

Misch- und Dosiervorgänge richtig steuern

Konzentrationsbestimmung in Dispersionen nanoskaliger Partikel

Die gewachsene Bedeutung von submikronen und nanoskaligen Partikelsystemen schlägt sich in einem steigenden Einsatz nieder. Entsprechend wächst die Anzahl an Anlagen zum Lagern, Transport, Mischen und Verteilen nanoskaliger Dispersionen. Oft wird davon ausgegangen, dass die Partikelzusammensetzung stabil ist. Probleme einer möglichen Entmischung, ungenauer Dosierung oder Drifts werden nicht erkannt. Die messtechnischen Möglichkeiten die Konzentration in-line zu bestimmen sind gering. Mit einer Messtechnik aus der Halbleiterindustrie konnten positive Erfahrungen für die Konzentrationskontrolle von Polier- und Schmier-Suspensionen, sowie für die Behandlung von Prozessabwässern mit nanoskaligen Partikeln gesammelt werden.

Schlüsselwörter: *Konzentration, Nanopartikel, Mischen, Dosieren*

Einleitung

In den letzten Jahren stieg die industriell eingesetzte Menge an nanoskaligen Partikeln (< 200 nm) überdurchschnittlich an. Ein Beispiel für den Einsatz im Hochtechnologie-Sektor sind die nanoskaligen Poliersuspensionen in der Halbleiterindustrie. Vor 10 Jahren war es noch undenkbar, dass bei der hochreinen Chipherstellung gezielt Partikel eingetragen werden. Mittlerweile ist dieser Prozess fester Bestandteil des Herstellungsprozesses. Moderne Speicherelemente oder Prozessoren, werden zwischen 10 und 20 mal einem Planarisierungsschritt unterzogen. Waren in den Anfängen meist nur Siliziumoxide als Partikelmaterial im Einsatz, so stehen für das CMP (Chemical Mechanical Planarization) inzwischen eine Vielzahl unterschiedliche Materialien zur Verfügung.

Entscheidend für den erfolgreichen Einsatz nanoskaliger Partikelsysteme ist eine sichere Handhabung. Für eine kosteneffiziente Arbeit werden konzentrierte Partikelsysteme verwendet. Für die Bereitstellung der benötigten Konzentration am Abnahmepunkt wird eine volumetrische Dosierung eingesetzt. Oft werden Effekte einer möglichen Systemveränderung außer Acht gelassen. Untersuchungen zeigen eine Alterung durch Einflüsse von Temperatur- und Druckvariationen durch Transport und Lagerung [1]. Einige Veröffentlichungen weisen nach, dass mechanischer Stress eine Agglomeration von Nanopartikeln bewirken kann [2]. Die Folgen sind Veränderungen im Agglomerationsgrad und/oder eine Entmischung der Dispersion durch Sedimentation. Zusätzlich kann es zur Bildung unliebsamer harter Aggregate kommen. Auch ein möglicher Maschinenverschleiß oder fehlerhafte Einstellungen bleiben unerkannt. Die verbreitete Annahme einer konstanten Zusammensetzung von nanoskaligen Dispersionen ist unrealistisch und mündet in schwankenden Produktqualitäten.

Messtechnischer Ansatz

Eine Konzentrationsmessung hört sich nach einer Standardmessaufgabe an. Dem ist im Falle von nanoskaligen Partikeln (< 200 nm) nicht so. Messmethoden stoßen hier an ihre Auflösungsgrenze (z.B. Ultraschall). Andere Techniken reagieren bei Anwesenheit von Blasen über (z.B. Coriolis) [3]. Dieser überraschende Zustand führt zu einem begrenzten Angebot an Messgeräten für den in-line Einsatz.

Die spektrale Rückstreuung erwies sich in umfangreichen Voruntersuchungen für diesen Anwendungsfall als günstigste Messmethode. Mit ihr kann direkt im Produktstrom gemessen werden. Die Messergebnisse liegen in Echtzeit vor. Die Messmethode erlaubt neben der Ermittlung der Konzentration auch die Partikelart zu detektieren.

