Kwaliteitsbeoordeling van precisiereiniging

Bij de fabricage van precisietechnologische producten (lithografie, ruimtevaart,optica, computers, elektronica en dergelijke) wordt men geconfronteerd met toenemende eisen voor het reinheidsniveau van de producten. Om aan deze kwaliteitseisen te kunnen voldoen zijn tal van maatregelen nodig: betrouwbare reinigingsprocessen, goede verpakkingen en controle van reinheid.

• *A. de Jong, A.G.T.M. Bastein, TNO-TPD* •

Recentelijk is bij TNO-TPD een studie afgerond naar de toepasbaarheid van eenvoudige beoordelingsmethoden voor de controle van het reinheidsniveau van producten en de kwaliteit van reinigingsprocessen Onderzocht werd welke directe beoordelingsmethoden beschikbaar zijn en tot op welk niveau hiermee vervuiling kan worden aangetoond

Voor iedere praktische toepassing ligt de gewenste reinheid op een ander niveau Doorgaans wordt een product 'schoon' genoemd als vervolgstappen geen nadelig effect ondervinden. Dit niveau ligt voor de optische, galvano- en coatingindustrie (optische of hechtingseigenschappen mogen niet nadelig worden beinvloed door contaminatie) anders dan in bijvoorbeeld de ruimtevaartwereld (waar ESA de norm stelt dat optische oppervlakken minder dan 0,5 milligram koolstof/m^2 mogen bevatten) en in de (toekomstige) lithografie, waar extreme UHV-eisen worden gesteld aan de ruimte waarin zich de afbeeldingsoptiek bevindt
In dit artikel wordt een aantal beoordelingstechnieken op een rij gezet met hun detectielimiet en hun voornaamste voor- en nadelen

Daarnaast is een bepalingsmethode getest waarmee de effectiviteit van een reinigingsproces eenvoudig kan worden nagegaan De methode is gebaseerd op een metalen testproduct met een complexe geometrische structuur waarop een bevuiling is aangebracht Het reinigingsresultaat van het testvoorwerp levert bruikbare informatie op over de efficiëntie van het beschouwde reinigingsproces

Beoordelingsmethoden voor controle van de reinheid van producten

In tabel 1 is een overzicht gegeven van enkele relatief eenvoudige beoordelingmethoden voor het lage concentratie gebied (0,1-10 milligram koolstof/m^2) In dit overzicht is voorbijgegaan aan oppervlakteanalysetechnieken zoals XPS, SIMS en dergelijke omdat deze zeer hoge investeringen vereisen

De detectielimieten van de fluorescentiemethode, contacthoekmetingen en OSEE werden door TNO bepaald aan de hand van ellipsometrische metingen aan met synthetisch huidvet verontreinigd RVS Dit huidvet werd aangebracht door 1 milliliter van een 'huidvet'oplossing van verschillende concentraties (5, 50, 500 en 5000 mg/l) in tolueen bij 1600 toeren per minuut te spincoaten Via deze methode konden reproduceerbare lagen worden aangebracht met een dikte van 0,5-10 nanometer (0,4-8 milligram koolstof/m^2). Voor deze drie technieken werd ook de relatie tussen contaminatie en meetwaarde nader bekeken Samen met FT-IR worden deze technieken in het volgende nader toegelicht

Tabel 1 Beoordelingstechnieken voor reinheid van oppervlakken

Techniek	Omschrijving	Toepasbaar op type verontreiniging	Voordeel	Nadeel	Detectielimiet mg koolstof/m^2
Witte doek wrijftest	*Visuele controle van 'zwarting' op witte doek na schoonwrijven*	*Alle*	*On-line, simpel, snel,*	*Niet kwantitatief*	*n.v.t.*
Waterbreektest	*Visuele evaluatie bevochtiging*	*Olie en vetten*	*On-line, simpel, snel*	*Niet kwantitatief, Afhankelijk van type oppervlak*	*n v.t.*
Contacthoek	*Meting (visueel/ microscoop) van de hoek van een water-druppel met het oppervlak*	*Olie en vetten*	*On line, simpel, snel, semi-kwantitatief*	*Niet op ruwe en waterafstotende oppervlakken*	*1-5*
Niet vluchtig Residu (NVR)	*Vervuiling wordt geextraheerd, ingedampt En het residu gemeten door middel van ge-wichtsverandering*	*Alleen oplosbare vervuiling*	*Off-line, kwantitatief*	*Destructieve methode, geen identificatie mogelijk*	*1-5*
Optically Stimulated Electron Emission (OSEE)	*Instralen van UV licht waarna de resulterende (foto-) elektronenstroom wordt gemeten*	*Olie en vetten*	*On-line, Eenvoudig, semi-kwantitatief*	*Geen identificatie, erg gevoelig voor toestand oppervlak en meet-omstandigheden*	*1-5*
Fourier Transform Infra Rood (FTIR)	*Extractie oppervlak met oplosmiddel, waarna met IR-meting identificatie volgt*	*Olie en vetten*	*Off-line, Kwantitatief en kwalitatief*	*Destructieve methode, bewerkelijk, kosten per analyse >= 100 euro*	*0,3*
Fluorescentie meting van tracer	*Tracer (in olie opgelost) wordt na extractie met fluorescentie gemeten*	*Olie en vetten*	*Off-line, Kwantitatief*	*Destructieve methode*	*0,2 (bij 3 l /m^2) 2 (bij 30 l/m^2)*
Total Organic Carbon (TOC)	*In oven wordt organisch materiaal omgezet in CO_2 [1]*	*Olie en vetten*	*Off line, kwantitatief*	*Destructief, Bewerkelijk, kosten per analyse >= 100 euro*	*5*

