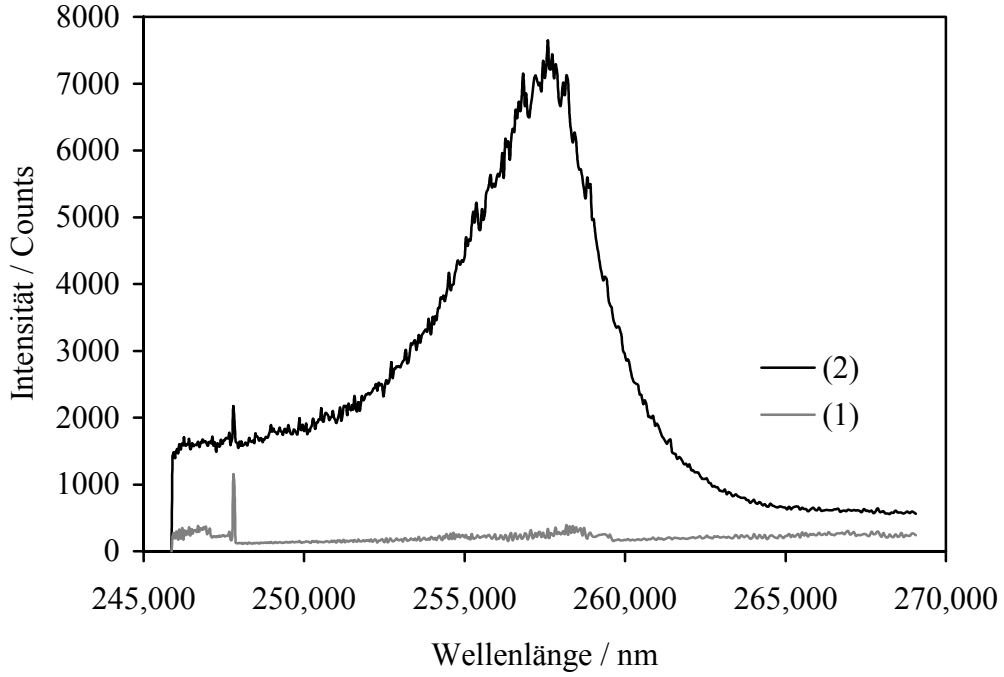

Abb. 4-24 Ausschnitt des spektralen Untergrundes des reinen Argonplasmas (1) und interferierender HCl-Bande (2) bei Zugabe von 1.8 l h^{-1} Chlorwasserstoff.

Bei Zugabe von Chlorwasserstoff in das Plasma verringern sich die Intensitäten der Emissionslinien der einfach positiv geladenen Eisenionen zugunsten der Intensitäten der Eisenatom-Emissionslinien. Steigt der prozentuale Anteil von Chlorwasserstoff am Volumenstrom auf über 1 %, ist für alle Spektrallinien des Eisens eine Intensitätsabnahme zu beobachten. In Abb. 4-25 ist der Intensitätsverlauf für die beiden jeweils intensivsten Linien dargestellt.

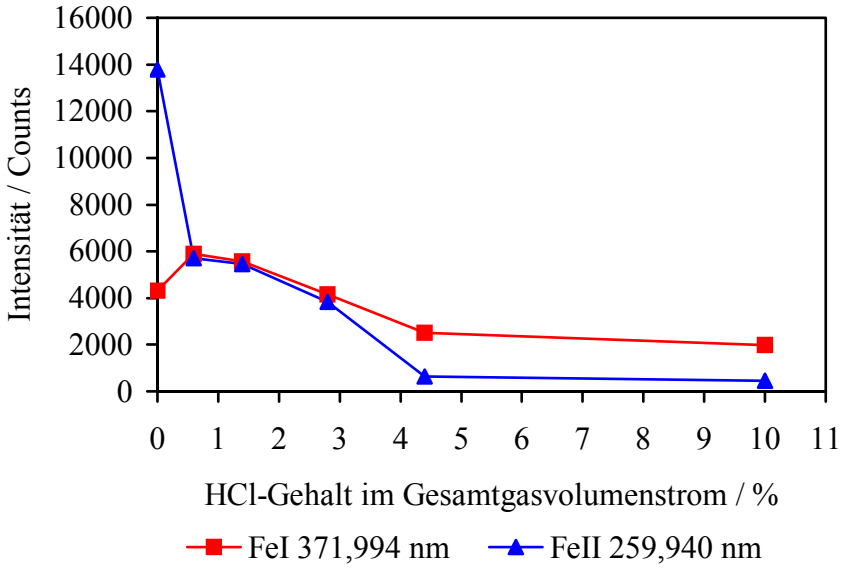

Abb. 4-25 Intensitätsverlauf der intensivsten FeI- und FeII-Emissionslinie bei unterschiedlichen HCl-Volumenstromanteilen bei konstantem Prüfgas-volumenstrom (0.3 l h^{-1})

Die Intensitätsabnahme der Linie bei 259.940 nm ist nicht nur eine Folge der spektralen Interferenz mit der HCl-Bande. Mit zunehmender Chlorwasserstoff-Menge sinkt im Plasma die Anregungstemperatur (T_{exc}(ohne HCl) = 4300 K bis T_{exc}(10 % HCl) = 4020 K [28]). Mit sinkender Temperatur wird das Ionisationsgleichgewicht zugunsten der neutralen Eisenatome verschoben. Da die Intensität direkt proportional zur Teilchenanzahl ist, folgt zunächst eine Intensitätsabnahme der Eisenionenlinien zugunsten der Eisenatomlinien (Abb. 4-25). Die gleichzeitige Abnahme der Emissionsintensitäten der neutralen und der ionisierten Eisenspezies bei einem Anteil von Chlorwasserstoff am Volumenstrom von über 1 % Prozent lässt auf eine Absenkung der gaskinetischen Temperatur mit steigendem Chlorwasserstoff-Anteil im Plasma schließen.

Als Analysenlinie für die Bestimmung von Eisen in Chlorwasserstoff wird die intensivste Atomlinie des Eisens bei 371.994 nm ausgewählt. Sobald Chlorwasserstoff in das Plasma dosiert wird, übertrifft diese Linie alle Ionenlinien an Intensität. Eine Interferenz wie bei der FeII-Linie bei 259.940 nm mit einer HCl-Bande oder der Emissions-Bande

einer anderen Spezies besteht nicht (Abb. 4-26), so dass die Empfindlichkeit für die Bestimmung von Eisen in Chlorwasserstoff nicht eingeschränkt wird.

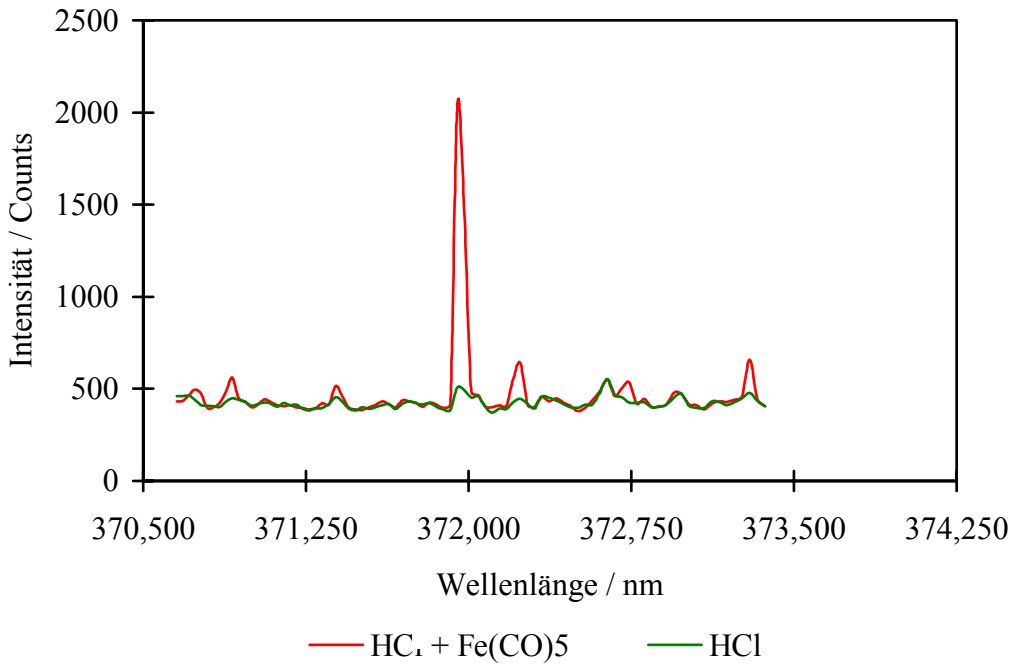

Abb. 4-26 Emissionssignal von Eisen (λ=371.994 nm) in HCl ohne Zugabe von $Fe(CO)_5$ und bei Zudosierung von 0.01 µg l^{-1} $Fe(CO)_5$

Der Chlorwasserstoff-Volumenstrom muss einerseits so groß sein, dass die Konzentration an den zu analysierenden Spurenbestandteilen im Plasma genügend hoch ist. Wird der Chlorwasserstoff-Anteil andererseits zu groß, ist aufgrund der Temperaturabsenkung im Plasma eine Dissoziation der im Chlorwasserstoff vorhandenen Eisenchloride [24] immer weniger möglich. Zudem wird der maximale Chlorwasserstoff-Anteil im Plasma durch das Auftreten von Erosionserscheinungen der Torch begrenzt. Steigt der Chlorwasserstoffanteil am Volumenstrom über einen Wert von 14 %, weicht das Plasma aufgrund seiner Viskosität dem Chlorwasserstoff aus. Der Torus des hohlzylinderförmigen Plasmas vergrößert sich und tritt in Kontakt mit der inneren Torchwand. Es kommt zur Atomisierung und thermischen Anregung von Silizium-Bestandteilen der Torch. Intensive Emissionslinien hervorgerufen durch Silizium sind zu beobachten (Abb. 4-27).

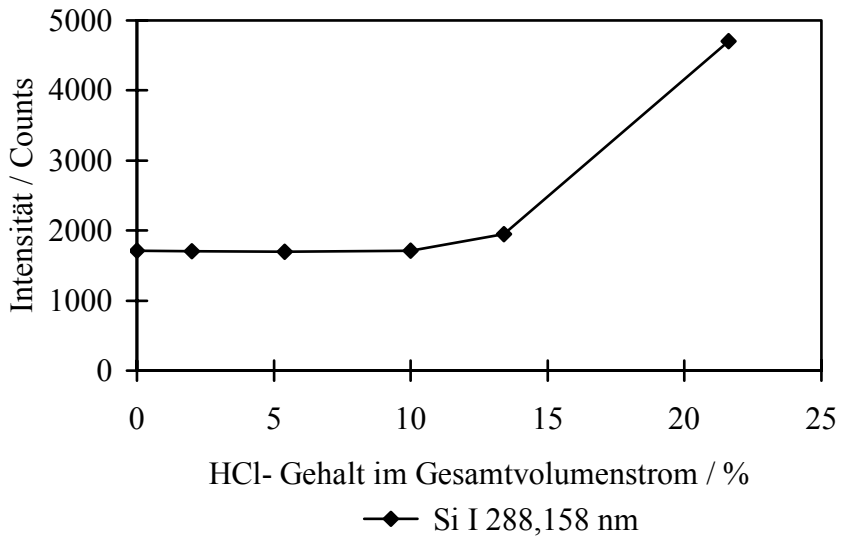

Abb. 4-27 Intensität der Siliziumemissionslinie bei λ=288.158 nm in Abhängigkeit des HCl-Gehaltes im Gesamtvolumenstrom; Integrationszeit: 1s

Die Standzeit der Torch wird durch die Materialabtragung bei Dosierung großer Mengen Chlorwasserstoff stark verkürzt, so dass bei einem maximalen Chlorwasserstoffanteil von 10 % gearbeitet werden kann.

Zur Bestimmung des Chlorwasserstoff-Volumenstromes, bei dem die maximale Empfindlichkeit für die Bestimmung von Eisen in Chlorwasserstoff erreicht wird, werden mit Hilfe des Gasdosierungssystems Chlorwasserstoffgasproben mit unterschiedlichen Eisenkonzentrationen hergestellt. Über die Massendurchflussregler MFC 3 und MFC 4 (Abb. 4-20) und der aus Glas gefertigten Gasmischkammer wird Eisenpentacarbonyl in einem Konzentrationsbereich zwischen 0.07 und 23.98 $\mu g\ l^{-1}$ Eisen in Chlorwasserstoff volumetrisch-dynamisch zudosiert. Der Arbeitsgasstrom wird dabei über MFC 2 angeglichen und konstant gehalten. Bei hohen Chlorwasserstoff-Volumenströmen zeigt Abb. 4-28 einen Anstieg der Empfindlichkeit mit zunehmendem Chlorwasserstoff-Volumenstrom auf der Analysenlinie bei 371.994 nm.

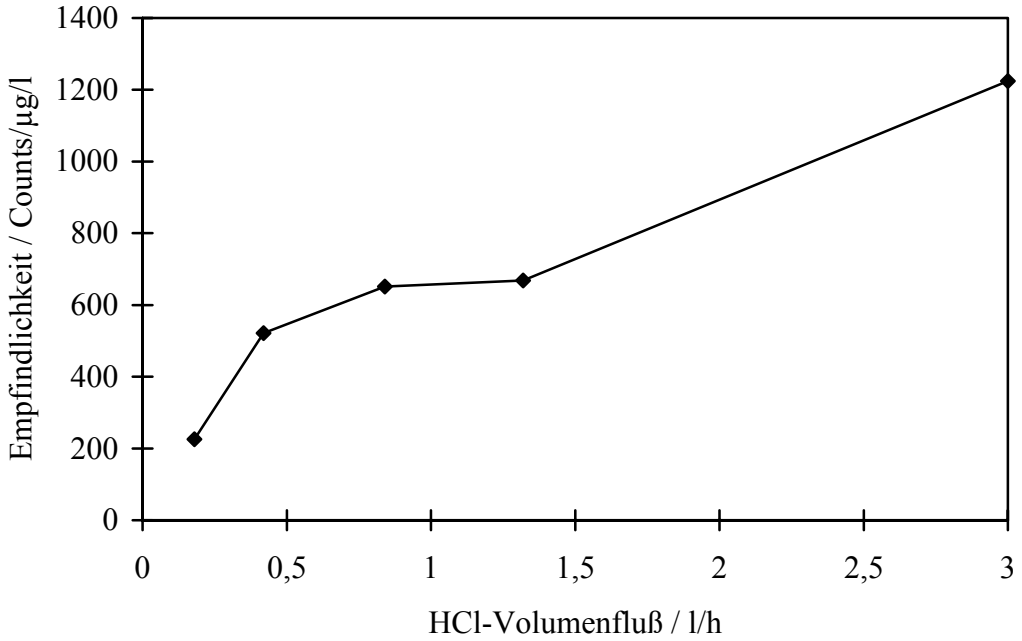

Abb.4-28 Berechnete Empfindlichkeiten für Eisen in HCl bei unterschiedlichen HCl-Volumenströmen; Integrationszeit: 1s

Bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit des Arbeitsgases und konstanter Eisenkonzentration in Chlorwasserstoff gelangt bei hohen Chlorwasserstoff-Volumenströmen pro Zeiteinheit mehr Eisen in die heiße Plasmazone, in der es atomisiert und zur Strahlungsemission angeregt werden kann. Dieser Effekt wirkt sich trotz Erniedrigung der Plasmatemperaturen mit zunehmenden Chlorwasserstoff-Volumenströmen positiv auf die Empfindlichkeit für die Bestimmung von Eisen in Chlorwasserstoff aus. Die maximale Empfindlichkeit des Systems für die Bestimmung von Eisen in Chlorwasserstoff wird bei dem maximal möglichen Chlorwasserstoff-Volumenstrom von 3 l h^{-1} erreicht.

4.3.4 Bestimmung des Eisengehaltes in Chlorwasserstoff

Da kein Chlorwasserstoffgas mit zertifiziertem Eisengehalt erhältlich ist, werden mit Hilfe des Gasdosierungssystems zum Chlorwasserstoff unterschiedliche Mengen an Eisenpentacarbonylprüfgas zugemischt. Abb. 4-29 zeigt eine lineare Kalibrierfunktion, die zugehörigen Kalibrierparameter, Empfindlichkeit und Nachweisgrenze sind in Tab. 4-10 aufgeführt.

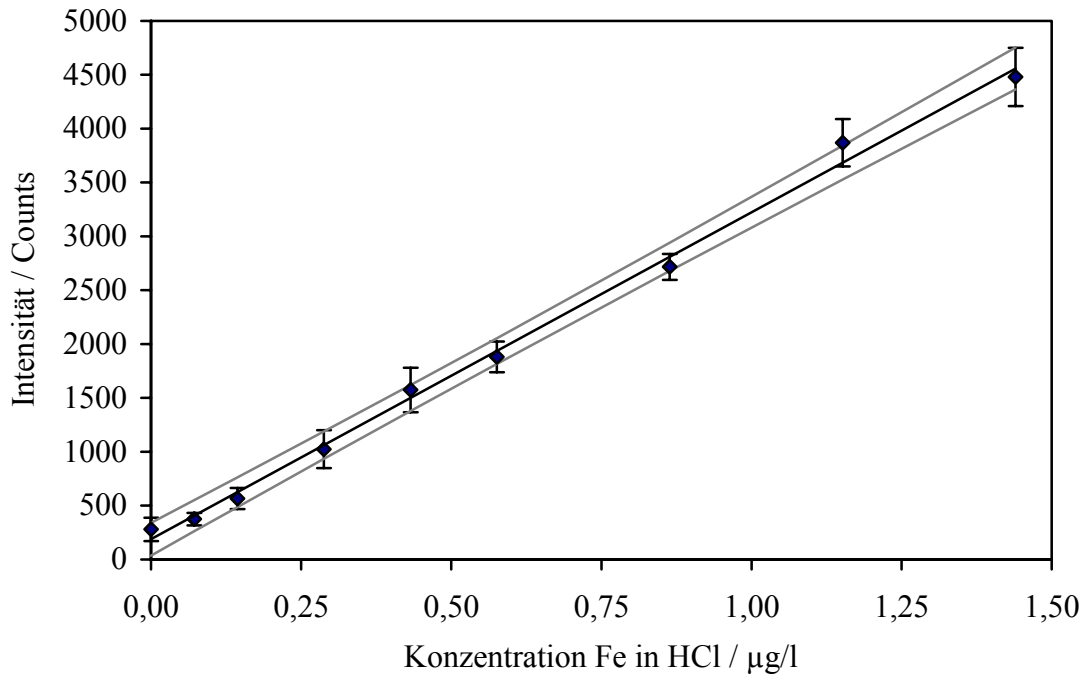

Abb. 4-29 Kalibriergerade für Eisenpentacarbonyl in HCl (λ = 371.994 nm) mit 99 %-Vertrauensgrenzen

Tab. 4-10 Kalibrierdaten für die Bestimmung von Eisenpentacarbonyl in Chlorwasserstoff

Nachweisgrenze ($c = 3s_{Bl}/S$)	0.10 µg l^{-1} Fe in HCl	Hilfsgasstrom	27 l h^{-1}
Empfindlichkeit	3035 Counts / µg l^{-1}	HCl-Volumenstrom	3 l h^{-1}
RSD für 0 µg/l Fe in HCl	39 %	Kühlluftstrom	1500 l h^{-1}
Bestimmtheitsmaß	$r^2 = 0{,}996$	Generatorleistung	625 W
Analysenlinie	371.994 nm (FeI)	Resonatortyp	TE_{101}
Integrationszeit	3 s	Torch	Torch 1
Konzentrationsbereich	0.2-1.44 µg l^{-1} Fe in HCl	Torchhalterung	Messing

Die ermittelte Nachweisgrenze für die Bestimmung von Eisen in Chlorwasserstoff ist zwar etwa um den Faktor 30 schlechter als für die Bestimmung von Eisen in $Fe(CO)_5$/Ar, sollte aber für die Spurenanalyse von Eisen in Gasen ausreichen, da die mit dem GFAAS bestimmten Eisengehalte nicht niedriger als 10 µg l^{-1} waren. Trotz der niedrigen Nachweisgrenze konnte mit dem optimierten MIP-AES-System nur bei der Untersuchung eines Druckgasbehälters direkt nach dem erstmaligen Öffnen des Hauptventils der in Abb. 4-30 gezeigte Verlauf der Emissionsintensitäten der Eisenspezies beobachtet werden.