Die Firma Aello bietet unterschiedliche Geräte dieser Messmethode an. Je nach Anwendungsfall kann zwischen einem Einstecksensor, einer Durchflusszelle oder kontaktfreier Messung gewählt werden. Über Standardschnittstellen können die Werte per Rechner oder Netzwerk erfasst, oder über Industrieschnittstellen (4 – 20 mA, 0-10 V) in Steuer- und Regelkreise eingebaut werden. Ein frei programmierbarer Ausgang gestattet auch die direkte Steuerung von Geräten.

Anwendungen

Die Messtechnik wurde Tests mit zahlreichen Dispersionen unterschiedlicher Konzentration unterzogen. Die verwendeten Geräte zeigen eine hochgenaue Konzentrationsmessung über einen Konzentrationsbereich von 0,1 bis 40 %. Die Auflösung wird von den optischen Eigenschaften der Dispersion bestimmt. Für wässrige Aluminiumoxid-Suspensionen lag sie unterhalb $< 0,3\%$. Generell kann von einer relativen Auflösung von mehr als 1 % ausgegangen werden.

Schleif- und Poliermittel

Für die Konzentrationsmessung in einer Misch- und Ansatzstation von Polier-Suspensionen wurde ein fest installierter Durchflusssensors Aello 1551 in der Zirkulationsleitung vor den Poliermaschinen verwendet. In der Mischanlage wird die Konzentration einer hochkonzentrierten Suspension auf die benötigte Polierspezifikation eingestellt.

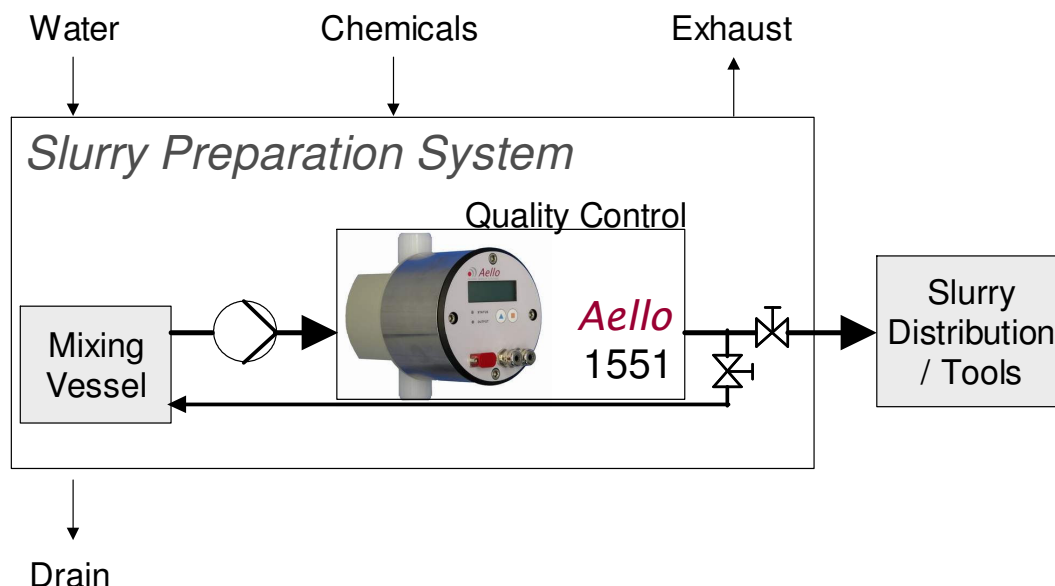


Abb. 1: Einsatz eines Aello 1551 in einer Suspensionsansatzstation

Mit dem Messgerät können Veränderungen, wie die Verdünnung mit reinem Fluid und der Zugabe von Konzentrat in der Suspension detailliert verfolgt werden (Abb. 2). Die hohe Auflösung der in ihren Absolutwerten äußerst geringfügigen Variation der Konzentration sind sichtbar. Ebenfalls ist der Effekt der Homogenisierung der Konzentration im Leitungssystem

zu erkennen. Langzeituntersuchungen über den Zeitraum eines Jahres zeigen extrem geringe Unterhaltsanforderungen an die verwendete Messtechnik. Auch nach Monaten war keine Wartung des Systems notwendig.