Fourier Transform Infra Rood (FT-IR)

De standaard analysemethode voor ruimtevaarttoepassing is FT-IR [2] Het is een methode waarbij de verontreiniging door ultrasoon trillen wordt overgebracht in extreem zuiver trichloorethyleen Het extract wordt vervolgens ingedampt en op een NaCl meetvenster gebracht en gemeten met een vacuum FT-IR meter type Bruker 66 V/S De aanwezige bevuiling wordt in vier stofgroepen bepaald (koolwaterstoffen, esters, methylsiliconen, methylphenylsiliconen) De detectielimiet van deze methode is 0,3 milligram totaal koolstof/m^2

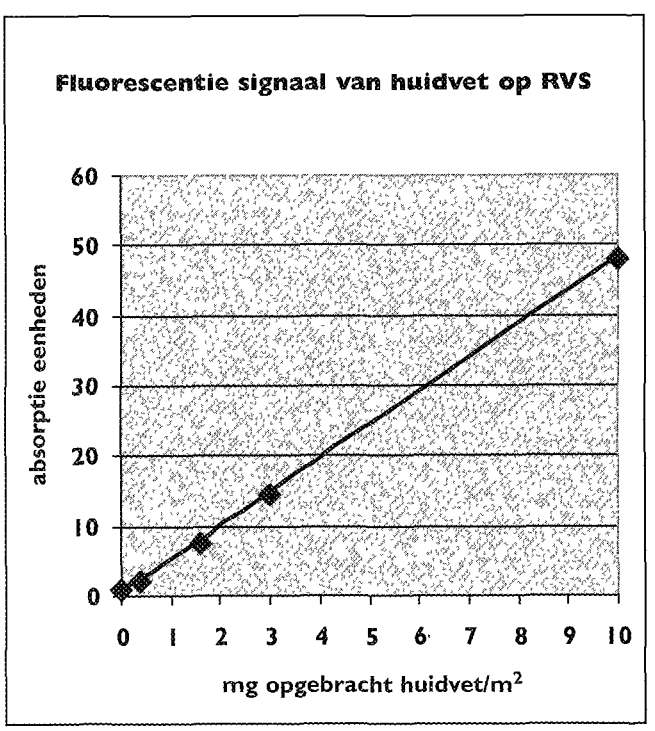
Voordeel van deze methode is de relatief lage detectielimiet en het feit dat identificatie naar stofklasse mogelijk is Nadeel van deze methode dat de analyse vrij bewerkelijk is en gebruik gemaakt wordt van gespe-

cialiseerde apparatuur waardoor de analysekosten per monster relatief hoog zijn (> 100 euro/monster)

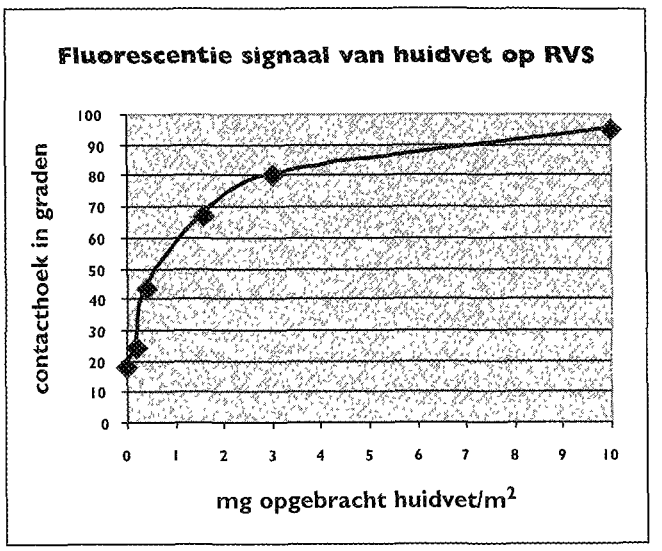
Fluorescentie- UV-meting

De methode is bij TNO opgesteld en gevalideerd De methode dient ter validatie van reinigingstechnieken en niet om praktijkbevuilingen te testen omdat een bekende fluorescerende bevuiling (tracer) aanwezig wordt verondersteld. De handelwijze is als volgt