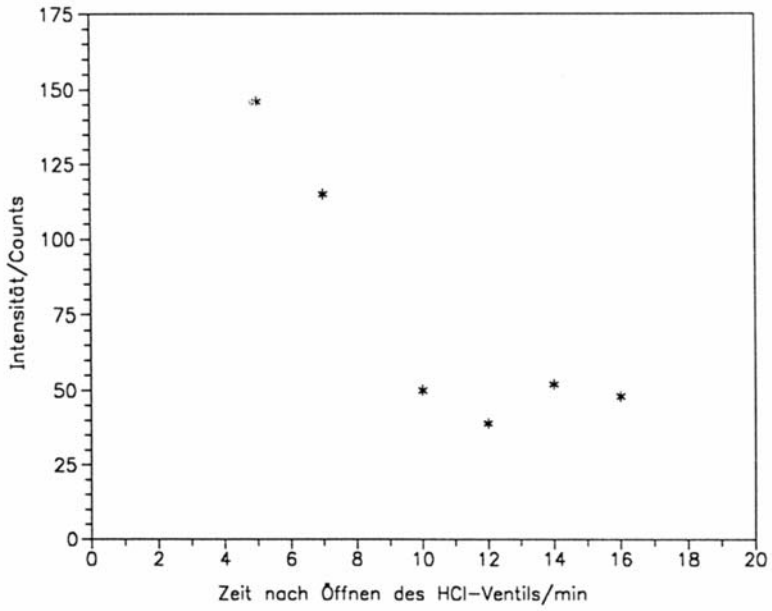

Abb. 4-30 Emissionsintensitäten der Spektrallinie von Fe (λ = 371.994 nm) nach Öffnen des HCl-Druckgasbehälter

Bei anschließenden Analysen des reaktiven Gases wurde kein eindeutiges, aus Chlorwasserstoff stammendes Eisenemissionssignal gemessen. Die mit dem entwickelten System erreichte gaskinetische Temperatur ist für eine Atomisierung der in Chlorwasserstoff vorhandenen Eisenverbindungen zu niedrig. Da in Stahlflaschen gelagerter Chlorwasserstoff hauptsächlich Eisenchloride als Schwermetallverunreinigung enthält [24], sind Atomisierungstemperaturen zwischen 2100°C und 2300°C [45, 50] erforderlich. Die gaskinetische Temperatur des MIP erreicht gerade diesen Temperaturbereich, nimmt aber bei Anwesenheit von Chlorwasserstoff soweit ab, dass Eisenchloride nicht dissoziiert werden können (T_{rot}(ohne HCl) = 2300 K bis T_{rot}(10 % HCl) = 2050 K [28]). Die niedrige gaskinetische Temperatur macht sich bei der Analyse von zudosiertem $Fe(CO)_5$/Ar nicht bemerkbar, da $Fe(CO)_5$/Ar nicht mit Chlorwasserstoff reagiert und bei T = 220°C vollständig zu Fe und CO zersetzt wird [51].

Bereits atomisiertes Eisen ist auch bei Anwesenheit von Chlorwasserstoff effektiv anzuregen, so dass die ermittelte Nachweisgrenze erreicht werden kann. Für die Analyse von Chlorwasserstoff bedeutet es aber, dass das System nicht kalibriert werden kann und somit auch eine quantitative Bestimmung der in Abb. 4-30 gezeigten Intensitäten nicht möglich ist. Da dieser Verlauf nur direkt nach dem erstmaligen Öffnen des Druckgasbehälterventils zu beobachten war, ist zu vermuten, dass durch das Probengas Chlorwasserstoff die Korrosion des Gasversorgungssystems so weit fortgeschritten war, dass neben dem Eintrag großer Mengen chlorierter Eisenverbindungen auch noch andere partikuläre oxidische Eisenverbindungen vorlagen. Eine Quantifizierung des Eisengehaltes ist nicht möglich, so dass lediglich Emissionsintensitäten ohne Konzentrationsangaben aufgetragen sind. Die qualitative Betrachtung erlaubt jedoch wieder den Rückschluss, dass als Hauptquelle für Schwermetallverunreinigungen Komponenten des Gasversorgungssystems wie Druckgasbehälter- bzw. Reduzierventile anzunehmen sind.

4.4 Einsatz der nichtdispersiven Atomfluoreszenzspektrometrie (NAFS) zur Analyse von Chlorwasserstoff

Die Atomfluoreszenzspektrometrie wird als Alternative zu den übrigen atomspektrometrischen Methoden angesehen, da die Bestimmung einiger Elemente (Cadmium, Chrom, Eisen, Antimon [102]) mit höherer Empfindlichkeit durchgeführt werden kann. Ein nichtdispersives System hat zudem den Vorteil, dass ein einfacher Aufbau aus einer Anregungsquelle, einem Atomisator und einem Detektor kostengünstig ist.

4.4.1 Entwicklung des NAFS-Systems

Der schematische instrumentelle Aufbau des NAFS-Systems ist in Abb. 4-31 dargestellt. Die Atomisierungseinheit besteht aus einer Tantalspirale (Durchmesser des Tantaldrahtes 0.2 mm; Länge 10 mm; Durchmesser der Windungen 2 mm; Anzahl der Windungen 30), die in einem Quarz-Rohr mit drei Eingängen für Proben-, Kalibrier- und Verdünnungsgas befestigt ist. Die Spirale wird über eine kontrollierte Entladung einer Batterie aus Kondensatoren innerhalb weniger Millisekunden auf die gewünschte Temperatur gebracht. Die Atomisierungstemperatur beträgt 2500 °C. Als Anregungsquelle kann sowohl eine Elektrodenlose Entladungslampe (EDL) als auch eine Hohlkathodenlampe (HKL) eingesetzt werden. Untersuchungen haben gezeigt, dass beide Lampen die gleiche spektrale Zusammensetzung im Wellenlängenbereich von 300 – 450 nm aufweisen [103], allerdings ist die Intensität der HKL-Strahlungsemission 50mal niedriger als die der EDL. Zur Kompensation der niedrigeren Strahlungsintensität wurde eine spezielle 3-Linsen-Optik entwickelt, um die Anregungs- und Fluoreszenzstrahlung zu fokussieren. In rechtem Winkel zur Anregungsstrahlung, die mit einer Frequenz von 10 KHz moduliert ist, wird die Atomfluoreszenzstrahlung mit einem Photomultiplier detektiert. Die Modulationsfrequenz wird bei der elektronischen Verarbeitung des Fluoreszenzsignals berücksichtigt. Streulichtsignale während der Messung können elektronisch vom Analysensignal getrennt werden. Die technischen Parameter des AFS sind Tab. 4-11 zu entnehmen.

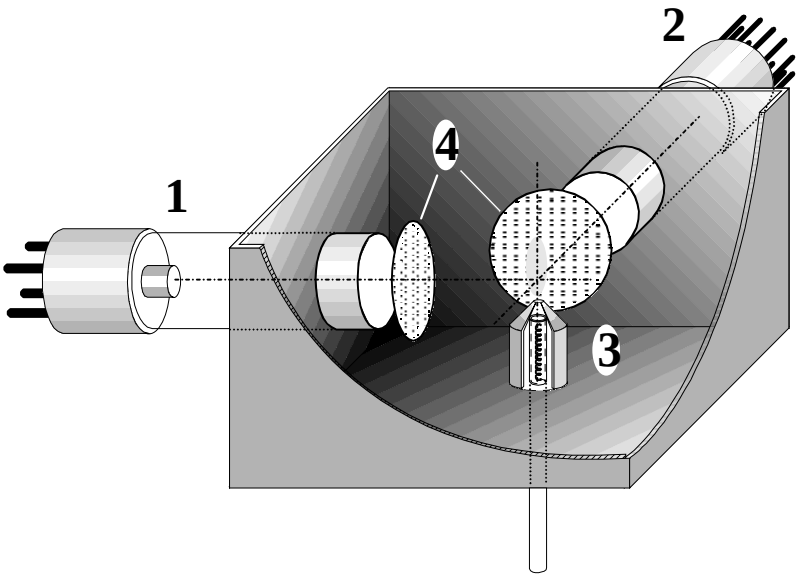

Abb. 4-31 Schematischer Aufbau des NAFS: 1) HKL; 2) Photomultiplier; 3) Atomisierungseinheit; 4) Optisches System

Tab. 4-11 Technische Parameter des AFS

Gesamtkapazität der Batterie	1-31 mF
Spannung	0-63 V
Atomisierungstemperatur	2500 °C
Scan Zeit	1-10 s
Verzögerungszeit	1-100 s
Zahl der Messungen pro Zyklus	Max. 12

Gasdosierungssystem

Auch die atomfluoreszenzspektrometrische Analyse reaktiver Prozessgase erfordert ein spezielles Gaszuführungssystem, welches einen konstanten kontaminationsarmen Gasfluss erlaubt und gleichzeitig die Atomisierungseinheit Tantalspirale gegen Zerstörung insbesondere während der Atomisierungsphase schützt. Das verwendete Gaszuführungssystem ist in Abb. 4-32 schematisch dargestellt. Als gasförmige Kalibrierprobe wurde wiederum eine definierte Menge $Fe(CO)_5$, verdünnt mit Argon (15.7 µg l^{-1} Ar) eingesetzt.

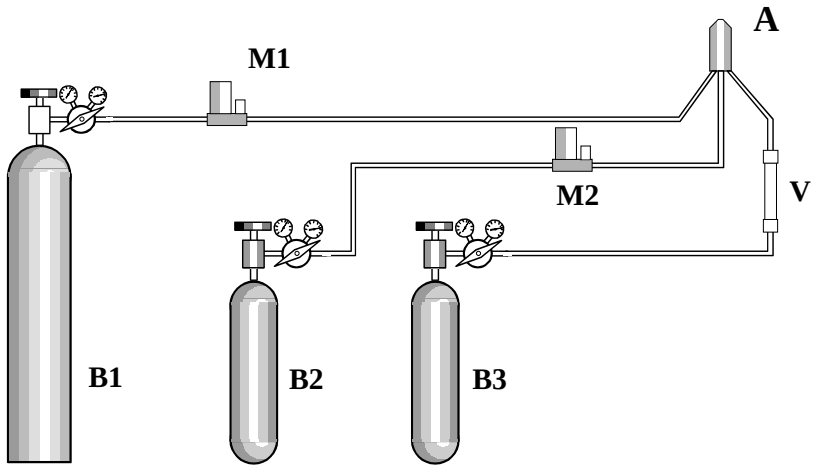

Abb. 4-32 Gasdosierungssystem: A) Atomisierungseinheit; B1-B3) Druckgasbehälter gefüllt mit Argon, $Fe(CO)_5$ in Ar und Chlorwasserstoff;
M1, M2) Massendurchflussregler; V) Schwebekörperdurchflussmesser

4.4.2 Einfluss der Matrix Chlorwasserstoff auf die Bestimmung von Eisen

Zur Überprüfung des Einflusses der Matrix Chlorwasserstoff auf die Intensität des Eisenfluoreszenzsignals wurden unterschiedliche Mengen Chlorwasserstoff zu genau definierten Kalibrierprobengehalten dosiert (Abb. 4-33). Bereits die Anwesenheit von 1 % Chlorwasserstoff im Kalibrierprobengas bewirkt ein enormes Absinken der Fluoreszenzintensität.

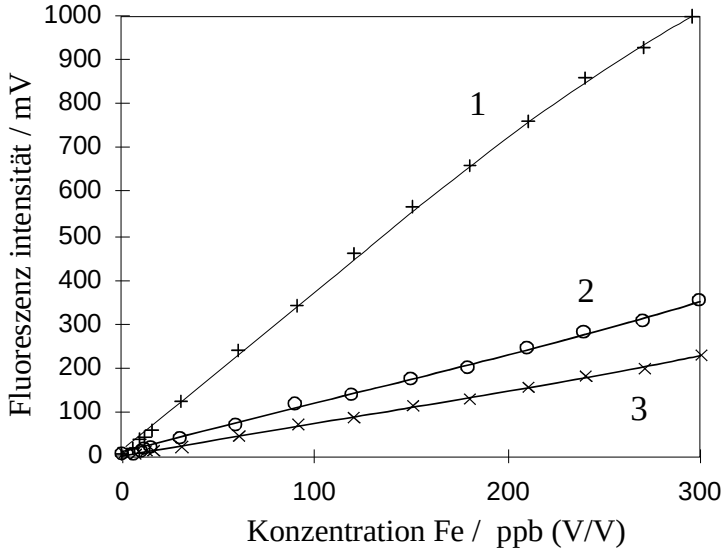

Abb. 4-33 Einfluss der Chlorwasserstoffmatrix auf die Bezugskurve
1: $Fe(CO)_5$ in Ar; 2: $Fe(CO)_5$; 1% HCl in Ar; 3: $Fe(CO)_5$; 2 % HCl in Ar

Mit ansteigender Chlorwasserstoffkonzentration nimmt die Eisenfluoreszenzintensität weiter ab. Eine mögliche Ursache für diesen Effekt ist das Quenching der Fluoreszenzstrahlung durch HCl-Moleküle oder Cl-Atome. Untersuchungen haben gezeigt, dass ab einer HCl-Konzentration von 10 % die Intensität der Fluoreszenzstrahlung gegen Null geht.

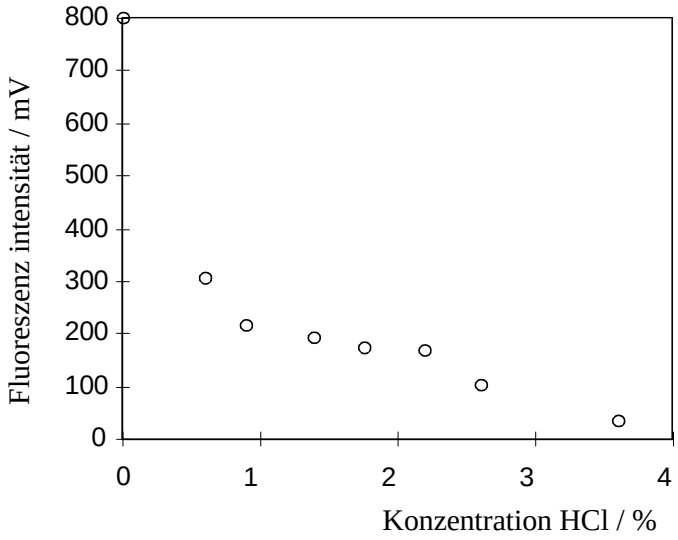

Abb. 4-34 Abhängigkeit der Intensität der Eisenfluoreszenzstrahlung von der HCl-Konzentration in Argon

In Abb. 4-34 ist deutlich zu erkennen, dass bei Zugabe von geringen HCl-Konzentrationen (0 – 1 %) zum $Fe(CO)_5$/Ar-Gemisch die Intensität der Fluoreszenzstrahlung stark abfällt um dann zwar nicht mehr in dem Maße, jedoch stetig weiter gegen Null abzusinken. Die Nachweisgrenze verschlechtert sich entsprechend der Abnahme der Empfindlichkeit der Bezugskurve. Liegt die Nachweisgrenze für die Bestimmung von Eisen in Argon noch bei 16 ng l^{-1} (3s-Kriterium), so erhöht sie sich bei Zugabe von 1 % HCl auf 22 ng l^{-1} bzw. auf 2.2 µg l^{-1} bei einer Zugabe von 4 – 10 % HCl zum $Fe(CO)_5$/Ar- Gemisch.

Obwohl die Atomfluoreszenzspektrometrie zu den äußerst nachweisstarken Analysenprinzipien gehört zeigen die durchgeführten Untersuchungen, dass ihre Anwendung in der reaktiven Prozessgasanalytik sowohl durch den Einfluss der Matrix auf das Analysensignal als auch durch das Vorgehen bei der Kalibrierung des Analysenverfahrens begrenzt ist.

4.5 Einsatz der Induktiv gekoppelten Plasma – Atomemissionsspektrometrie (ICP-AES) zur Analyse von reaktiven Prozessgasen

Die direkte Einleitung von Gasen in ein ICP-Atomemissionsspektrometer hat die Vorteile, dass mehrere Elemente gleichzeitig und schnell bestimmt werden können und eine erhöhte Empfindlichkeit gegenüber der Einspeisung von wässrigen Lösungen zu erwarten ist, da bei konventionellen Zerstäubern lediglich ca. 3-5 % der flüssigen Analysenprobe das Plasma als Aerosol erreichen. *Schram* modifizierte ein ICP-Atomemissionsspektrometer zur direkten Bestimmung von Fe in Chlorwasserstoff und erreichte über die Kalibrierung mit dem Prüfgas $Fe(CO)_5$/Ar eine Nachweisgrenze von 2 µg kg^{-1} Chlorwasserstoff [24]. Er stellt außerdem eine Methode vor, mit der auch eine Kalibrierung für nichtflüchtige Verbindungen möglich ist: Nach der Messung einer Leerprobe (Ar + H_2O) wird das reaktive Prozessgas analysiert (Prozessgas + H_2O). Zu diesem Plasma (Prozessgas + H_2O) wird in der nächsten Messung eine gasförmige Referenzprobe ($Fe(CO)_5$/Ar) dosiert (Prozessgas + gasförmige Referenzprobe + H_2O). Anschließend wird eine wässrige Multielementbezugslösung eingespeist (Prozessgas + wässrige Bezugslösung), die unter anderem auch Eisen als Komponente enthalten muss. Aus dem Verhältnis der Intensitätswerte für die Analyse der gasförmigen und der wässrigen Referenzproben lässt sich nun der Wirkungsgrad des Aerosoleintrags in das Plasma bestimmen. Diese Art der Kalibrierung darf aber nur angewendet werden, wenn der Einfluss der Probenmatrix auf die Eigenschaften des Plasmas vernachlässigt werden kann. Die nachfolgenden Ergebnisse zeigen, dass dies nicht immer der Fall ist.

Neben der Schwermetallkonzentration in reaktiven Prozessgasen ist der Gehalt der Dotierelemente (Elemente der III. und V. Hauptgruppe) von besonderer Bedeutung. Unter den Elementen der V. Hauptgruppe sind in erster Linie Phosphor und Arsen hervorzuheben, da diese verschiedene chlorierte Verbindungen mit relativ hoher Flüchtigkeit bilden können (Sdp. 76 °C für PCl_3, 105.3 °C für $POCl_3$ und 130.2 °C für $AsCl_3$) [104, 117]. Die Kalibrierung eines Analysenverfahrens auf der Basis der ICP-Atomemissionsspektrometrie stellt auch hier eine entscheidende Hürde dar. Die Forderung nach einer gasförmigen Referenzprobe lässt den Einsatz von PH_3 und AsH_3, beide verdünnt mit Argon, sinnvoll erscheinen. Aber auch hierbei ist zu bedenken, dass die genannten Elemente hauptsächlich nicht in diesen Verbindungen vorliegen und somit das Additionsverfahren als Methode der Wahl anzunehmen ist.

4.5.1 Bestimmung von Arsen und Phosphor in Chlorwasserstoff

In Anlehnung an das von Schram [24] beschriebene Analysensystem zur Direkteinleitung von reaktiven Gasen in ein ICP-Atomemissionsspektrometer wurde ein Zuleitungs- und Dosiersystem für gasförmige Proben konzipiert.