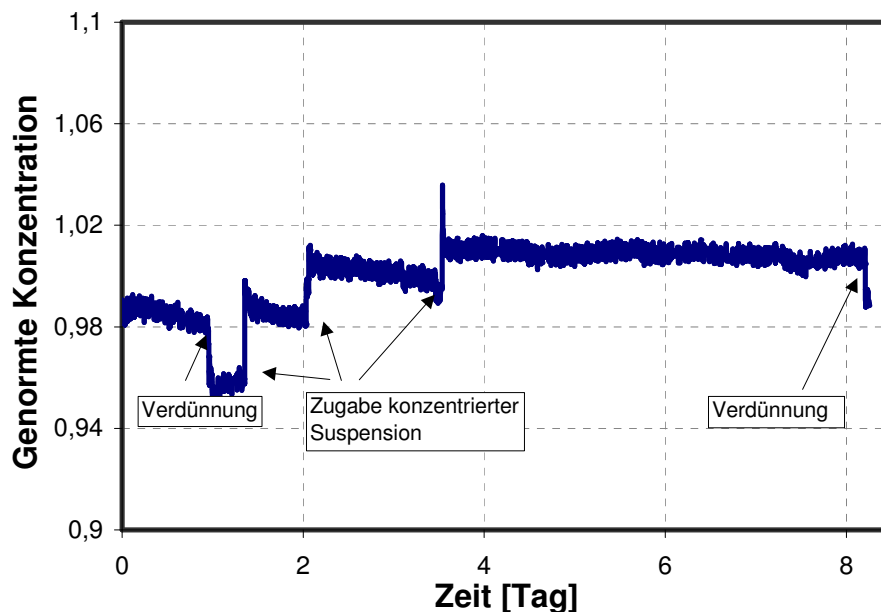


Abb. 2: Konzentration in einer Ansatzstation einer Metalloxid-Polier-Suspension
(Werte auf eins normiert, die absoluten Konzentrationen variieren zwischen 15 und 30 %)

Schmiermittel

Ein anderes Partikelsystem kommt für Schmiermittel zum Einsatz. Meist handelt es sich um Emulsionen oder Partikelsystem mit Partikeln geringer Dichte. Im folgenden Anwendungsfall dient als Schmiermittel submikrone PTFE Partikel. Diese werden zum Nutzer in großvolumigen Gebinden hochkonzentriert geliefert. Über einen einfachen Ausfluss wird das Schmiermittel mit reinem Fluid nochmals verdünnt und kommt zur Anwendung. Für die Charakterisierung wurde ein Einstecksystem verwendet (Abb. 3).



Abb. 3: Einsatz eines Einsteck-Messgerätes Aello 1500 im Ausfluss eines Großgebides

Der Vorteil von Einstecksystemen ist ihre schnelle unkomplizierte Prozessintegration und das der Messort flexibel gewählt werden kann. In einer ersten Messreihe wurde der Sensor an

verschiedenen Stellen im Gebinde getestet. Dabei trat eine ungewöhnlich starke Variation der Konzentration auf (Abb. 4/1). Sie veränderte sich von 40 bis 32,7 %. Um diese Ergebnisse auf ihren Einfluss bei der wirklich dem Prozess zugeführten Suspension zu untersuchen, wurden im Anschluss die Konzentration im Ausfluss des Gebindes in zwei unterschiedlichen Zuständen untersucht. Zuerst wurde die Schmiersuspension auslaufen gelassen, wie sie im Gebinde stand (rote Kurve). Die Konzentration pegelte sich bei 33 % ein. Das dies nicht die Gesamtkonzentration im Gebinde darstellt, zeigte der folgende Versuch mit Nutzung eines Rührer im Gebinde. Die Homogenisierung bewirkte eine Reduzierung der Konzentration auf 31,5 %.