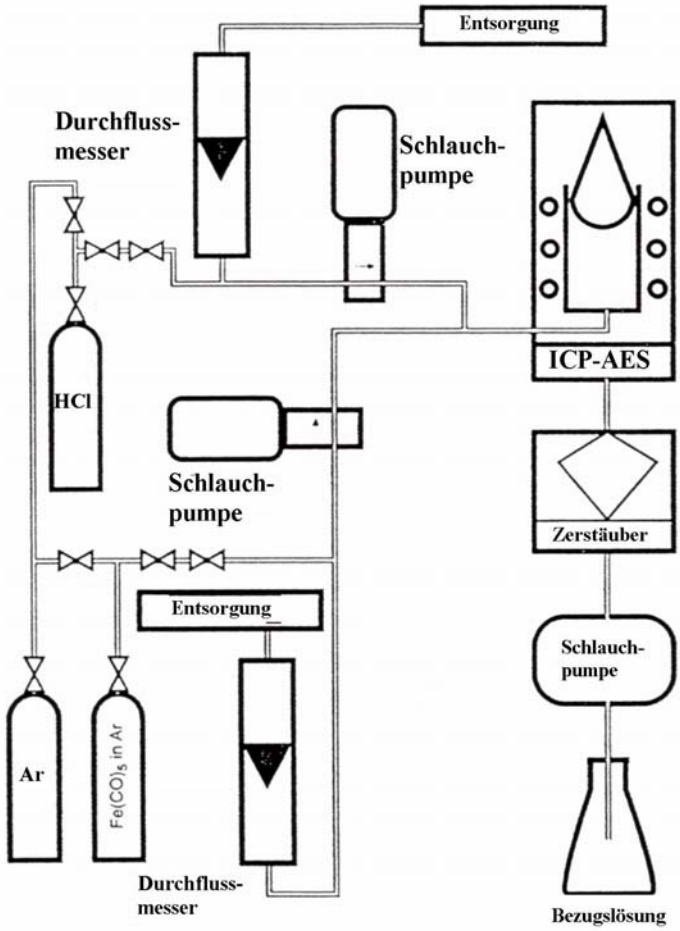

Abb. 4-35 Schematische Darstellung des ICP-AES-Systems zur Direkteinleitung von Chlorwasserstoff

Zur Messung der Gasströme werden Schwebekörperdurchflussmesser aus nichtmetallischen Werkstoffen (Quarz, PVDF und PP) verwendet. Die Regulierung erfolgt durch den Einsatz von peristaltischen Schlauchpumpen mit Tygon- und Vitonschläuchen, das Gasleitungssystem besteht aus PFA. Vor den Schlauchpumpen wird der Gasstrom geteilt. Dieser Bypass ermöglicht bei ausgeschalteter Schlauchpumpe eine Unterbrechung der Probengaszufuhr ins Plasma ohne Ventile zu betätigen. Ebenso wird der überschüssige Chlorwasserstoffgasstrom in einem Gaswäscher (Scrubber) durch Absorption in Wasser entsorgt. Die Direkteinleitung der Gase in das ICP-Atomemissionsspektrometer erfolgt zwischen Zerstäuberkammer und Plasmabrenner. Dazu wurde das Aerosolrohr modifiziert (Abb. 4-36). Das Y-förmige Zwischenstück (1) verbindet über Kugelschliffe Zerstäuberkammer (2) und Plasmarohr (3). Das Chlorwasserstoffgas und die gasförmige Referenzprobe werden über die dritte Öffnung des Aerosolrohres eingeleitet. Dazu werden die von den Schlauchpumpen ausgehenden Leitungen über Schlauchverbinder (4) verbunden und im Aerosolrohr zusammengeführt. Der Referenzprobengasfluss ist geringer als der Chlorwasserstoffgasfluss. Zur gleichmäßigen Vermischung beider Gasströme wird in die PFA-Leitung der Referenzprobe ein Schlauch mit kleinerem Durchmesser eingezogen, der bis ins Aerosolrohr reicht.

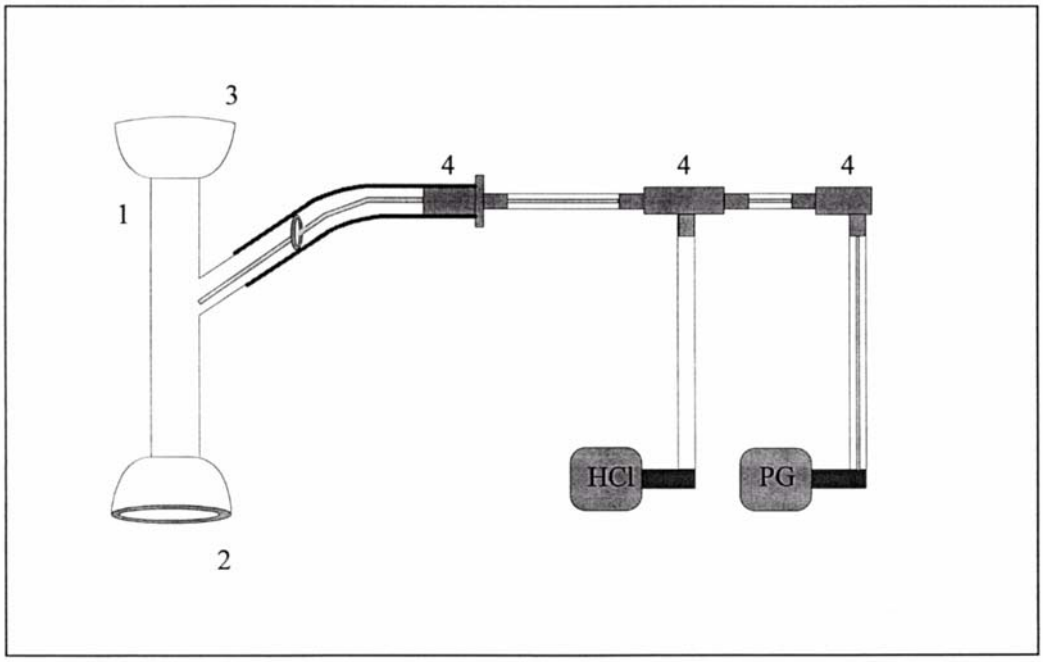

Abb. 4-36 Modifiziertes Aerosolrohr zur Direkteinleitung von Gasen in ein ICP-Atomemissionsspektrometer (PG: Prüfgas)

4.5.1.1 Experimentelle Parameter

Zur atomspektrometrischen Bestimmung von Arsen bei einer Wellenlänge von $\lambda = 189.042$ nm muss der Monochromator mit Stickstoff der Qualität 99.999 % gespült werden um den unter 200 nm Strahlung absorbierenden (Luft)Sauerstoff zu verdrängen. Für die Bestimmung von Phosphor wurde die Wellenlänge $\lambda = 213.618$ nm mit der höchsten Phosphor-Emissionsintensität als Analysenlinie gewählt. Tab. 4-12 zeigt die für die durchgeführten Untersuchungen optimalen experimentellen Parameter.

Tab. 4-12 Experimentelle Parameter zur Bestimmung von As und P in Chlorwasserstoff

	As	*P*
Wellenlänge	189.042 nm	213.618 nm
Generatorstromstärke	0.52 A	0.6 A
Lichtleiterhöhe	6 mm über der HF-Spule	1 mm über der HF-Spule
Pumpenschlauch	Tygon; Ø 0.89 mm	Tygon; Ø 0.89 mm
Plasmagasstrom	1 l min^{-1}	1 l min^{-1}
Kühlgasstrom	13 l min^{-1}	13 l min^{-1}
Integrationszeit	5 s	5 s
Zerstäubergasdruck	2.4 bar	2.7 bar

4.5.1.2 Abhängigkeit der Arsen- und Phosphoremission von der Öffnungszeit des Hauptventils

Bevor Überlegungen zur Kalibriermethode der Analysenverfahren angestellt werden können, sollte der Verlauf der zeitlichen Abhängigkeit der Arsenemission auf eine zusätzliche Besonderheit aufmerksam machen.

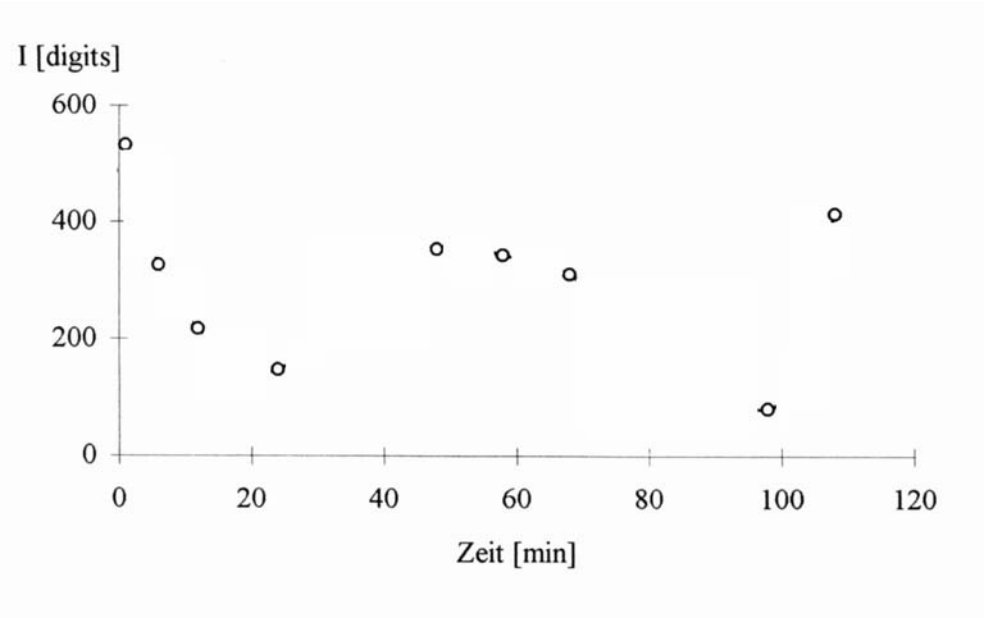

Abb. 4-37 Abhängigkeit der Emission (As) bei λ = 189.042 nm von der Öffnungszeit des Hauptventils (HCl 99.8 %)

Abb. 4-37 zeigt, dass die Emissionsintensität der Spektrallinie von Arsen auch nach einer Öffnungszeit des Hauptventils von ca. 110 min sich nicht auf einen konstanten Wert einpendelt. Vielmehr ist ein fast periodischer Verlauf der Intensität von hohen zu niedrigen Werten zu erkennen. Vergleichende Untersuchungen der flüssigen und gasförmigen Phase durch Absorption der jeweiligen Phase in Wasser haben ergeben, dass nur ca. 4 % der Arsenkontaminationen in der Gasphase enthalten sind. Der größte Anteil befindet sich in der flüssigen Phase, so dass Siedeprozesse während der Chlorwasserstoffentnahme die Ursache für die auftretenden Schwankungen sind. Dieser Verlauf erschwert die Kalibrierung des Analysensystems zusätzlich, da zu den schon diskutierten Schwierigkeiten der fehlenden Referenzproben ein Additionsverfahren zur Berücksichtigung des Matrixeinflusses nicht angewandt werden kann, da sich der Arsenaustrag während der Chlorwasserstoffgasentnahme ändert. Die Kalibrierung des Analysenverfahrens kann somit nur nach dem Standardkalibrierverfahren erfolgen.

Der Verlauf der zeitlichen Abhängigkeit der Phosphoremission zeigt im Gegensatz dazu eine über die beobachtete Zeit von 120 min konstante Intensität. Somit sollte die Kalibrierung über das Standardkalibrierverfahren bzw. Additionsverfahren möglich sein.

4.5.1.3 Kalibrierung und Elementgehalte

Die Forderung nach einer gasförmigen Referenzprobe bedingt, dass AsH_3 in Ar ($c(AsH_3) = 3.0\ \mu g\ l^{-1}$) und PH_3 in Ar ($c(PH_3) = 1.4\ \mu g\ l^{-1}$) zur Kalibrierung eingesetzt werden können, jedoch stimmen die Verbindungen nicht mit den als Chloride vorliegenden Verunreinigungen überein. Wie schon die Untersuchungen mit der MIP-Atomemissionsspektrometrie zeigten, können unterschiedliche Verbindungsformen die Emissionsintensität beeinflussen. Bei der ICP-Atomemissionsspektrometrie sollte dieser Effekt jedoch kleiner sein, da sich die gaskinetischen Temperaturen im Bereich von 5600 – 7000 K [71] bewegen und somit eine vollständige Atomisierung der Verbindungen erfolgt.

Kalibrierung und Arsengehalt

Unter Verwendung von AsH_3 und PH_3 als Referenzprobe und den in Tab. 4-12 genannten experimentellen Parametern wurde eine lineare Bezugskurve ($y = 6.3379\ x + 4.8746$; $r^2 = 0.9990$) im Bereich von c (As) = 0 – 290 ng l^{-1} ermittelt. Die Nachweisgrenze (3-s-Kriterium) wurde zu 3.2 $ng \cdot l^{-1}$ berechnet. Die in Abb. 4-37 dargestellten Emissionsintensitäten entsprechen somit Arsenkonzentrationen zwischen 155 und 20 ng l^{-1} mit einer Standardabweichung von $s_{rel.} = 5.1\ \%$ (n = 10) (Abb. 4-38).

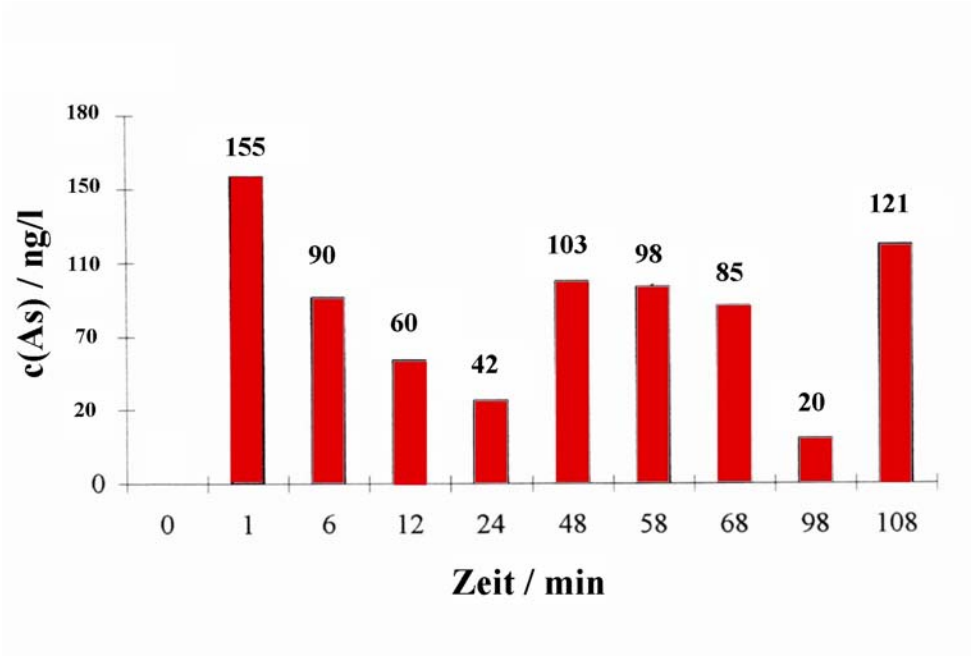

Abb. 4-38 Abhängigkeit der Arsenkonzentration von der Öffnungszeit des Hauptventils

Kalibrierung und Phosphorgehalt

Zur Überprüfung des Einflusses der Chlorwasserstoffmatrix auf die Emissionsintensität der Spektrallinie von Phosphor wurde zur Kalibrierung das Additionsverfahren und das Standardkalibrierverfahren angewandt. Die nachfolgende Tabelle zeigt die mit beiden Verfahren bestimmten Nachweisgrenzen (NWG) und Elementgehalte.

Tab. 4-13 Vergleich Standardkalibrierverfahren – Additionsverfahren

	Standardkalibrierverfahren	*Additionsverfahren*
c (P) in HCl 99.8%	9 ngl^{-1} ($s_{rel.}$=4.7 %)	4 ngl^{-1} ($s_{rel.}$=8.8 %)
Empfindlichkeit E	16.217 [digits/$\mu g min^{-1}$]	8.615 [digits/$\mu g min^{-1}$]
Backround-Equivalent-Concentration (BEC) = $I_{Blindwert}/E$	68 $\mu g kg^{-1}$	513 $\mu g kg^{-1}$
NWG (k = 3)	3 ngl^{-1}	5 ngl^{-1}

Die nach dem Additionsverfahren ermittelte Phosphorkonzentration in Chlorwasserstoff ist geringer als die mit Hilfe des Standardkalibrierverfahrens bestimmte Konzentra-

tion. Ein deutlicher Einfluss der Matrix auf das Plasma ist somit zu erkennen und erfordert das Additionsverfahren zur Kalibrierung.

4.5.2 Bestimmung von Silizium in Chlorwasserstoff

Qualitative Untersuchungen des Chlorwasserstoffgases mit der ICP-Atomemissionsspektrometrie haben gezeigt, dass Silizium mit zu den Hauptverunreinigungen gehört.

Die quantitative Bestimmung von Silizium in Chlorwasserstoff erfolgte mit Hilfe des beschriebenen ICP-AES-Systems. Die optimalen experimentellen Parameter sind in Tab. 4-14 aufgeführt.

Tab. 4-14 Experimentelle Parameter zur quantitativen Bestimmung von Si in HCl

Wellenlänge	251.610 nm
Generatorstromstärke	0.72 A
Zerstäubergasdruck	1.60 bar
Plasmagasstrom	1 l min^{-1}
Kühlgasstrom	13 l min^{-1}
Integrationszeit	3 s

Die Abhängigkeit der Siliziumemissionsintensität in Chlorwasserstoff von der Öffnungszeit des Hauptventils zeigt einen ähnlichen Trend (Abb. 4-39) wie der Verlauf der eisenspezifischen Extinktion (Kap. 4.1.4). Direkt nach Öffnen des Druckgasbehälterventils ist eine maximale Emissionsintensität der Spektrallinie von Silizium zu beobachten um sich nach ca. 15 min auf einen konstanten Wert einzupendeln. Daher ist hier anzunehmen, dass eine Anreicherung der als SiH_2Cl_2 und SiH_3Cl vorliegenden Verunreinigungen [105] sowohl in der Gasphase über der flüssigen Phase im Druckgasbehälter als auch Kontaminationen aus dem Druckgasbehälterventil die Ursachen für den anfänglichen hohen Siliziumgehalt sind.

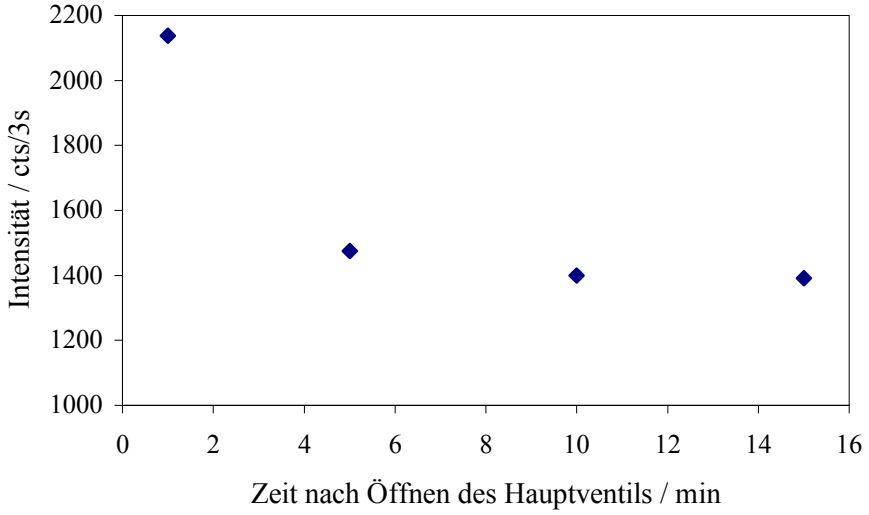

Abb. 4-39 Abhängigkeit der Emissionsintensität (Si) von der Öffnungszeit des Hauptventils

4.5.2.1 Kalibrierung und Siliziumgehalt

Obwohl das in Chlorwasserstoff vorliegende Silizium überwiegend als $SiHCl_3$ und SiH_2Cl_2 vorliegt, kann zur Kalibrierung nur SiH_4 in Argon (c(Si) = 106.2 $\mu g \cdot l^{-1}$) als Referenzprobe eingesetzt werden, da die Chlorsilane nicht als Referenzsubstanzen zur Verfügung stehen. Ebenso wie schon bei der Bestimmung des Phosphor- und Arsengehaltes in Chlorwasserstoff sind auch hier die Kalibriermethoden Standardkalibrierverfahren und Additionsverfahren gegenüberzustellen. Die nachfolgende Tabelle zeigt die mit beiden Verfahren bestimmten Nachweisgrenzen (NWG) und Elementgehalte bei einem Chlorwasserstoffdurchsatz von 0.1099 l min^{-1}.