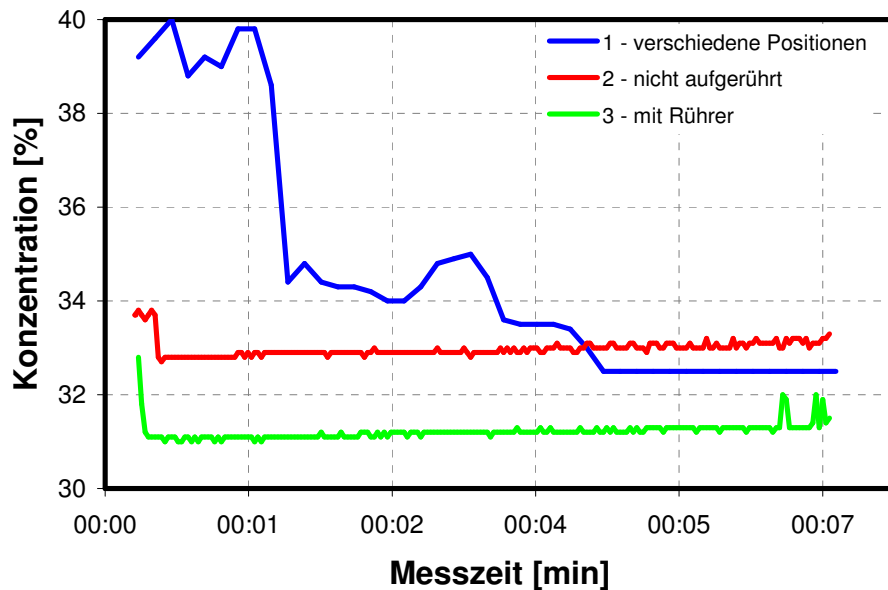


Abb. 4: Konzentration von PTFE-Schmier-Suspension im und hinter einem Gebinde

Diese Unterschiede in der Konzentration des PTFE-Konzentrats erklären Qualitätsunterschiede in der nachfolgenden Produktion. Um diese abzustellen, wurde die statische volumetrische auf eine automatische, die gemessenen Werte nutzende, Dosierung umgestellt.

Abwasserbehandlung

Steigende Gebühren für die Abwassereinleitung und härtere Umweltauflagen fordern neue Konzepte für die Vorbehandlung von Abprodukten. Dies wird verstärkt durch die Forderung nach weiterer Kostenreduzierung. Je nach Region und Kontamination ist die Wasseraufarbeitung oder Zweitverwertung oder aber auch die Rückgewinnung von Inhaltsstoffen interessant. Über den ökonomischen Erfolg entscheidet eine gezielte und effektive Behandlung. In Konsequenz sind neben speziellen Anlagen zur Behandlung neue Wege der Feststofftrennung erforderlich. Ein Ansatz ist die Produktionswässer hinsichtlich ihrer Beladung zu trennen und aufzuarbeiten. Bei Schleif-, Polier- und Schmierprozesse werden nach dem Bearbeitungsschritt die Partikel mit reinem Fluid wieder von den Oberflächen entfernt. Hierbei erfährt die Dispersion nochmals eine bis zu 100fache Verdünnung.

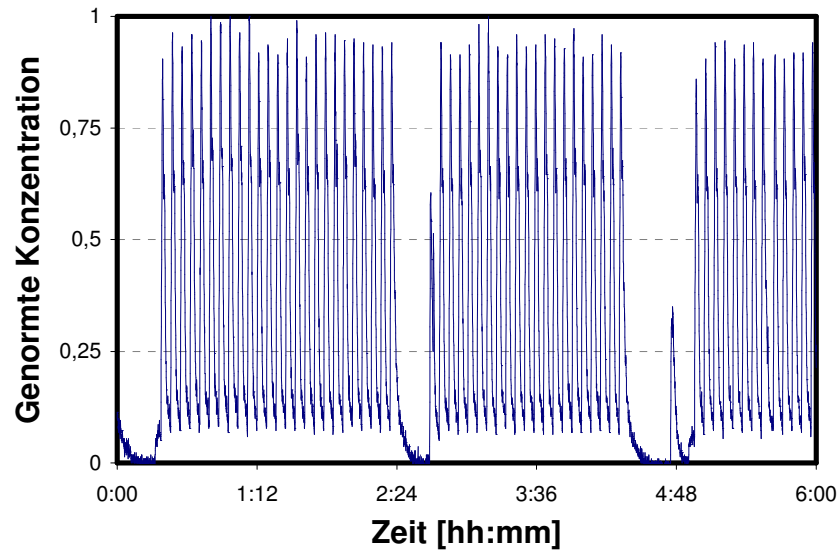


Abb. 5: Abwassercharakterisierung nach Feststoffgehalt hinter einer Poliermaschine
(Werte auf eins normiert, die absoluten Konzentrationen variieren zwischen 0,1 und 1 %)