Tab. 4-15 Vergleich Standardkalibrierverfahren – Additionsverfahren

	Standardkalibrierverfahren	*Additionsverfahren*
c(Si) in HCl 99.8%	0.30 µg l^{-1} ($s_{rel.}$=1.6 %)	0.19 µg l^{-1} ($s_{rel.}$=1.5 %)
Empfindlichkeit E	60406 [digits/µg min^{-1}]	65393 [digits/µg min^{-1}]
BEC = $I_{Blindwert}$/E	3.8 ·10^{-4} µg min^{-1}	8.0 ·10^{-4} µg min^{-1}
NWG (k = 3)	6.2 ng l^{-1}	7.3 ng l^{-1}

Wiederum ist ein Einfluss der Chlorwasserstoffmatrix auf die Elementbestimmung gegeben. Inwieweit Chlorwasserstoff die Eigenschaft des Plasmas beeinflusst, sollte anhand der Bestimmung der Anregungstemperaturen der mit unterschiedlichen Gasen erzeugten Plasmen gezeigt werden.

4.5.3 Einfluss der Chlorwasserstoffmatrix auf das induktiv gekoppelte Plasma

Obwohl das induktive gekoppelte Plasma als relativ frei von chemischen und physikalischen Interferenzen und Selbstabsorption gilt ist ein Einfluss der Matrix Chlorwasserstoffgas und gasförmige Referenzprobe auf die Temperaturen des Plasmas nicht auszuschließen.

Bei der ICP-Atomemissionsspektrometrie ist neben der Ionisations- und gaskinetischen Temperatur die Anregungstemperatur eine wichtige Temperatur zur Beschreibung und Charakterisierung des analytischen Plasmas. Anhand der Bestimmung der Anregungstemperatur mit Hilfe der in Kap. 4.3 vorgestellten Boltzmann-Methode soll der Einfluss der Plasmagaszusammensetzung auf dieselbe gezeigt werden.

Für die Untersuchungen wurde eine Eisenbezugslösung mit einer Konzentration von 200 mg·l^{-1} verwendet. Der Zerstäubergasdruck betrug 2.0 bar bei einer Generatorstromstärke von 0.70 A. Der Transport der Lösung in das Plasma findet mit Hilfe einer peristaltischen Pumpe (1.67 ml min^{-1}) über einen Meinhard-Zerstäuber statt. Die experimentellen Parameter für die Bestimmung des Siliziumgehaltes bleiben unverändert. Das induktiv gekoppelte Plasma wird durch das Plasmagas (Ar), Kühlgas (Ar) und Aerosolgas (Probe) erzeugt. Um konstante Volumenströme zu erhalten, wurden zum Vergleich der Anregungstemperaturen jeweils 0.1099 l min^{-1} Ar bzw. Chlorwasserstoff als Probe verwendet.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Zugabe von Chlorwasserstoff einen Einfluss auf die Anregungstemperatur des Plasmas hat. Bei Verwendung von Chlorwasserstoff als Probe sinkt die Temperatur von T_A(ohne HCl) = 7611 K auf T_A(mit HCl) = 7416 K). Die Zugabe von unterschiedlichen geringen Mengen SiH_4/Ar als Referenzprobe bewirkt eine Temperatursteigerung von bis zu 250 K bei Anwendung des Additionsverfahrens (Abb. 4-40).

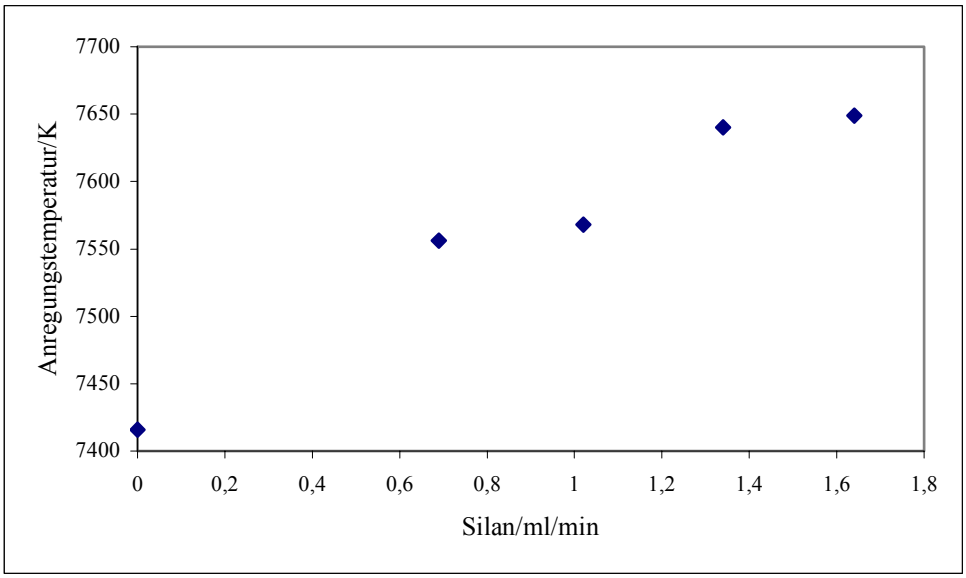

Abb. 4-40 Abhängigkeit der Anregungstemperatur des Plasmas von der Silankonzentration (Additionsverfahren)

Die Standardabweichungen für die Bestimmung der Anregungstemperaturen liegen zwischen 0.2 und 1 % (n = 15), so dass die Änderung signifikant ist.

Da das Nutzsignal in der Atomemissionsspektrometrie die spontane Emission von Lichtquanten durch den Übergang eines angeregten Atoms oder Ions in einen Zustand niedrigerer Energie ist und die Linienintensität dabei in einem direkten Zusammenhang mit der Anzahl der angeregten Atome bzw. Ionen steht [91, 106], wirkt sich dieser Effekt auf die mit Hilfe der Kalibrierung errechnete Elementkonzentration aus.

$$I_{qp} = \frac{d}{4\pi} n_q \cdot h \cdot \nu_{qp} \cdot A_{qp} \qquad \text{(Gl.11)}$$

I_{qp}: emittierte Intensität für Übergang q→p, n_q: Anzahl der Teilchen im angeregten Zustand, ν_{qp}: Frequenz der Emission, A_{qp}: EINSTEINsche Übergangswahrscheinlichkeit für die spontane Emission, h: PLANCK-Konstante, d: Dicke der Strahlungsquelle.

Wiederum wird deutlich, dass die Kalibrierung des Analysenverfahrens zur Untersuchung von reaktiven Prozessgasen ein großes Problem darstellt.

4.5.4 Anwendung der ICP-AES auf die Analyse von Dichlorsilan

Neben dem Element Eisen als Indikationselement für durch Korrosion auftretende Schwermetallkontaminationen sind die Elemente der III. und V. Gruppe von großer Bedeutung (s. Kap. 1.2). Stellvertretend für diese „Dotierelemente“ sollte der Borgehalt in Dichlorsilan mit einem direkten Verfahren bestimmt werden. Die ICP-Atomemissionsspektrometrie ist hierbei der GF-Atomabsorptionsspektrometrie vorzuziehen, da der Borgehalt laut Spezifikation kleiner als 8 ng l^{-1}[108] sein muss und diese geringen Gehalte mit der GFAAS nicht zu bestimmen sind.

4.5.4.1 Experimentelle Parameter

Das in Abb. 4-35 dargestellte Analysensystem zur kontinuierlichen Untersuchung von Chlorwasserstoff musste aufgrund der physikalischen und chemischen Eigenschaften des Dichlorsilans modifiziert werden.

Abb. 4-41 zeigt den experimentellen Aufbau des modifizierten ICP-AES-Systems. Zur Reduzierung des Probengasdrucks und zur Probennahme ist eine PTFE-Kapillare (a) mit dem Druckgasbehälter (b) verbunden. Diese Kapillare wird von einer weiteren (c) umgeben, sodass durch Spülen mit Argon keine Feuchtigkeit durch die Kapillarwände treten kann. Das Inertgas wird ebenso zur Verdünnung des Probengases verwendet. Die Regulierung des Proben- und Kalibriergasflusses in das ICP-Atomemissionsspektrometer erfolgt über peristaltische Pumpen (d), die mit einem elektronischen Blasenzähler kalibriert wurden. Über Durchflussmesser (e) vor den Pumpen kann zur Unterbrechung der Probengas-

zufuhr ins Plasma (f) ohne Ventilbetätigung der Gasstrom über einen Puratex-Absorber ($Al_2O_3/KMnO_4$) (g) geleitet werden.

Der Anschluß zum Injektorrohr der Plasmafackel (f) erfolgt anstelle des herkömmlichen Zerstäubers und der Zerstäuberkammer über ein spezielles Quarzstück (h) mit drei Zuleitungsmöglichkeiten. Der Zerstäubergasstrom wird über Zugang 3 dosiert. Der Druckverlust, der sonst durch den Zerstäuber hervorgerufen wird, kann mit Hilfe eines Ventils zu Druckreduzierung erreicht werden. Das Kalibriergas wird über Zugang 2 eingeleitet.

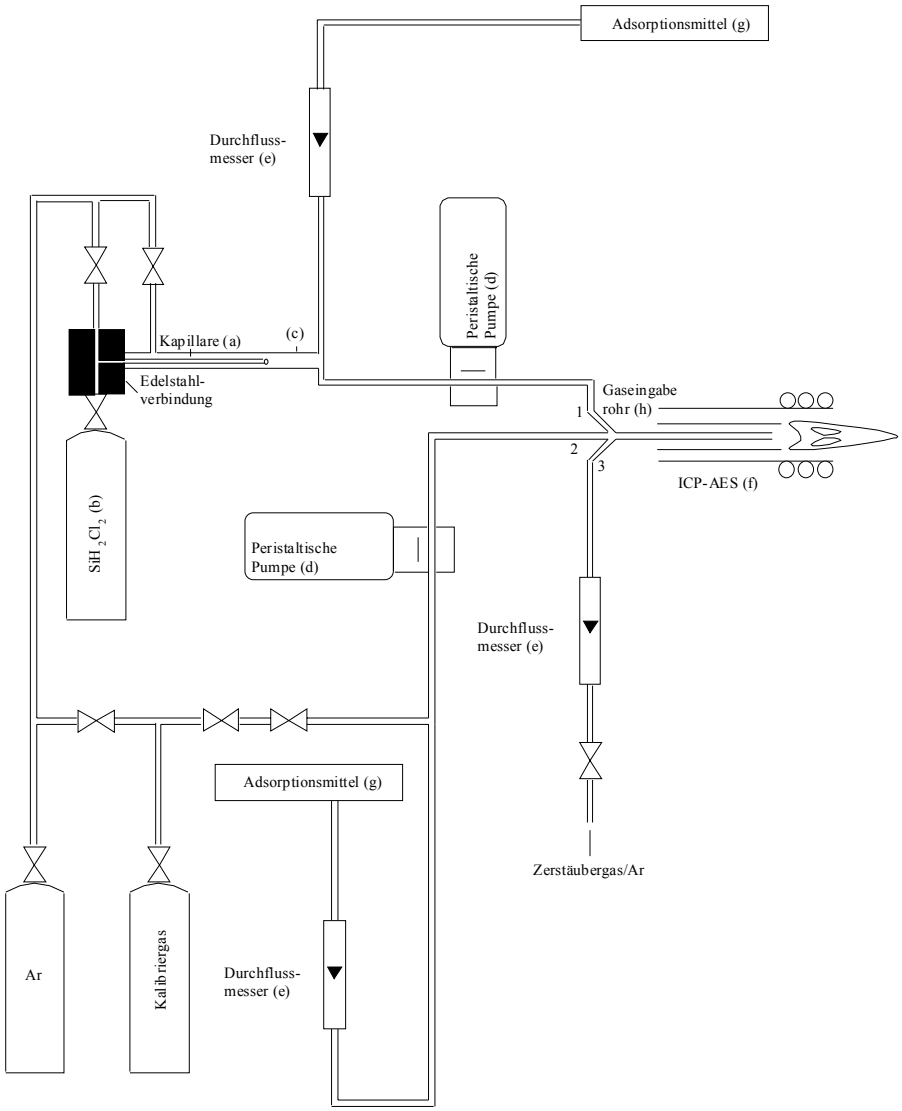

Abb. 4-41 Experimenteller Aufbau des ICP-AES-Systems

4.5.4.2 Kalibrierung

Die Problematik der Kalibrierung der in Kap. 4.1 und folgenden vorgestellten Analysenverfahren ist ausführlich diskutiert worden. Auch die Kalibrierung des ICP-AES-Systems zur Bestimmung der Elemente Eisen und Bor in Dichlorsilan ist nur mit dem Wissen durchzuführen, dass die zur Verfügung stehenden gasförmigen Kalibrierproben nicht den in dem reaktiven Prozessgas enthaltenen Elementverbindungen entsprechen. Zur Kalibrierung der quantitativen Bestimmung von Eisen kann wiederum Eisenpentacarbonyl in Argon (c(Fe) = 15.7 µg l^{-1}) herangezogen werden. Zur Bestimmung des Borgehaltes in der Probe wird Diboran (c(B) = 12.8 µg l^{-1}) als Referenzprobe verwendet, da zertifiziertes Bortrichlorid nicht zur Verfügung steht. Die analysierte Dichlorsilanmenge kann über die gleichzeitige Messung der Emissionsintensität der Siliziumspektrallinien ermittelt werden. Die Kalibrierung erfolgt hierbei über die Bestimmung von einem 2 %igen v/v Dichlorsilan/Argon-Gemisch ($c(SiH_2Cl_2) = 1.219 \cdot 10^{-3} - 2.409 \cdot 10^{-3}$ g min^{-1}) (Abb. 4-42).

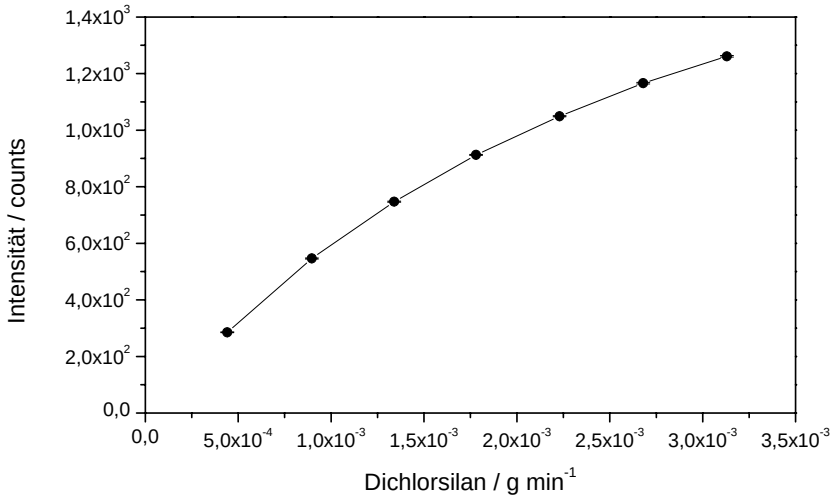

Abb. 4-42 Bezugskurve zur Bestimmung der analysierten Dichlorsilanmenge

Die Berechnung der Nachweisgrenzen zur Bestimmung von Bor und Eisen in Dichlorsilan wird nach dem 3-s-Kriterium durchgeführt.

Tab. 4-16 Nachweisgrenzen zur Bestimmung von B und Fe in SiH_2Cl_2

Element	**Fe**		**B**
Wellenlänge	238.204 nm	259.940 nm	249.678 nm
Nachweisgrenze	0.64 µg l^{-1}	0.45 µg l^{-1}	1.12 µg l^{-1}
$s_{rel.}$/%	3.81	4.12	1.77

4.5.4.3 Langzeitmessungen

Der Vorteil der direkten Bestimmungsverfahren ist die Möglichkeit des Monitorings der momentanen Elementkonzentration. Eventuelle Schwankungen, die unterschiedliche Ursachen haben, können somit erfasst werden. Die nachfolgenden Ergebnisse zeigen wiederum, wie wichtig diese Beobachtungsmöglichkeit ist.

Bei der Messung der Emissionsintensität der Spektrallinie von Eisen in Dichlorsilan in Abhängigkeit von der Öffnungszeit des Hauptventils des Druckgasbehälters ist ein vergleichbarer Trend zu beobachten wie bei der Analyse von Chlorwasserstoff (Kap. 4.1.4). Die maximale Emissionsintensität wird kurz nach Öffnen des Hauptventils erreicht um sich dann langsam nach ca. 10 Minuten auf ein konstantes Niveau einzupendeln. Die Ergebnisse unterstützen die Vermutung, dass die im Gasraum befindlichen Materialien des Gasversorgungssystems die Ursache für die Eisenkontaminationen darstellen.

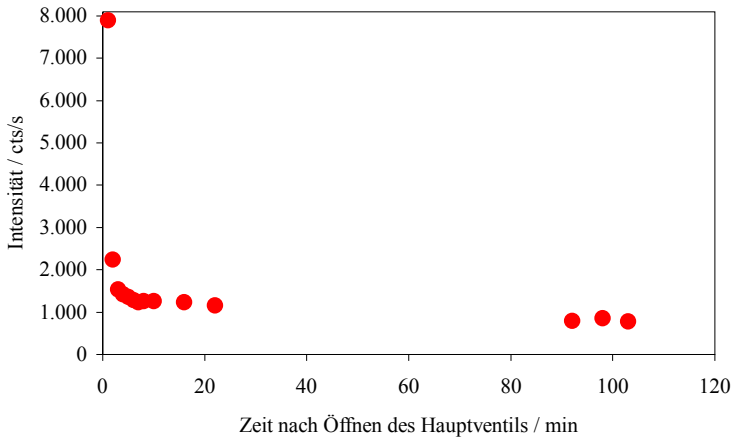

Abb. 4-43 Abhängigkeit der Emissionsintensität (Fe (λ = 259.940 nm) in SiH_2Cl_2) von der Öffnungszeit des Hauptventils

Anders verhält sich dagegen der zeitliche Verlauf der Borkonzentration in Dichlorsilan. Innerhalb eines Messtages verändert sich der Gehalt nicht signifikant ($s_{rel.}$ = 3.9 %). Wird der gleiche Druckgasbehälter nach Tagen einer erneuten Analyse zugeführt, so ist ein kontinuierliches Abnehmen der Borkonzentration in Dichlorsilan zu beobachten (Abb. 4-44). Es wird kein konstantes Niveau erreicht, sondern die Messung wurde nach fast 180 Tagen abgebrochen.

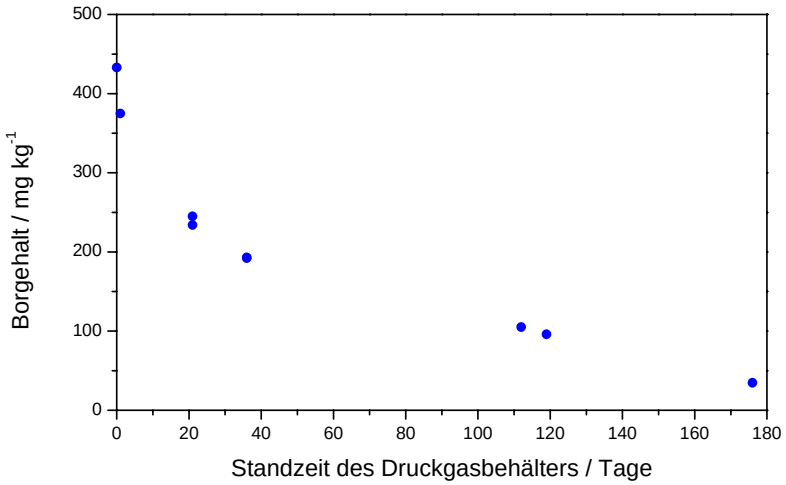

Abb. 4-44 Abhängigkeit des Borgehaltes in Dichlorsilan von der Standzeit des Druckgasbehälters

Die Analyse der flüssigen Phase zeigt ein ähnliches Verhalten, so dass eine Anreicherung aus der Gasphase in die flüssige Phase auszuschließen ist. Ist die Hauptursache für Eisenverunreinigungen in dem Gasversorgungssystem außerhalb des Druckgasbehälters zu suchen, so sind für den Borgehalt in Dichlorsilan zu einem bestimmten Zeitpunkt Vorgänge im Druckgasbehälter verantwortlich. Vermutungen gehen dahin, dass Bortrichlorid an der Oberfläche des Druckgasbehälters adsorbiert wird. Infrarotspektrometrische Untersuchungen ergaben, dass Bortrichlorid auf einem Eisenfilm, über den das Gas eine Stunde geleitet wurde, ohne Dissoziation adsorbiert wird [107]. Ein ähnliches Verhalten auf der inneren Oberfläche des Gasdruckbehälters aus elektropoliertem Edelstahl ist sehr wahrscheinlich.

So sehr die Vorteile dieser direkten Methode anhand der Langzeitmessungen demonstriert werden können, so sehr liegen auch die Nachteile auf der Hand.

Die erreichten Nachweisgrenzen für die Bestimmung von Eisen und Bor in Dichlorsilan genügen nicht den Anforderungen der Spezifikationen (c(B) < 8 ng l^{-1}; c(Fe) < 400 ng l^{-1}) [108]. Diese kann bezüglich der Bestimmung von Eisen in Dichlorsilan durch Anwendung des in Kap. 4.1 vorgestellten GFAAS-Verfahrens erfüllt werden. Jedoch ist die GFAAS für die Bestimmung von Bor nicht die Methode der Wahl.

Zur Steigerung der Nachweisempfindlichkeit ist daher der Einsatz eines indirekten Verfahrens mit der Möglichkeit der Anreicherung der Kontaminationen sinnvoll.

5 Verfahren zur indirekten Bestimmung von Elementspuren in reaktiven Prozessgasen

Die indirekte Analyse reaktiver Prozessgase umfasst mehrere Möglichkeiten zur Probenvorbereitung wie Filtration partikelgebundener Verunreinigungen, Einleiten des Probengases in eine geeignete Absorptionslösung, „*Cold-trap*"-Verfahren, Festphasenextraktion und die indirekte Bestimmung über eine Komplexverbindung, die teilweise mit einem hohen apparativen und zeitlichem Aufwand verbunden sind. Zudem ist bei den unterschiedlichen Probenvorbereitungsarten mit einem partiellen Verlust der zu bestimmenden Verunreinigungen bzw. erhöhte Kontamination durch benötigte Reagenzien zu rechnen.

Faix et al. beschreibt die Bestimmung partikelgebundener Schwermetallspuren in Chlorwasserstoff [20]. Zur Filtration der Verunreinigungen wurden Polycarbonatfilter mit einem Porendurchmesser von 0.05 µm eingesetzt. Die nachfolgende Bestimmung von Brom, Magnesium, Mangan, Natrium, Antimon, Zinn, Tellur, Titan und Zink auf dem Filter erfolgte mit der Instrumentellen Neutronen Aktivierungsanalyse (INAA). Die Bestimmung von Chrom, Kupfer, Eisen, Mangan und Nickel wurde nach Aufschluss des Filters mit einem Gemisch aus HCl und HNO_3 mittels GFAAS durchgeführt. Die Autoren berücksichtigen dabei nicht Verunreinigungen, die in Form von Partikeln kleiner als 0.05 µm oder als gasförmige bzw. flüssige Verbindungen vorliegen. *Denyszyn et al.* erweiterte die Probenvorbereitung für die Analyse von Chlorwasserstoff um den Schritt der Einleitung des Probengases nach Passieren eines PTFE-Membranfilters (Porendurchmesser: 0.2 µm) in deionisiertes Wasser [23]. Die atomspektrometrische Bestimmung von Chrom, Kupfer, Eisen und Nickel mittels GFAAS zeigte, dass hohe Leerwerte aus den Filtern die Nachweisstärke des Verfahrens einschränken. Die Bestimmung von Aluminium, Calcium, Chrom, Kupfer, Eisen, Uran, Mangan, Natrium, Blei und Zink in N_2, H_2, HCl, NH_3, B_2H_6, SiH_4, AsH_3 und PH_3 mittels GFAAS nach Einleitung der Gase in verschiedene Absorptionslösungen beschreiben *Cui et al.* [109]. Die Autoren weisen auf die Schwierigkeiten der Probennahme hinsichtlich unvollständiger Absorption der Probengase hin. Die oxidative Umsetzung von AsH_3 und PH_3 mit HNO_3 in vier hintereinander verbundenen Gaswaschflaschen wurde zur Bestimmung von AsH_3 in PH_3-Trägergasgemischen (H_2 oder Ar) genutzt [110]. Die Wiederfindungsraten von AsH_3 um 50 % erforderten das Erwärmen der zweiten bis vierten Gaswaschflaschen mit Hilfe eines 500 W-IR-Strahlers um die Wieder-

findungsraten auf 97 % zu erhöhen. Die Bestimmung des Arsengehaltes in der Absorptionslösung erfolgte mit der Hydrid-AAS.

Die photometrische Bestimmung von Bor in Chlorsilanen nach Abtrennung des Analyten von der Matrix durch Hydrolyse in Wasser, Abrauchen der Lösung bis auf 0.2 ml, Aufnehmen des Rückstandes in 48 %ige HF, ein weiteres Abrauchen der Lösung und Aufnehmen des Rückstandes in 1 ml Wasser erfolgte mittels der Karminsäure als farbiges Reagenz (λ = 610 nm) [111]. Dieses aufwendige Verfahren 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 Untersuchung von Silizium und Chlorsilanen mit Hilfe der ICP-AES und Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) [112] sowie die Bestimmung von Bor in Chlorsilanen mit Hilfe der ETV-ICP-MS [113]. *Ruimei et al.* beschreiben ein gaschromatographisches Analysensystem zur Bestimmung von Phosphor in Dichlorsilan [114]. Das verflüssigte Probengas wird in ein mit Quarzkugeln gefülltes beheizbares Rohr injiziert und dann bei 760 °C unter H_2-Atmosphäre teilweise zersetzt. Die als Chloride vorliegenden Phosphorverunreinigungen werden zu PH_3 reduziert, durch eine Natronlaugelösung geleitet, gaschromatographisch getrennt und mit Hilfe eines Flammenphotometrischen Detektors (FPD) bei λ = 526 nm detektiert.

Ein weiterer Versuch Metallverunreinigungen von der Matrix „Reaktives Prozessgas“ abzutrennen ist die Festphasenextraktion mit Polyfluorkohlenwasserstoffen als Adsorptionsmittel [25]. Als Probengase wurden Chlorwasserstoff und Bortrichlorid untersucht. Die Autoren zeigen, dass eine höhere Anreicherung der Metallspuren mit dem vorgestellten Analysensystem als bei der Durchführung der Lösungsabsorptionsmethode erreicht werden kann. Sie bestimmen aber keine Wiederfindungsraten, sodass die Vollständigkeit der Adsorption an der Festphase nicht überprüft werden kann.

Liu et al. empfehlen die indirekte Borbestimmung in Trichlorsilan. Sie beruht auf der Reaktion des Tetrafluoroborations (BF_4^-) mit Tris(1,10-Phenanthrolin)-Cadmium-Reagens ($Cd(Ph)_3^{2+}$) zum Ionenassoziationskomplex $Cd(PH_3)$ 2 BF_4 und nachfolgender Bestimmung des Cadmiums (GFAAS) in diesem Komplex [115].

Allen Analysenverfahren zur indirekten Bestimmung von Elementverunreinigungen in reaktiven Prozessgasen ist gemeinsam, dass eine aufwendige Probenvorbereitung der instrumentellen Analyse voransteht. Auch ist nicht sichergestellt, dass ein vollständiges Auf-

fangen der Probe unabhängig von der Probenvorbereitungsart erreicht wird. Voraussetzung für eine richtige Analyse des Prozessgases ist ein über die Anreicherungszeit konstante Elementkonzentration in der gasförmigen Probe. Direkte Analysen haben jedoch gezeigt, dass die Elementgehalte abhängig von der Probenentnahmezeit schwanken und somit diese Voraussetzung nicht gegeben ist (s. Kap. 4.1.4; 4.2.1.2; 4.1.2.3; 4.5.1.2; 4.5.2; 4.5.4.3). Trotzdem sind indirekte Verfahren erforderlich, wenn die direkte quantitative Analyse eines reaktiven Prozessgases aufgrund fehlender Kalibriermethoden nicht möglich ist oder die Nachweisempfindlichkeit nicht ausreicht.

5.1 Bestimmung von Calcium in Chlorwasserstoff

Qualitative Analysen des Chlorwasserstoffgases mittels ICP-AES haben gezeigt, dass neben Metallverunreinigungen auch Alkali- und Erdalkalimetallspuren zum Kontaminationslevel beitragen [116].

Die quantitative Bestimmung von Calcium in Chlorwasserstoff kann nicht mit dem in Kap. 4.5 vorgestellten ICP-AES-System erfolgen, da keine gasförmige Kalibrierprobe zur Verfügung steht. Das nachfolgend beschriebene Impingersystem zur Absorption von Chlorwasserstoff ermöglicht die Analyse der Absorptionslösung mit der ICP-Atomemissionsspektrometrie.

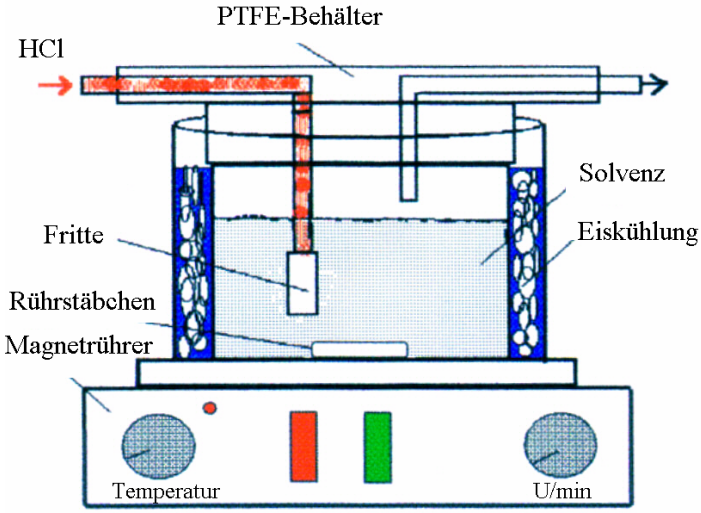

Abb. 5-1 Impingersystem zur Absorption von Chlorwasserstoff

Das Impingersystem besteht aus einem PTFE-Gefäß, in dessen Deckel eine Gasleitung eingelassen ist, die in einer Chlorwasserstoffresistenten Fritte endet. Hierdurch wird die Bildung von großen Gasblasen, die vor dem Lösen in der Absorptionslösung (50 ml bidestilliertes Wasser) aufsteigen, vermieden. Durch die hohe Lösungsenthalphie von Chlorwasserstoff in Wasser heizt sich die Absorptionslösung stark auf. Die Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten nimmt mit steigender Temperatur ab und der erwünschte Absorptionseffekt wird kleiner. Daher wird während der Absorption des Probengases das Absorptionsgefäß mit Eis gekühlt. Ein in der Umgebung der Fritte entstehender Chlorwasserstoff-Konzentrationsgradient wird vermieden, indem die Absorptionslösung mit Hilfe eines Magnetrührers durchmischt wird. Die Quantifizierung der eingeleiteten Chlorwasserstoffmenge erfolgt durch acidimetrische Titration mit Natriumhydroxid-Lösung (c(NaOH) = 1 mol l^{-1}).

Die Absorptionslösungen werden mittels ICP-Atomemissionsspektrometrie analysiert. In Tab. 5-1 sind die optimierten experimentellen Parameter dargestellt.

Tab. 5-1 Experimentelle Parameter zur Bestimmung von Ca in HCl mit ICP-AES

Wellenlänge	393.336 nm (II)
Integrationszeit	3 s
Zerstäubergasdruck	1.9 bar
Generatorstromstärke	0.72 A
Plasmagasfluss	1 l min^{-1}
Kühlgasfluss	13 l min^{-1}
Volumenfluss (peristaltische Pumpe)	1.69 ml min^{-1}

Sowohl die Anwendung der Standardkalibriermethode als auch das Additionsverfahren mit wässrigen Elementbezugslösungen zeigten, dass der Calciumgehalt nur mit hohen Verfahrensstandardabweichungen ermittelt werden konnte (s = 22%). Die Ursachen hierfür sind in der komplexen Probenvorbereitung und in den an der Nachweisgrenze (c_{NWG} = 0.3 ng l^{-1} HCl) vorliegenden Calciumkonzentrationen zu suchen.

5.2 Bestimmung von Alkalimetallen in Chlorwasserstoff

Die Vermutung liegt nahe, dass die Alkalimetalle Natrium, Kalium und Lithium als Vertreter der ubiquitär anwesenden Elemente einen nicht unerheblichen Beitrag zur Verunreinigung von Chlorwasserstoff beitragen. Aufgrund der niedrigen Anregungsenergien dieser Elemente gilt als instrumentelle Bestimmungsmethode die Flammenemissionsspektrometrie als Methode der Wahl. Die Temperaturen der mit Acetylen-Luft bzw. Propan-Luft erzeugten Flammen zwischen 1950 °C und 2400 °C sind zur Anregung der Alkalimetalle ausreichend. Ebenso wie bei der Bestimmung von Ca ist zur Bestimmung von Alkalimetallen in Chlorwasserstoff die indirekte Analyse der in Wasser absorbierten Chlorwasserstoffprobe möglich. Die Probenvorbereitung wird dabei wie in Kap. 5.1 beschrieben durchgeführt.

Die Kalibrierung des Verfahrens kann nur über die Additionsmethode erfolgen, da die durch Chlorwasserstoff erhöhte Viskosität der Probenlösung einen erheblichen Einfluss auf die Zerstäubung der Lösung hat, so dass die Standardkalibrierung mit wässrigen Bezugslösungen nicht geeignet ist. Die Zugabe von Salzsäure zu der Bezugslösung ist in diesem Fall nicht möglich, da die Kontamination der Säure mit den zu bestimmenden Elementen um ein Vielfaches höher liegt als der Gehalt an Alkalimetallen in Chlorwasserstoff.

In Tab. 5-2 sind die berechneten Nachweisgrenzen (3s–Kriterium) sowie die ermittelten Elementkonzentrationen gegenübergestellt.

Tab. 5-2 Nachweisgrenzen und Elementkonzentrationen der Bestimmung von Na, K, Li in Chlorwasserstoff

Element	Nachweisgrenze / $\mu g\ l^{-1}$	Regressionsgerade	Elementkonzentration / $\mu g\ l^{-1}$
Na	0.058	Y = 0.7125x + 9.2	0.219
K	0.085	Y = 0.9375x + 9.18	0.183
Li	0.023	Y = 0.7002x + 2.1	0.051

5.3 Bestimmung von Elementverunreinigungen in Dichlorsilan

Der Vorteil der Anreicherungsmöglichkeit bei der Anwendung von indirekten Analysenverfahren ist ein wesentlicher Faktor, wenn es um die Bestimmung von Elementverunreinigungen im Ultraspurenbereich geht. Wie die Ergebnisse in Kap. 4.5 gezeigt haben, ist z. B. die erreichte Nachweisgrenze für die Bestimmung von Bor in Dichlorsilan nicht ausreichend für geforderte Spezifikationen von < 8 ng l^{-1} [108]. Die Absenkung der Nachweisgrenzen erfordert höhere Nachweisempfindlichkeiten des Analysenverfahrens. Die Kombination von Probenvorbereitung („Impinger-Verfahren“) und Analyse der Absorptionslösung mit Hilfe der ICP-Massenspektrometrie ist eine Vorgehensweise diesen Anforderungen gerecht zu werden. Als Absorptionsmedium für Dichlorsilan bietet sich konzentrierte Flusssäure an, mit der SiH_2Cl_2 vollständig zu H_2SiF_6 reagiert [105].

5.3.1 Absorption von Dichlorsilan in Fluorwasserstofflösung

Dichlorsilan reagiert in Flusssäure, deren HF-Gehalt größer als 45 % beträgt, zu:

$$H_2SiCl_2 + 6\ HF \longrightarrow H_2SiF_6 + 2\ HCl + 2\ H_2 \qquad \text{(Gl.12)}$$

Über die Bestimmung der Emissionsintensität der Spektrallinien von Silizium mit Hilfe der ICP-Atomemissionsspektrometrie kann auf die entstandene Menge Hexafluorokieselsäure (H_2SiF_6) geschlossen werden. Abb. 5-2 zeigt den schematischen Aufbau des Gaseinleitungssystems.

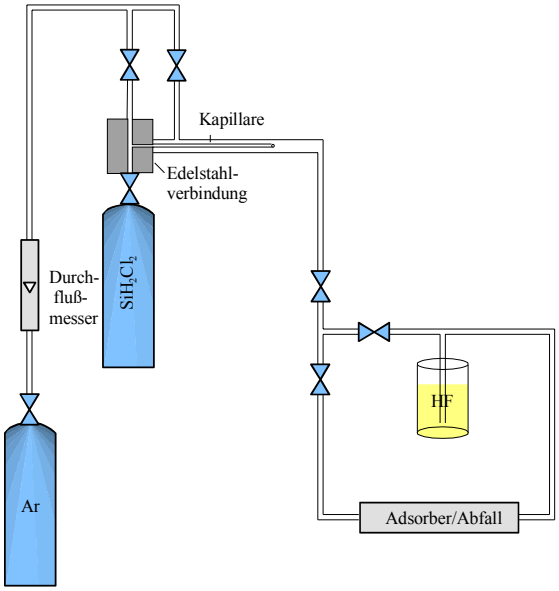

Abb. 5-2 Experimenteller Aufbau des Gaseinleitungssystems

Der Anschluss einer PTFE-Kapillare an der Druckgasflasche ermöglicht die Reduzierung des Gasdrucks und die Probennahme. Zur Vermeidung von Luftfeuchtigkeitsdurchtritt durch die Kapillarwände werden diese mit einem PTFE-Schlauch ummantelt und mit Argon gespült. Auch außerhalb der Probennahmezeiten ist das Kapillarsystem aufgrund der extremen Hydrolyseempfindlichkeit von Dichlorsilan kontinuierlich mit Argon zu spülen. Das Probengas wird in die Absorptionslösung (> 45 % HF) über eine Fritte eingeleitet. Zur Komplexierung von Bor wird der Absorptionslösung 2 ml 0.1 %ige Mannitlösung zugesetzt [108]. In der Annahme, dass die Borverunreinigungen in den Chlorsilanen als Bortrichlorid vorliegen, reagiert BCl_3 nach Zugabe von wässriger Mannitlösung zunächst zu Borsäure, die wiederum mit Mannit einen Komplex bildet. Eingehende Untersuchungen haben gezeigt, dass Mannit (M) mit Borsäure (B) Komplexverbindungen in Abhängigkeit vom Mannit/Borsäure-Verhältnis bildet. So können 1:2 ($[BMB]^{2-}$), 1:1 ($[BM]^{-}$), 2:1 ($[BM_2]^{-}$) oder polymere Formen wie $[BM_n]^{n-}$ entstehen [113].