In Abbildung 5 ist ein Beispiel für den Feststoffgehalt nach einer Schleif/Poliermaschine. Der absolute Wert der Konzentration liegt unterhalb von 1 %. Mit zeitlich hoher Genauigkeit lassen sich die Zyklen des Polierens der einzelnen Teile ausmachen. Ebenfalls sind die Standzeiten zu erkennen, in denen Spülwasser fließt, um Verkrustungen zu verhindern. Eine Trennung zwischen Abwasser mit vielen und fast keinen Partikeln ist mit den Messwerten einfach und zeitnah möglich. Dies ist umso interessanter, da UF-Filter bei der Abtrennung von Nanopartikeln zu nicht vorhersehbarem Verblocken neigen.

Ein weiterer Einsatzfall für die vorgestellte Messtechnik ist die Trennung von chemischen reaktiven Bestandteilen, die zeitlich versetzt durch das Abwassersystem fließen (Abb.6). Die Messmethode detektiert die Partikelart. Unterschiedliche Kontaminationen können erkannt und effektiv getrennt werden. Die Gefahr von Leitungsblockaden und in Folge ungeplante Maschinen Standzeiten wird gebannt.



Abb. 6: Zugesehtes Abwasserrohr einer Poliermaschine nach versuchter Hochdruckreinigung

Zusammenfassung

Die Konzentrationskontrolle nanoskaliger Dispersionen ist ein oft übersehener Qualitätsparameter. Für die Konzentrationsbestimmung in hochkonzentrierten nanoskaligen Dispersionen wird spezielle Messtechnik benötigt. Das vorgestellte Gerätesystem Aello 1500/1551/5000 eignet sich für den Einsatz über einen weiten Konzentrationsbereich und unterschiedlichen Prozessumgebungen. Es kann die Konzentration und Informationen zur Art der Partikel ermittelt werden.

Für den Einsatz von nanoskaligen Schleif- und Poliersuspensionen konnten detaillierte Messergebnisse präsentiert werden. Die Auflösung lag für unterschiedliche Partikelsysteme unter 1 %, im Einzelfall unter 0,3 %, der absoluten Konzentrationswerte. Speziell für Metalloxide, wie Siliziumoxid, Aluminiumoxid, Ceroxid etc., ist die Messtechnik erfolgreich im industriellen Einsatz. Von großem Vorteil erwiesen sich die Wartungsfreiheit über Monate. Für die Dosierung von Schmiermitteln wurde eine Steuerung mit geschlossenen Regelkreisen basierend auf den gelieferten Messwerten erfolgreich getestet. Vielversprechend ist ebenfalls der Einsatz in der Abwasserbehandlung nach dem Einsatz nanoskaliger Partikel.

Maschinen- und Chemikalienverantwortliche bestätigten eine erhöhte bzw. gleichbleibendere Qualität nach Einsatz der Messinstrumente.

Quellen

- [1] T. Kuntzsch: TU Dresden, thesis, January (2004)
- [2] P.S. McMillan: Micro, January (2001)
- [3] U. Feller, J. Altmann: proceedings 12th CMP-user meeting, Munich (2004)

Dr.-Ing. Frank Hinze

Promotion an der TU Dresden zur Partikelcharakterisierung mittels Ultraschall.
Beratungstätigkeit zur prozessnahen Charakterisierung von dispersen Prozessen

Aello; Geschäftsbereich der GWT-TUD mbH, Chemnitzer Str. 48b, D-01187 Dresden, Tel. +49 351 202 880, Fax +49 351 202 8810, contact@aello.de; www.Aello.de

Dr.-Ing. Justus Altmann

Promotion an der TU Dresden zur Simulation der Mikrofiltration. Beratungstätigkeit für Versorgungsfragen von Reistchemikalien