Eine ausreichende Kühlung des Absorptionsgefäßes mit einem Trockeneis/Ethanol-Gemisch (T = - 40 bis –50 °C) muss gewährleistet sein, da sonst keine vollständige Umsetzung des Dichlorsilans in Flusssäure gegeben ist. Die entnommene Menge Prozessgas kann über die Wägung der Druckgasflasche vor und nach der Probennahme ermittelt und mit dem über die ICP-Atomemissionsspektrometrie bestimmten Dichlorsilangehalt in der Ab-

sorptionslösung verglichen werden. Die unter optimalen Bedingungen erreichten Wiederfindungsraten sind größer als 90 % (Tab. 5-3).

Tab. 5-3 Parameter zur Absorption von SiH_2Cl_2 in HF

Einwaage SiH_2Cl_2	Einwaage HF (>45%)	Gaseinleitungszeit	Wiederfindungsrate
8-9 g	130 g	60 min	> 90 %

Zur Bestimmung von Phosphor ist die Matrix vor der ICP-MS-Analyse abzutrennen, da aufgrund des hohen Siliziumanteils das Molekülion SiH auf der Masse 31 eine zu große Interferenz darstellt.

Einem Probenvolumen von 5 ml werden zur Oxidation des Phosphors 2 ml 1 %ige Ammoniumperoxodisulfatlösung hinzugefügt. Anschließend wird die Lösung in einem Wasserbad (T = 90 °C; Inertgasspülung 50 1 h^{-1}) abgeraucht und mit 1 ml HF (49 %) und 9 ml Wasser aufgenommen [108]. Die so vorbereitete Lösung wird mit Hilfe der ICP-Massenspektrometrie analysiert.

5.3.2 Analyse der Absorptionslösungen mit der ICP-Massenspektrometrie (ICP-MS)

Die Analyse von HF-haltigen Lösungen erfordert den Einsatz eines resistenten Systems. In Tab. 5-4 sind die instrumentellen Parameter des verwendeten ICP-MS-Systems aufgelistet. Die Absorptionslösungen wurden vor der Analyse 1:5 mit Wasser verdünnt.

Tab. 5-4 Instrumentelle Parameter für die Analyse von HF-Lösungen

Torchmaterial	PFA
Skimmer-Cone	Platin
Sample-Cone	Platin
Generatorleistung	1200 W
RF Matching	2 V
Carrier Gas	1.15 l min^{-1} Ar
Plasmatyp	„Heißes“ Plasma (B; As); „Kaltes“ Plasma (Fe, Cr, Ni, Al, Mn, Na)

Die berechneten Nachweisgrenzen (3s-Kriterium) für die Analyse der Absorptionslösungen sowie umgerechnet auf die entnommene Gasmenge sind Tab. 5-5 zu entnehmen.

Tab. 5-5 Nachweisgrenzen (NWG) und Elementgehalte (SiH_2Cl_2 in HF-Absorptionslösungen; RSD: Relative Standardabweichung)

Element	NWG/µg l^{-1} Lösung	NWG/µg l^{-1} Gas	Elementkonzentration/µg l^{-1} SiH_2Cl_2 (RSD %)
As-75	0.540	0.038	1.700 (1.45)
Al-27	0.090	0.006	0.400 (3.48)
B-11	0.070	0.006	0.020 (2.45)
Cr-52	0.060	0.004	5.100 (6.80)
Fe-54	0.560	0.039	1.500 (3.37)
K-39	0.460	0.032	2.100 (1.51)
Li-7	0.002	$0.1 \cdot 10^{-3}$	$8.4 \cdot 10^{-4}$ (15.51)
Mg-24	0.270	0.019	0.510 (3.71)
Mn-55	0.030	0.002	0.019 (10.46)
Na-23	1.440	0.1	2.800 (3.82)
Ni-60	0.840	0.059	0.890 (11.45)
P-31	0.970	0.076	0.110 (2.84)

Anhand der erreichten Nachweisgrenzen wird die Leistungsfähigkeit dieses Verfahrens demonstriert. Die simultane Bestimmung der aufgelisteten Elemente im Spurenbereich ist sicherlich der große Vorteil hierbei. Abgesehen von dem enormen Aufwand der Probenvorbereitung muss wie bei allen indirekten Bestimmungsverfahren die Tatsache berücksichtigt werden, dass ein „*on-line monitoring*“ der Elementgehalte in Abhängigkeit von der Zeit nicht möglich ist. Die Ergebnisse spiegeln lediglich Elementdurchschnittskonzentrationen in der über einen definierten Zeitraum gesammelten Gasprobe wieder. Aber gerade die zeitlichen Schwankungen der Elementkonzentrationen während der reaktiven Prozessgasentnahme sind entscheidend für die spätere Qualität der Endprodukte in der Halbleiterfertigung.

Von den in dieser Arbeit vorgestellten Möglichkeiten erfüllt das Analysenverfahren zur direkten Bestimmung der Schwermetallkontaminationen mittels GFAAS die in den Strategien diskutierten Anforderungen für den Einsatz im Produktionsprozess. Es ist ein Verfahren, mit dem zwar nicht kontinuierlich jedoch in kurzen Zeitabständen der Element-

gehalt im Prozessgas bestimmt werden kann. Das Analysenverfahren zeichnet sich durch eine hohe Nachweisempfindlichkeit aus, den Spezifikationen genügend. Die Kalibrierung ist aufgrund der Möglichkeit der Behandlung der Bezugslösungen im Graphitrohr und somit der Anpassung an die Matrix „reaktives Prozessgas“ unproblematisch. Nachteilig wirkt sich nur aus, dass die GFAAS zu den sequentiellen Methoden gehört und somit eine Bestimmung mehrer Elemente einen erheblichen Zeitaufwand bedeuten.

Im folgenden soll die Erprobung des im Labor entwickelten und charakterisierten Analysenverfahrens auf der Basis der Graphitrohratomabsorptionsspektrometrie im Halbleiterproduktionsprozess demonstriert werden.

6 Anwendung des im Labor entwickelten Analysenverfahrens (GFAAS) im Halbleiterproduktionsprozess

Die Übertragung des im Labor getesteten Analysenverfahrens zur direkten Bestimmung der Metallkontaminationen in reaktiven Prozessgasen auf die Anwendung im Halbleiterproduktionsprozess sollte die abschließende Prüfung der Einsatzfähigkeit des Systems in Reinsträumen sein. Im Fraunhofer-Institut für integrierte Schaltungen (IIS), Erlangen, konnte das Analysenverfahren zur Untersuchung von Chlorwasserstoff angewendet werden. Das Prozessgas wird bei der trockenen Oxidation von Siliziumscheiben eingesetzt. Hierbei wird ein Gemisch von Chlorwasserstoff und Sauerstoff verwendet. Die Oxidation erfolgt in Quarzglasrohren bei Temperaturen im Bereich von 800 °C und 1100 °C. Außerdem wird Chlorwasserstoff in Doppelwand-Quarzrohren als Spülgas des Zwischenraumes zur Entfernung der metallischen Verunreinigungen eingesetzt. Diese können bei den oben genannten Temperaturen aus den Heizkassetten durch die Quarzglaswand diffundieren. Die Kontaminationen werden mit Hilfe des Chlorwasserstoffs abgelöst und können somit nicht auf die Siliziumscheibe gelangen. Die installierten Prozessgasleitungen bestehen aus elektropoliertem V4A-Edelstahl, die Ventile sind totraumminimiert. Aufgrund der bisherigen Untersuchungen im Labor liegt die Vermutung nahe, dass der größte Teil der Metallverunreinigungen aus dem Gasversorgungssystem stammt. Daher sollten vergleichende Analysen unter Verwendung des installierten Edelstahlleitungssystems und eines patentierten PTFE-Entnahmesystems (Kapillarsystem) der Firma Messer GmbH durchgeführt werden.

6.1 Experimenteller Aufbau

Zur Bestimmung der Elemente Eisen und Nickel in Chlorwasserstoff wurde das in Abb. 4-1 dargestellte Analysensystem verwendet. Der Anschluss des jeweiligen Entnahmesystems erfolgte an dem Drosselventil (4) (Länge der Leitung: 38 m). Das Edelstahlleitungssystem war mit einem Partikelfilter zur zusätzlichen Reinigung des Prozessgases ausgerüstet.

Bei dem Kapillarsystem wird die Druckreduzierung über eine PTFE-Kapillare mit einem Außendurchmesser von 1/16 “ und einem Innendurchmesser von 0.3 mm erreicht. Die Druckminderung erfolgt nach dem Gesetz von Hagen-Poiseuille:

$$v = \frac{\Pi \cdot r^4}{8 \cdot \eta \cdot l} \cdot \Delta p_v \qquad \text{(Gl.13)}$$

v = Durchfluss; Δp_v = Druckverlust; r = Rohrradius; l = Rohrlänge; η = dyn. Zähigkeit

Der Anschluss der Entnahmekapillare erfolgt über einen Tantalstutzen, der zusätzlich einen Anschluss für eine Spülkapillare besitzt. Die Spülkapillare ist ebenfalls aus PTFE gefertigt und hat den gleichen Durchmesser wie die Entnahmekapillare. Das Probennahmesystem ist außerhalb der Messzeiten ununterbrochen mit Stickstoff (99.999 %) zu spülen um die Anlage vor Feuchtigkeit und Korrosion zu schützen.

6.2 Bestimmung von Eisen und Nickel in Chlorwasserstoff

Zur Bestimmung der Elemente Eisen und Nickel in Chlorwasserstoff mit der Graphitrohratomabsorptionsspektrometrie wurden die Messparameter aus Tab. 4-1 übernommen. Das Standard-Kalibrierverfahren mit verdünnten HCl-Elementbezugslösungen wurde zur quantitativen Bestimmung der Elemente angewandt. Abb. 6-1 bis 6-4 zeigen die Elementgehalte (Einfachmessungen, dargestellt als x) in Abhängigkeit von der Öffnungszeit des Hauptventils des Druckgasbehälters unter Verwendung beider Entnahmesysteme. In Tab. 6-1 sind die ermittelten maximalen (Max.) und minimalen (Min.) Schwermetallgehalte zusammengefasst.

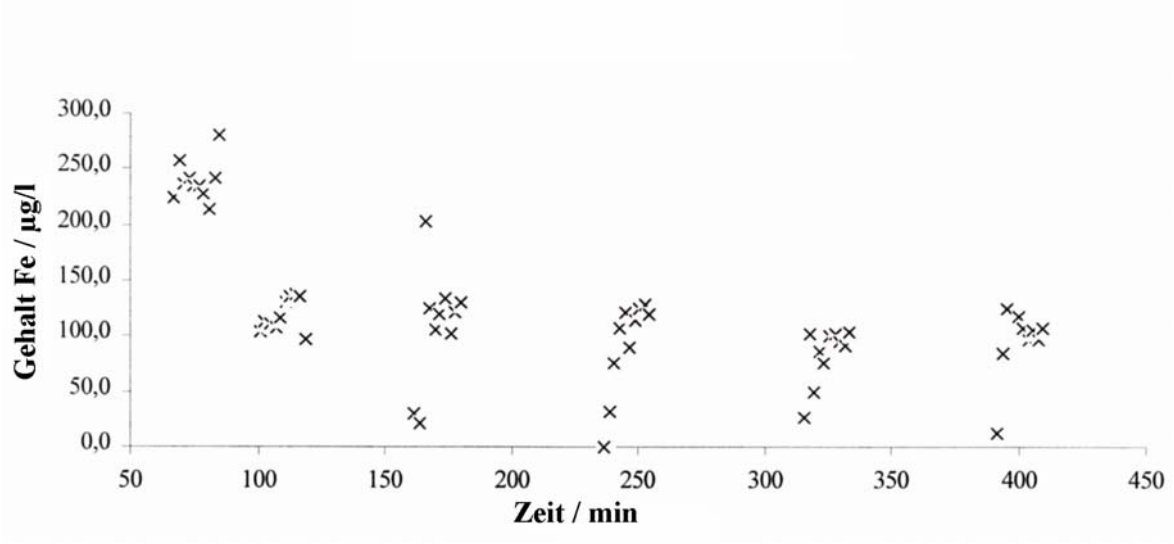

Abb. 6-1 Abhängigkeit des Eisengehaltes in HCl von der Öffnungszeit des Hauptventils (Edelstahlleitungssystem)

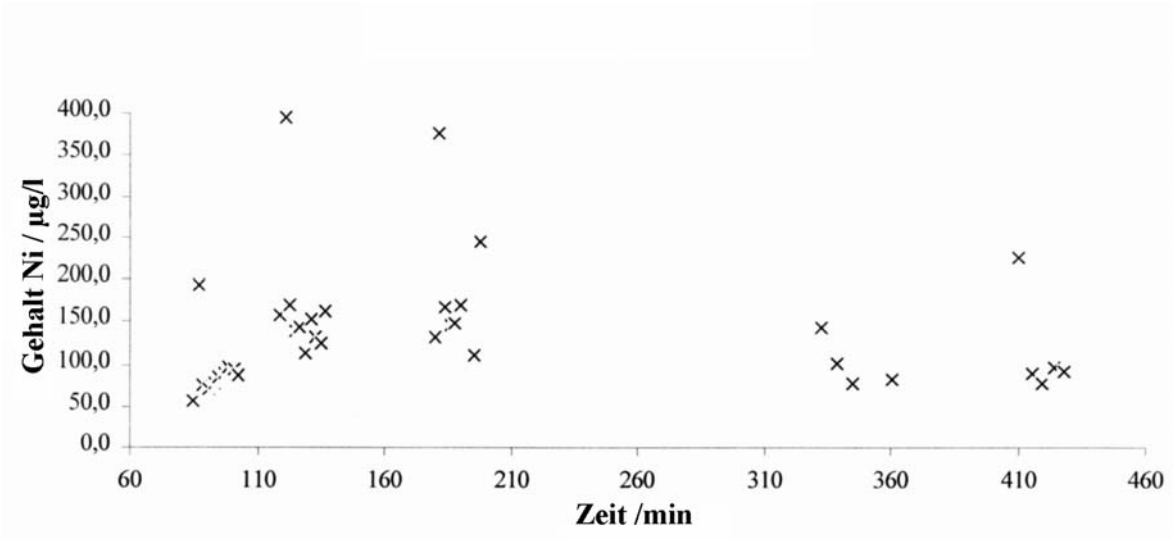

Abb. 6-2 Abhängigkeit des Nickelgehaltes in HCl von der Öffnungszeit des Hauptventils (Edelstahlleitungssystem)

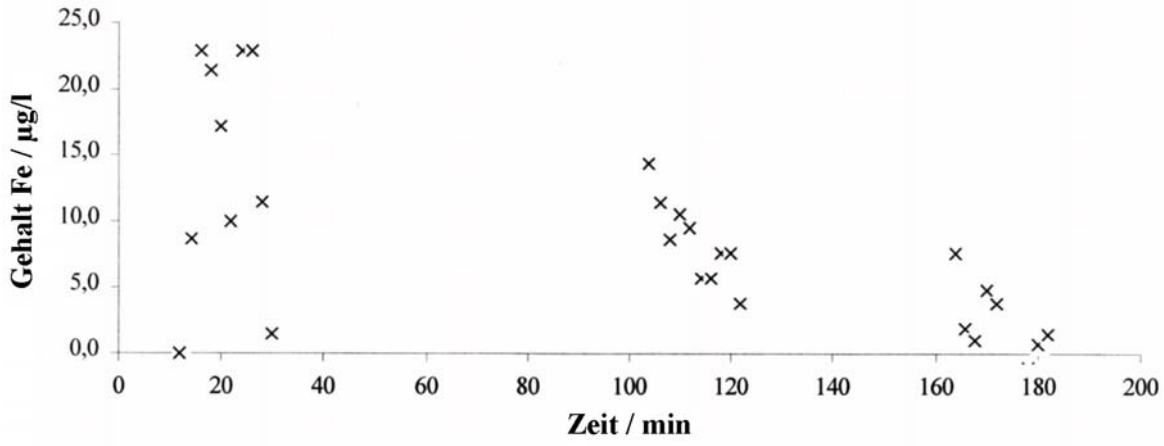

Abb. 6-3 Abhängigkeit des Eisengehaltes in HCl von der Öffnungszeit des Hauptventils (Kapillarsystem)

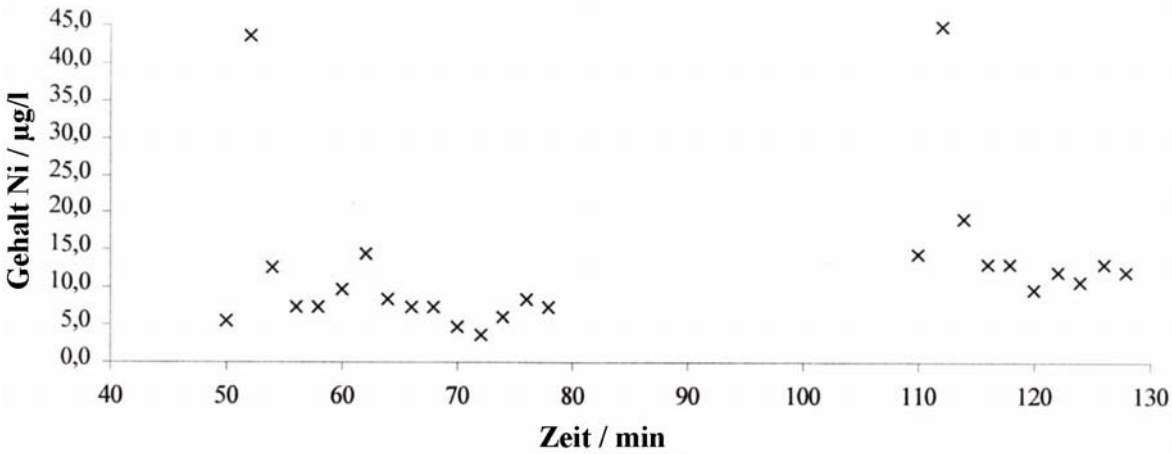

Abb. 6-4 Abhängigkeit des Nickelgehaltes in HCl von der Öffnungszeit des Hauptventils (Kapillarsystem)

Tab. 6-1 Vergleich Edelstahlleitungssystem – Kapillarsystem

	Edelstahlleitungssystem (38 m+Partikelfilter)		Kapillarsystem (38 m)	
	Max.	Min	Max.	Min.
Gehalt Fe / $\mu g l^{-1}$	275	10	23	2
Gehalt Ni / $\mu g l^{-1}$	390	55	44	3
Spülzeit des Leitungs-Systems	ca. 60 min		ca. 4 min	

Die Messungen haben gezeigt, dass bei Verwendung eines Edelstahlleitungssystems mit Partikelfilter die Gehalte der Elementverunreinigungen kurzfristig bis zu 20-mal höher sind als bei Verwendung eines Kapillarsystems aus PTFE. Diese Ergebnisse bestätigen die Vermutungen, dass der größte Teil der metallischen Kontaminationen nicht aus dem Prozessgas stammen, sondern durch das Leitungssystem verursacht wird. Längere Standzeiten der Druckgasbehälter und unzureichende Spülzeiten mit Inertgas führen zu Korrosion im Leitungssystem. Das Ersetzen der Edelstahlleitungssysteme durch ein PTFE-Leitungssystem kann den produzierenden Firmen der Halbleiterindustrie aufgrund wesentlich kürzerer Spülzeiten Geld und Zeit sparen. Die Langzeitmessungen (Abb. 6-1 bis 6-4) zeigen deutlich, dass die Überwachung der Qualität des reaktiven Prozessgases unbedingt nötig ist, da kurzzeitige Spitzengehalte der Verunreinigungen in einzelnen Produktionschargen der Waferherstellung großen Schaden anrichten können. Die Ergebnisse zeigen auch, dass nicht unbedingt eine kontinuierliche Abnahme der Elementgehalte mit der Zeit erfolgen muss. Die zufälligen Schwankungen lassen sich nur durch eine direkte Bestimmung der Kontaminationen erfassen.

7 Schlussfolgerung

Die quantitative Analyse reaktiver Prozessgase stellt eine große Herausforderung für die instrumentelle Analytik dar. Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse demonstrieren deutlich, dass die Anforderungen an geeignete Verfahren höher sind als an jene zur Untersuchung flüssiger oder fester Proben. Die Besonderheiten der reaktiven Prozessgase sind die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Substanzklasse. Aufgrund dieser Eigenschaften und der Aufbewahrung der Gase in Druckgasbehältern handelt es sich um eine komplexe Probe, deren Verunreinigungen sich mit der Zeit und dem Füllstand des Druckgasbehälters verändern. Die Homogenität der Probe, Voraussetzung für eine richtige Analyse, ist nicht gegeben. Für die Interpretation der Ergebnisse ist dieses von entscheidender Bedeutung. Direkte Verfahren sind daher indirekten Verfahren vorzuziehen, obwohl die Schwierigkeiten bei deren Anwendung nicht unerwähnt bleiben sollen.

Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Prozessgase erschweren die Wahl des geeigneten Instrumentariums, unabhängig von der Analysenmethode. Jedes in dieser Arbeit vorgestellte Analysensystem ist gerätetechnisch modifiziert worden um die Untersuchung reaktiver Prozessgase zu ermöglichen. Kommerziell erhältliche Analysengeräte können nicht direkt verwendet werden.

Eine entscheidende Hürde ist die Kalibrierung der Analysenverfahren. Da keine zertifizierten Referenzproben zur Verfügung stehen, muss auf Verbindungen zurückgegriffen werden, die meistens nicht der Verunreinigung im Prozessgas entsprechen. Die darauf zurückzuführende Problematik der Quantifizierung der Kontaminationsgehalte konnte an ausgewählten Beispielen gezeigt werden. Den Strategien zur Entwicklung eines Analysenverfahrens zur quantitativen Analyse von reaktiven Prozessgasen folgend, wurden Verfahren basierend auf der GFAAS, MIP-AES, AFS und ICP-AES zur Untersuchung von Chlorwasserstoff als ausgewähltes Probengas eingesetzt. Die Möglichkeiten und Grenzen der jeweiligen Verfahren konnten aufgezeigt werden. Die GFAAS mit modifiziertem Graphitrohr erwies sich als die geeignete Methode für die direkte Analyse reaktiver Prozessgase. Der entscheidende Vorteil dieses Verfahrens liegt in der Möglichkeit der Kalibrierung mit wässrigen/angesäuerten Bezugslösungen. Eine Multielementbestimmung kann nicht erfolgen, jedoch genügt die Bestimmung von Eisen als Indikationselement für auftretende Korrosion. Auch die Anwendung sogenannter „Multielementmethoden“ wie die

MIP-AES, ICP-AES oder AFS würde die simultane quantitative Bestimmung mehrer Elemente nicht erlauben, da eine zur Kalibrierung benötigte „Multielement-Referenzprobe“ nicht zur Verfügung steht. Neben der Spezies der Kontaminationen ist auch der Einfluss der Matrix auf die plasmaspektrometrischen Methoden nicht zu vernachlässigen. Die Bestimmung der Gas- und Anregungstemperaturen der mit unterschiedlicher Gaszusammensetzung betriebenen Plasmen (MIP/ICP-AES) konnten den Einfluss der eingespeisten Moleküle auf die Temperaturen belegen. Mit der Möglichkeit der Matrixanpassung durch die thermische Behandlung der Kalibrierlösungen wurde die GFAAS somit als Methode der Wahl auch zur Untersuchung weiterer Prozessgase eingesetzt.

Die vorliegenden Ergebnisse haben gezeigt, dass zur quantitativen Bestimmung immer niedrigerer Spurenelementgehalte in reaktiven Prozessgasen weitere Forschungsaktivitäten hinsichtlich des geeigneten Instrumentariums, höherer Nachweisempfindlichkeit aber auch hinsichtlich der Entwicklung der entsprechenden Referenzproben nötig sind. Im Rahmen dieser Arbeit konnte unter Anwendung unterschiedlicher Analysenmethoden gezeigt werden, dass indirekte Referenzverfahren zur Überprüfung der Richtigkeit der Ergebnisse nicht sinnvoll sind, da die zu untersuchende Probengaszusammensetzung sich mit der Zeit ändert. Daher hat die Entwicklung geeigneter Referenzproben höchste Priorität. Zur Verbesserung der Empfindlichkeit wäre der Einsatz der Laserinduzierten Fluoreszenzspektrometrie gekoppelt mit dem Graphitrohr als Atomisierungseinheit vielversprechend. Jedoch ist zu beachten, dass die Entwicklung einer Kopplung beider Systeme zur Zeit noch mit großem technischen Aufwand und hohen Kosten verbunden ist. Der Einsatz eines solchen Analysenverfahrens in der Halbleiterfertigung ist daher noch nicht möglich. In der Zukunft sollte diese Technik für die direkte Bestimmung von Elementverunreinigungen in reaktiven Prozessgasen auf jeden Fall mit einbezogen werden.

8 Zusammenfassung

Die Entwicklung von Analysenverfahren zur Untersuchung ausgewählter reaktiver Prozessgase ohne Probenvorbereitung im Hinblick auf ihren Einsatz in der Halbleiterfertigung und den damit verknüpften Anforderungen an die Nachweisstärke der Verfahren bildet den Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit. Verschiedene atomspektrometrische Methoden wie die GFAAS, MIP-AES, NAFS und ICP-AES wurden für die Ausarbeitung der Verfahren eingesetzt. Aufgrund der physikalisch-chemischen Eigenschaften der Probengase und ihrer Reaktivität ist die Auswahl der Materialien des Gaseinführungs- und Analysensystems von entscheidender Bedeutung für eine richtige Analyse. So mussten alle im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Systeme für den Einsatz in der Reaktivgasanalytik technisch modifiziert werden. Den Strategien folgend erwies sich die GFAAS als die Methode der Wahl. Das beschriebene Gaszuführungssystem, gekoppelt mit der modifizierten Sondenatomisierungseinheit, ermöglicht eine nahezu kontaminationsfreie Probengaseingabe. Der wesentliche Vorteil der Anwendung der GFAAS für die Analyse chlorierter Gase besteht in der Möglichkeit der Anpassung der Matrix bei der Kalibrierung durch Wahl eines geeigneten Temperaturprogrammes und Verwendung von salzsauren Bezugslösungen. Der Vergleich der verschiedenen Kalibrierverfahren konnte bestätigen, dass hierbei kein signifikanter Einfluss der Matrix zu beobachten ist. Das entwickelte Analysenverfahren wurde zur Bestimmung der Elemente Kupfer, Eisen und Nickel in den Gasen Chlorwasserstoff, Chlor, Bortrichlorid und Dichlorsilan eingesetzt. Die Beobachtung der Abhängigkeit der elementspezifischen Extinktion von der Zeit der Probennahme der untersuchten Gase zeigte, dass sich der Elementgehalt während der Probennahme ändert.

Alternativ zur GFAAS wurde ein Verfahren auf der Basis der MIP-AES entwickelt, dessen Einsatzfähigkeit für die Reaktivgasanalytik anhand der Bestimmung von Eisen in Chlorwasserstoff überprüft wurde. Mit der Kombination einer Tangentialtorch und eines TE_{101}-Rechteckresonators bei maximaler Betriebsleistung des Mikrowellengenerators von 625 W konnte ein toroidales Plasma erzeugt werden. Die Optimierung des Analysenverfahrens erfolgte über die Bestimmung von Eisen in Eisenpentacarbonyl/Argon als Prüfgas. Unter optimalen Bedingungen konnte die Nachweisgrenze zu c_{NWG} = 3 ng l^{-1} Fe in Ar ermittelt werden.

Die errechnete Gastemperatur im Plasma von 2300 K reicht nicht für eine Atomisierung der in Chlorwasserstoff vorhandenen Eisenverbindungen (Eisenchloride) aus, so dass die Empfindlichkeit des Verfahrens erheblich reduziert wird (c_{NWG} = 0.1 µg l^{-1} in HCl).

Ein ähnliches Verhalten zeigten die Untersuchungen zur Bestimmung von Eisen in Chlorwasserstoff mittels NAFS. Unter Anwendung von Eisenpentacarbonyl/Argon als Prüfgas erfolgte die Optimierung des Analysensystems. Die Nachweisgrenze wurde zu c_{NWG} = 16 ng l^{-1} Fe in Ar errechnet. Aber mit ansteigender Chlorwasserstoffkonzentration im Probengasstrom nimmt die Fluoreszenzintensität ab, so dass die Nachweisgrenze bei Zugabe von 4-10 % Chlorwasserstoff zum Probengas zu c_{NWG} = 2.2 µg l^{-1} Fe in HCl errechnet wurde.

Die Kombination eines speziellen Zuleitungs- und Dosiersystems mit einem ICP-Atomemissionsspektrometer erlaubt die direkte Bestimmung von Arsen, Phosphor und Silizium in Chlorwasserstoff. Die Abhängigkeit der Anregungstemperatur des Plasmas von der quantitativen Probengaszusammensetzung konnte gezeigt werden. Ebenso wie auch schon bei den unter Anwendung der GFAAS und MIP-AES erzielten Ergebnissen, wurde ein schwankender Elementgehalt im Gasstrom während der Probennahme beobachtet. Die Bedeutung der Entwicklung eines direkten Bestimmungsverfahrens wird hierdurch weiterhin unterstrichen.

Ein modifiziertes ICP-AES-System wurde zur direkten Bestimmung von Eisen und Bor in Dichlorsilan vorgestellt. Die Optimierung und Kalibrierung des Verfahrens erfolgte unter Einsatz von Eisenpentacarbonyl/Argon und Diboran/Argon als Referenzproben. Die Empfindlichkeit des Verfahrens (c_{NWG}(Fe) = 0.5 µg l^{-1} bzw. c_{NWG}(B) = 1.1 µg l^{-1}) genügte nicht den Anforderungen der Spezifikationen.

Obwohl die zwingende Notwendigkeit eines Verfahrens zur direkten Elementbestimmung in reaktiven Gasen anhand der vorgestellten Ergebnisse zur Genüge demonstriert werden konnte, ist auch der Einsatz indirekter Verfahren sinnvoll, wenn die direkte quantitative Analyse eines reaktiven Prozessgases aufgrund fehlender Kalibriermethoden nicht möglich ist oder die Nachweisempfindlichkeit nicht ausreicht. So wurde ein Impingersystem zur Absorption von Chlorwasserstoff und die anschließende Bestimmung der Alkalimetalle und Calcium in der Absorptionslösung mittels ICP-AES beschrieben.

Die Absorption von Dichlorsilan in konzentrierter Flusssäure und anschließende Analyse der Absorptionslösung mit Hilfe der ICP-Massenspektrometrie erlaubt die quantitative

Bestimmung von Arsen, Aluminium, Bor, Chrom, Eisen, Kalium, Lithium, Magnesium, Mangan, Natrium, Nickel und Phosphor im Spurenbereich.

Im Hinblick auf den Einsatz in der Halbleiterfertigung erfüllt von den in dieser Arbeit vorgestellten Möglichkeiten das Analysenverfahren zur direkten Bestimmung der Schwermetallkontaminationen mittels GFAAS die in den Strategien diskutierten Anforderungen für den Einsatz im Produktionsprozess. Im Fraunhofer-Institut für integrierte Schaltungen (IIS), Erlangen, konnte das Analysenverfahren zur Untersuchung von Chlorwasserstoff angewendet werden. Der Vergleich der Eisen- und Nickelgehalte als Indikationselemente für auftretende Korrosion bei Verwendung eines Edelstahlleitungssystem und eines Kapillarsystems aus PTFE belegt wiederum, dass sich die Probe „reaktives Prozessgas“ aus den Komponenten Druckgasbehälter, Gas, Gasversorgungssystem zusammensetzt. Ebenso konnte über einen Zeitraum von bis zu sechs Stunden die Schwankungen der Elementgehalte beobachtet werden. Für die Halbleiterfertigung bedeutet diese Möglichkeit der Überwachung der Eisen- und Nickelgehalte eine Verringerung der Fehlproduktionsrate der Wafer, da das reaktive Gas erst im Prozess eingesetzt wird, wenn die Verunreinigungskonzentration innerhalb der geforderten Spezifikation liegt.

9 Literaturverzeichnis

[1] U. Telgheder, V. Khvostikov,
J. Anal. At. Spectrom., **12**, 1 (1997)

[2] E. A. H. Timmermans, F. P. J. de Groote, J. Jonkers, A. Gamero, A. Sola, J.J.A.M. van der Mullen,
Spectr. Chim. Acta **B58**, 823 (2003)

[3] Analytica 2000 (2000)

[4] MEDEA Full proposal **T612**, 2 (1997)

[5] J. Schram, Gas aktuell **43**, 26 (1992)

[6] A. A. Istratov, H. Hieslmair, E. R. Weber, Appl. Phys**. A70**, 489 (2000)

[7] Ullmann, Bd. 12, 465

[8] J. D. Hogan,
Specialty Gas Analysis, Wiley-VCH, New York (1997)

[9] B. R. Stallard, L. H. Espinoza, R. K. Rowe, M. J. Garcia, T. M. Niemczyk,
J. Electrochem. Soc. **142(8)**, 2777 (1995)

[10] T. Ohmi, M. Nakamura, A. Ohki, K. Kawada, K. Hirao,
J. Electrochem. Soc. **139(9)**, 2654 (1992)

[11] G. G. Devyatykh, G. A. Maksimov, A. I. Nadezhdinskii, V. A. Khorshev, S. M. Shapin,
SPIE Tunable Diode Laser Applications, **1724**, 335 (1992)

[12] S. Q. Wu, T. Kimishima, H. Masusaki, H. Kuze, N. Takeuchi,
Bunseki Kagaku, **49(2)**, 99 (2000)

[13] H. Schaumburg,
Halbleiter, B. G. Teubner Verlag, Stuttgart (1991)

[14] I. Ruge, H. Mader,
Halbleiter-Technologie, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1991)

[15] H. Benekin,
Halbleiter-Technologie, B. G. Teubner Verlag, Stuttgart (1991)

[16] D. Widmann, H. Mader, H. Friedrich,
Technologie hochintegrierter Schaltungen, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1996)

[17] R. A. Levy,
Microelectronic Materials and Processes, Kluver Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London (1989)

[18] M. Eschwey,
gas aktuell, **35**, 4 (1992)

[19] R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer,
Materials Science and Technology, VCH-Verlag GmbH, Weinheim (1996)

[20] W. G. Faix, W. Schramm, F. Vix, G. Weichbrodt, R. Henkelmann,
Fresenius Z. Anal. Chem. **329**, 847 (1988)

[21] K. Ahlberg,
AGA Gas Handbook, Almquist and Wiksel tryderi AB, Uppsala, 1985

[22] A. F. Bogenschütz,
Ätzpraxis für Halbleiter, Carl Hanser Verlag, München (1967)

[23] R. B. Denyszyn et al.,
Microcontamination West Conference, Anaheim (1989)

[24] J. Schram,
Fresenius J. Anal. Chem., **343**, 727 (1992)

[25] K. Miyazaki, K. Nakagawa,
Koatsu Gasu, **29(4)**, 281 (1992)

[26] H. M. Ortner et al.,
GIT Labor-Fachzeitschrift, **3/98**, 186 (1998)

[27] U. Klebe, R. Hamm,
gas aktuell, **44**, 26 (1992]

[28] S. Kirschner,
Dissertation, Gerhard-Mercator Universität - GH – Duisburg (1998)

[29] S. Kirschner, A. Golloch, U. Telgheder,
J. Anal. At. Spectrom., **9**, 971 (1994)

[30] H.M. Ortner, H.H. Xu, J. Dahmen, K. Englert,
Fresenius J. Anal. Chem., **355,** 657 (1996)

[31] K. Englert, G. Giebenhain, H. J. Mosch, N. Müller,
GIT, **1,** 32 (1997)

[32] H.H. Xu,
Diplomarbeit, Technische Hochschule Darmstadt, 1995

[33] M. J. Jahl, T. Jacksier, R. M. Barnes,
J. Anal. At. Spectrom., **7**, 653 (1992)

[34] M. J. Jahl, R. M. Barnes,
J. Anal. At. Spectrom., **7**, 833 (1992)

[35] T. Jacksier, R. M. Barnes,
J. Anal. At. Spectrom., **7**, 839 (1992)

[36] T. Jacksier, R. M. Barnes,
Spectrochim. Acta, **B 48 (6/7)**, 941 (1993)

[37] T. Jacksier, R.M. Barnes,
J. Anal. At. Spectrom., **9**, 1299 (1994)

[38] T. Jacksier, R. Udischas, H.-C. Wang,
Anal. Chem., **66**, 2279 (1994)

[39] R. K. Tepe, T. Jacksier, R. M. Barnes,
J. Anal. At. Spectrom., **13**, 989 (1998)

[40] R. C. Hutton et al.,
J. Anal. At. Spectrom., **5**, 463 (1990)

[41] J.M. Rosamilia,
Proceedings-Institute of Environmental Sciences **40th(Vol.1)**, 156 (1994)

[42] E. Hasler, G. Rettinghaus,
Vacuum, **38(8-10)**, 777 (1988)

[43] B. K. Schulte, L. W. Shive,
Anal. Chem. **54**, 2392 (1982)

[44] T. Mochizuki, A. Sakashita, H. Iwata, T. Takahashi,
Anal. Sci., **6**, 303 (1990)

[45] B. Baaske, U. Telgheder,
J. Anal. At. Spectrom., **10**, 1077 (1995)

[46] B. Welz, M. Sperling,
Atomabsorptionsspektrometrie, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim (1997)

[47] O. A. Güell, J. A. Holcombe,
Spectrochim. Acta, **B 43/4-5**, 459 (1988)

[48] O. A. Güell, J. A. Holcombe,
Spectrochim. Acta, **B 44/2**, 185 (1989)

[49] O. A. Güell, J. A. Holcombe,
Spectrochim. Acta, **B 47/14**, 1535 (1992)

[50] A. Grefer,
Diplomarbeit, Gerhard-Mercator Universität - GH - Duisburg (1996)

[51] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Eisen-Organische Verbindungen,
Teil B **3**, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1979)

[52] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie,
Chlor Teil B **6**, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, (1968)

[53] N.N.
Gase-Handbuch, Messer Griesheim GmbH, Frankfurt (1987)

[54] B. Docekal, V. Krivan,
J. Anal. At. Spectrom., **7**, 521 (1992)

[55] R. W. B. Pearse, A. G. Gaydon
The Identification of Molecular Spectra, **4th** edition, Chapman and Hall, London (1976)

[56] A. Bollo-Kamara, E. G. Codding,
Spectrochim. Acta, **B 36**, 973 (1981)

[57] J.A.C. Broekaert,
CLB Chem. Lab. Biotech. **43,** 319 (1992)

[58] Q. Jin, C. Zhu, K. Brushwyler, G.M. Hieftje,
Appl. Spectroscopy **44,** 183 (1990)

[59] O. Konosuke, O. Toyoharu, I. Takashi, K. Masataka,
Spectrochim. Acta **49B,** 901 (1994)

[60] R.C. Culp, K.C. Ng,
Advances in Atomic Spectroscopy, JAI Press Inc. (1995)

[61] Q. Jin, C. Zhu, M.W. Borer, G.M. Hieftje,
Spectrochim. Acta, **46B**, 417 (1991)

[62] R.M. Barnes, E.E. Reszke,
Anal. Chem. **62**, 2650 (1990)

[63] J.P. Matousek, B.J. Orr, M. Selby,
Prog. Anal. At. Spectosc. **7**, 275 (1984)

[64] B. Ramacher,
Diplomarbeit, Gerhard-Mercator-Universität - GH Duisburg (1994)

[65] A. Geiger,
Diplomarbeit, Gerhard-Mercator-Universität - GH Duisburg (1995)

[66] C. Schickling,
Dissertation, Universität Dortmund (1996)

[67] C.I.M. Beenakker, B. Bosman, P.W.J.M. Boumans,
Spectrochim. Acta **33B**, 373 (1978)

[68] W.K. Gavlick, J.R. Stuff, P.C. Uden,
J. Chrom. **508**, 187 (1990)

[69] A. Bollo-Kamara, E.G. Codding,
Spectrochim. Acta **36B,** 973 (1981)

[70] C. Bernatowicz,
Diplomarbeit, Ruhr-Universität-Bochum, (1991)

[71] A. Montaser, D.W. Golightly,
Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry,
VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1992)

[72] H. Matusiewicz,
Spectrochim. Acta **B47,** 1221 **(**1992)

[73] H. Matusiewicz, R.E. Sturgeon,
Spectrochim. Acta **B48,** 723 (1993)

[74] F. Leis, J.A.C. Broeckaert,
Spectrochim. Acta **B39**, 1459 (1984)

[75] J. Yang, J. Zhang, C. Schickling, J.A.C. Broekaert,
Spectrochim. Acta **B51**, 551 (1996)

[76] J. Hubert, M. Moisan, A. Ricard,
Spectrochim. Acta **B33**, 1 (1978)

[77] D. Boudreau, J. Hubert,
Appl. Spectroscopy **47**, 609 (1993)

[78] M. Moisan, Z. Zakrewski,
J. Phys. D: Appl. Phys. **24**, 1025 (1991)

[79] S.R. Goode, N.P. Buddin, B. Chambers, K.W. Baughman, J.P. Deavor,
Spectrochim. Acta **B40**, 329 (1985)

[80] R. Röhl,
LP-Special **6**, 188 (1986)

[81] P.R. Fielden, M. Jiang, R.D. Snook,
Appl. Spectrosc. **43**, 1444 (1989)

[82] G.S. Sbering, T.D. Bailey, T.C. Farrar,
Appl. Spectrosc. **42**, 1023 (1988)

[83] K.A. McCleary, G.R. Ducatte, D.H. Renfro, G.L. Long,
Appl. Spectrosc. **47**, 994 (1993)

[84] E.Bulska,
J. Anal. At. Spectrom. **7**, 201 (1992)

[85] A. Geiger, A. Golloch, S. Kirschner, U. Telgheder,
Poster, 5th Russian-German-Ukrainian Analytical Symposium (ARGUS),
Düsseldorf (1997)

[86] G.A. Capelle, D.G. Sutton,
Rev. Sci. Instrum. **49**, 1124 (1978)

[87] D. Kollotzek, P. Tschöpel, G. Tölg,
Spectrochim. Acta **B39**, 625 (1984)

[88] G.A. Capelle, D.G. Sutton,
Rev. Sci. Instrum. **49**, 1124 (1978)

[89] J.J. Urh, J.W. Carnahan,
Anal. Chem. **57**, 1253 (1985)

[90] H. Steiner,
Dissertation, Gerhard-Mercator-Universität - GH Duisburg, 1989

[91] H. Drost,
Plasmachemie, Akademie Verlag, Berlin, 1978

[92] H. R. Griem,
Plasma Spectroscopy, McGraw-Hill, New York, 1964

[93] K. Tanabe, H. Haraguchi, K. Fuwa,
Spectrochim. Acta **B38**, 49 (1983)

[94] W. Zyrnicki,
Microchem. J. **46**, 346 (1992)

[95] P.G. Brown, J.M. Workman, D.L. Haas, P.A. Fleitz. D.C. Miller, C.J. Seliskar, J.A. Caruso,
Appl. Spectrosc. **40**, 477 (1986)

[96] S.R. Goode, N.P. Buddin, B. Chambers, K.W. Baughman, J.P. Deavor,
Spectrochim. Acta **B40**, 329 (1985)

[97] R. Rezaaiyaan, G.M. Hieftje,
Anal. Chem. **57**, 412 (1985)

[98] N.N. Sesi, D.S. Hanselman, P. Galley, J. Horner, M. Huang, G.M. Hieftje,
Spectrochim. Acta **B52**, 83 (1997)

[99] G.R. Kornblum, L. de Galan,
Spectrochim. Acta **B32**, 71 (1977)

[100] A.K. Dutta, S.C. Deb,
Z. Physik **93**, 127 (1935)

[101] R.E. Eller, D.F. Othmer,
Encyclopedia Of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Inc. USA, 1980

[102] F. Wilgmann,
Dissertation, Gerhard-Mercator Universität – GH – Duisburg (2001)

[103] V. Khvostikov, S. Grazhulene, A. Golloch, U. Telgheder, H.-G. Joosten,
Spectrochim. Acta **B52**, 1551 (1997)

[104] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie,
Phosphor Teil C **16**, Verlag Chemie GmbH, Weinheim (1965)

[105] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie,
Silicium Teil B **15,** Verlag Chemie GmbH, Weinheim (1959)

[106] A. T. Zander, G. M. Hieftje,
Appl. Spectrosc. **35**, 357 (1981)

[107] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie,
Bor Ergänzungswerk **53** Teil **19**, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1978)

[108] E. Pulvermacher,
Messer GmbH, Duisburg, persönliche Mitteilung (2003)

[109] X. Cui, X. Xu, X. Yan, W. Lang,
Bandaoti Xuebao, **10**(12), 945 (1989)

[110] H. Scharf, E. Hahn, G. Emrich,
Z. Chem., **30(**3), 107 (1990)

[111] J. S. Chen, H. M. Lin, M. H. Yang,
Fresenius J. Anal. Chem. **340**, 357 (19919

[112] C. C. Chu, P. Y. Chen, M. H. Yang,
Analyst, **115**, 29 (1990)

[113] W-C. Wei, C-J. Chen, M.-H. Yang,
J. Anal. At. Spectrom., **10**, 955 (1995)

[114] W. Ruimei, L. Junwu, Z. Shujun, Z. Zhenhuan,
J. Chrom. A, 757, 319 (1997)

[115] C. Y. Liu, P. Y. Chen, H. M. Lin, M. H. Yang,
Fresenius Z. Anal. Chem. **320**, 22 (1985)

[116] A. Reichert,
Diplomarbeit, Gerhard-Mercator Universität – GH – Duisburg, 1994

[117] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie,
Arsen **17**, Verlag Chemie GmbH, Weinheim (1952)

10 Verwendete Geräte

GF-AAS

- Spektrometer:	Solaar 939, Thermo Jarrell Ash - Unicam - VG Elemental, (Offenbach, D) 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
- GF-Ofen:	Solaar GF90 Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 3000 °C Anstiegsraten von 1 bis 2000 °C/s Temperaturkontrolle mit optischem Sensor
- Sondenatomisierungs -Einheit:	Solaar AP90
- Steuereinheit:	Eigenbau (Abb. 10.1 - 10.3)
- Autosampler:	Solaar FS90
- Software:	Solaar 939 Software Version 5.25

Schwebekörperdurchflussmesser

- Modell:	V100-140 E, Vögtling Instruments AG (Lörrach, D)
- Messrohr:	Quarzglas mit PTFE-Schwebekörper und PTFE-Dichtung
- Messbereich:	3 bis 30 ml/min (Medium: Dichlorsilan)
- Modell:	Multimessrohr-Durchflussmesser, Novodirect ()
- Messrohr:	Borosilicatglas, Präzisionsventil zur Feinregulierung, Schwebekörper aus Glas, benetztes Material aus PTFE
- Messbereich:	0 bis 36.5 ml/min (Medium: Chlorwasserstoff, Chlor, Bortrichlorid)

Elektronischer Massendurchflussregler

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

Gasmischer

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

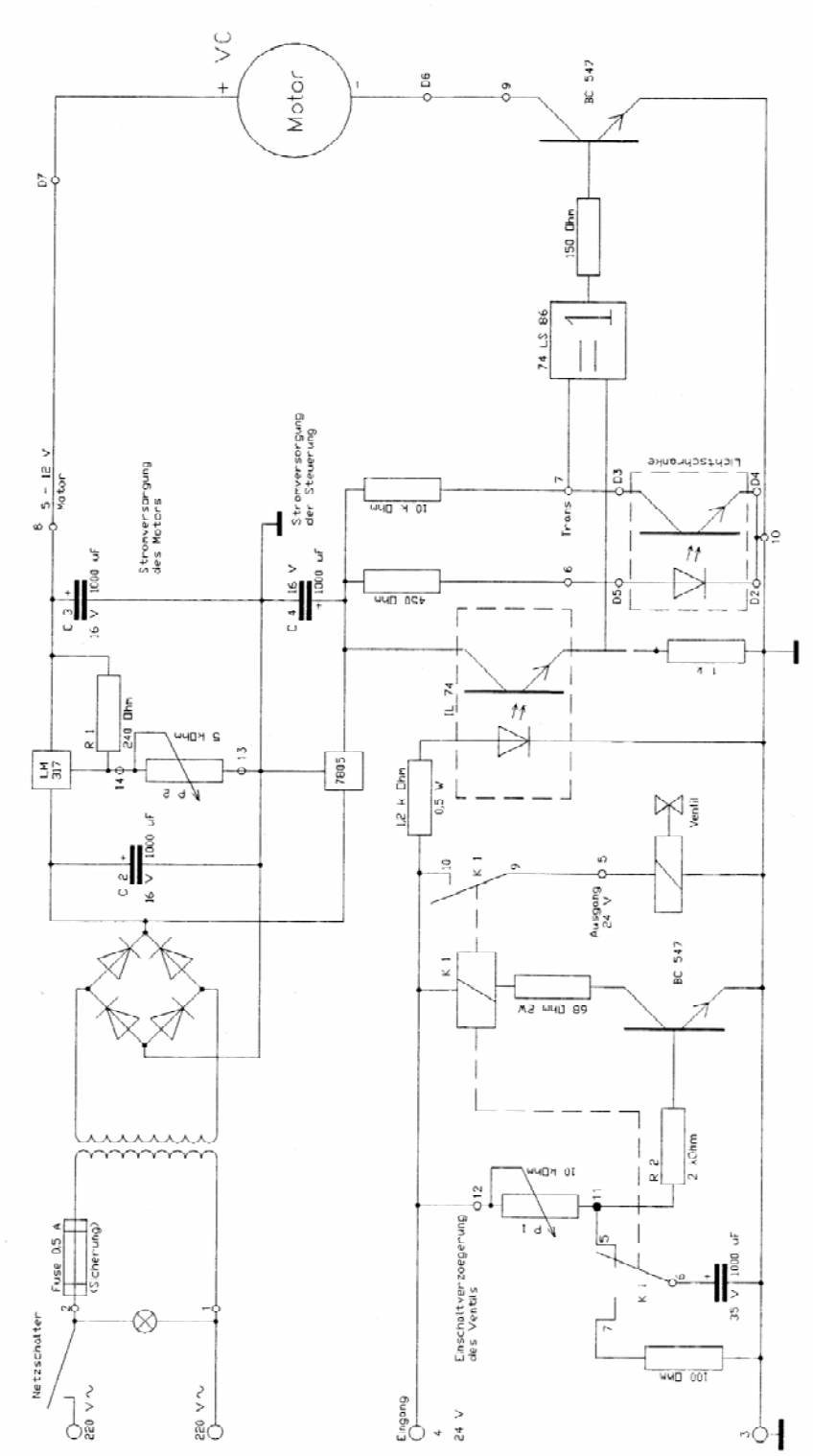

Abb. 10-1 Stromlaufplan der Sondenatomisierungs-Steuereinheit

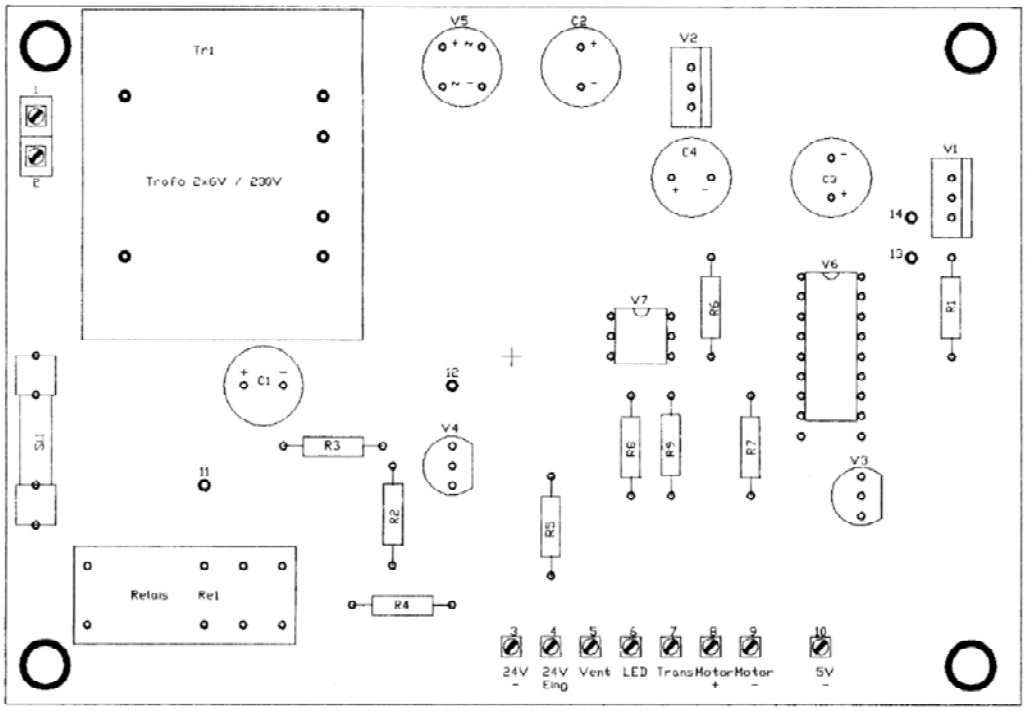

Abb. 10-2 Bestückungsplan der Steuereinheit der Sondenatomisierung

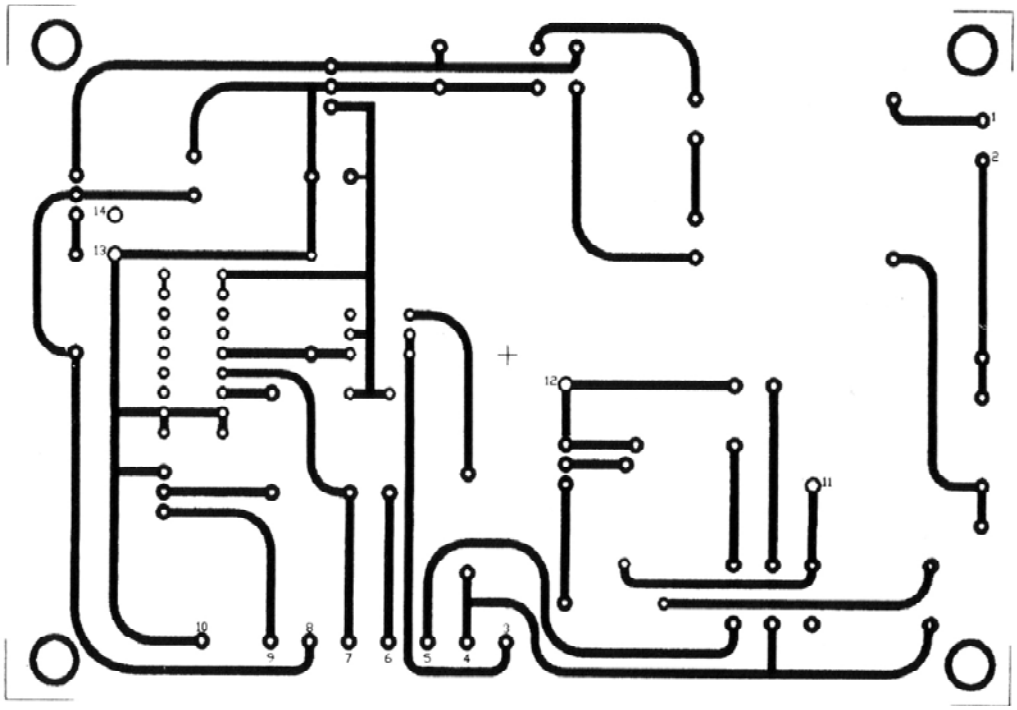

Abb. 10-3 Platinen-Layout der Steuereinheit der Sondenatomisierung

MIP-AES (Puls-Plasmatechnik, Dortmund, D)

Plasmaerzeugung

- Mikrowellengenerator:	Typ 2,45/500, Wellenlänge: 2,45 GHz, maximale Leistung: 700 W, Puls-Plasmatechnik (Dortmund, D)
- Resonatorkammer:	TE_{101}-Rechteckammer, Puls-Plasmatechnik (Dortmund, D)
- Entladungsrohre:	Glasbläserei Schlüter (Essen, D)
- Mikrowellenstrahlungs-: meßgerät	HI-1801, Holaday Industries Inc. (Eden Prairie, Mn., USA)
- Teslafunkenpistole:	Eigenbau der Fa. Puls-Plasmatechnik (Dortmund, D)

Gasführung

- Chlorwasserstoff-druckminderventil	Spülblock SBE/3 mit Druckregler für Reinstgase, Messer Griesheim GmbH (Krefeld, D)
- Rotameter:	Aalborg Instruments & Controls Inc. (Monsey, NY, USA)
- Massenflußregler &: Steuersystem	Brooks Instruments B.V. (Veenendahl, NL)
- Kunstoffleitungen:	Reichelt Chemietechnik GmbH & Co. (Heidelberg, D)
- Edelstahlleitung:	B.E.S.T Ventil + Fitting GmbH (Kaarst, D)
- Mischkammer 1:	B.E.S.T Ventil + Fitting GmbH (Kaarst, D)
- Mischkammer 2:	Glasbläserei Schlüter (Essen, D)

Optisches System

- optische Bank:	Spindler und Hoyer (Göttingen, D)
- Diodenarrayspektrometer:	IKS (Duisburg, D)
- Monochromatorensystem:	baugleich mit optischem System des ICP-D, Spectro (Kleve, D)

AFS

Spektrometer:	Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials RAS (Chernogolovka, Moscow, RUS)

Gasführung

- Massenflußregler &: Steuersystem	Brooks Instruments B.V. (Veenendahl, NL); Bronkhorst High-Tech.

ICP-AES

Spektrometer:	Spectroflame M ICP selektives Emissionsspektrometer, Spectro (Kleve, D) Paschen-Runge-Monochromator mit Ø 750 mm, Optik mit 4 Lichteintritts- und 6 Lichtaustrittsspalten, holographisches Gitter mit 2400 Linien/mm, integrierter Polychromator mit 8 Kanälen
Pumpen:	Ismatec MV-CA8, Ismatec (Bern, CH)
Durchflussmesser:	für Silan: Messbereich 10-120 l/h, Vögtlin Instrumental AG (Lörrach, D) Für Chlorwasserstoff: Messbereich 50-250 l/h, Vögtlin Instrumental AG (Lörrach, D)
Scrubber:	Scrubber Büchi 412, Büchi Labortechnik GmbH (Essen, D)

ICP-MS

Spektrometer:	4500 Series, Agilent Technologies Deutschland GmbH (Böblingen, D)
Waage:	MC1, Laboratory LC 6200 S, Sartorius (Göttingen, D)
Durchflussmesser:	Typ V 100, Vögtlin Instrumental AG (Lörrach, D)
Gaswaschflaschen:	PFA, 500 ml, VIT-Lab GmbH (Seeheim-Jugenheim, D)
Gasleitungen:	PE 4.0 NA 6.0; PT 0.2 NA 1.6; PV 3.0 NA 6.0, KronLab GmbH (Sinsheim, D)
Thermostat:	FT 401, Julabo Labortechnik GmbH (Seelbach, D)

Flammenphotometrie

Spektrometer:	Elex 6361, Eppendorf Vertrieb Deutschland GmbH (Wesseling-Berzdorf, D) 4-Kanal-Flammenphotometer, Optik mit 4 Interferenzfiltern für Na, K, Li, Ca besetzt, Edelstahlbrenner nach Meker, optional Acethylen-Luft- bzw. Propan-Luft-Flamme