Een metalen testplaatje wordt voorzien van een dunne laag huidvet met daarin opgelost 1 procent Uvitex OB Na reiniging wordt het achtergebleven huidvet in trichloorethyleen opgelost door ultrasoon trillen De tracer kan vervolgens met een fluorescentiemeter tot een zeer laag concentratieniveau (0,01 parts per billion) worden aangetoond De detectielimiet van deze methode ligt op circa 0,2 milligram koolstof/m^2 (huidvet bestaat voor circa driekwart uit koolstof) Als bij de voorafgaande extractie 3 liter vloeistof per vierkante meter metaal oppervlak wordt gebruikt Bij een ongunstige vorm van het voorwerp (bijvoorbeeld een kubus) zal meer vloeistof (circa 30 l/m^2) nodig zijn per vierkante meter In dat geval zal om dezelfde lage detectielimiet te bereiken het extract moeten worden ingedampt tot de bovengenoemde 3 l/m^2 De methode kan ook dienen als ruwe visuele inspectie resterend vuil kan onder UV-licht tot ongeveer 20 milligram huidvet/m^2 met het blote oog worden waargenomen.



Figuur 1 De invloed van huidvet op het fluorescentiesignaal (huidvet bevat 1 procent Uvitex OB, detectie bij 430 nm, extractie hoeveelheid trichloorethyleen 3 l/m2)



Figuur 2 De relatie tussen contacthoek en vuilresidu

In figuur 1 wordt het verband aangegeven tussen de hoeveelheid opgebracht huidvet en het fluorescentiesignaal.

Contacthoekmeting

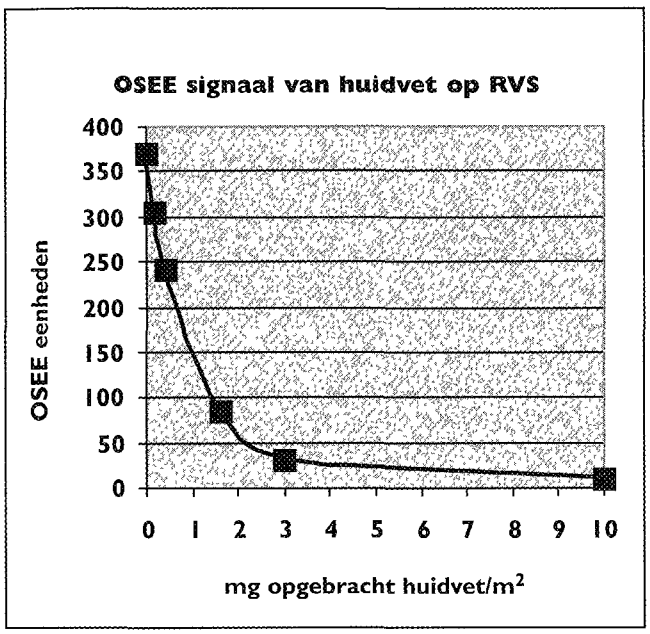
Contacthoekmeting is een veel gebruikte, eenvoudige methode om aan te tonen of een metaaloppervlak schoon is, dat wil zeggen dat er geen apolaire oliën of vetten aanwezig zijn

Uit ons onderzoek bleek dat de methode gevoelig is beneden 1 milligram koolstof/m^2 (figuur 2) Een contacthoek kleiner dan 10° geeft aan dat apolaire verontreinigingen hooguit op monolaagniveau voorkomen

Nadeel van de methode is de gevoeligheid voor oppervlakteruwheid Als de contacthoek gemeten wordt van een keramisch gepareld RVS materiaal (Ra waarde 1,5 micrometer) dan blijken de gevonden contacthoeken lager te zijn dan de waarden op een vlakker RVS materiaal (Ra-waarde 0,1 micrometer) Ook is de contacthoek meting met water niet gevoelig voor ionogene of polaire vervuiling, zoals bijvoorbeeld deels geoxideerde koolwaterstoffen

Optically Stimulated Electron Emission (OSEE)

Deze techniek maakt gebruik van de emissie van elektronen onder UV-bestraling (bij geleidende materialen) Deze elektronenstroom wordt opgevangen en gemeten Een vervuiling (zoals olie) zal in het algemeen als weerstand voor deze elektronenstroom optreden en dus het OSEE-signaal verlagen Overigens zal een geringe oppervlakteoxidatie (zoals bij een plasma- of UV/ozonbehandeling van metalen) dit ook doen Meer achtergronden over de gebruikte SQM 200 OSEE-monitor van Photo Emission Tech zijn beschreven door Chawla [3]



Figuur3 De relatie tussen OSEE-signaal en vuilresidu

De gevoeligheid van deze methode is weer bekeken met behulp van de gespincoate huidvetlagen Het resultaat van deze metingen is te zien in figuur 3 OSEE blijkt gevoelig te zijn in het concentratiegebied van 0 tot 3 milligram koolstof/m^2.
Een belangrijk voordeel van OSEE is dat op afstand van enkele millimeters gemeten kan worden en dat het een zeer snelle meting is (enkele seconden) die on-line kan worden uitgevoerd Het is echter zo dat de respons van de meting afhankelijk is van het type verontreiniging en de oxidatiestaat van het oppervlak Deze meting is dus vooral goed toepasbaar als het basismateriaal en het type verontreinigingen niet (teveel) varieert

Testmethode voor het verifiëren van reinigingsprocessen

In het volgende wordt ingegaan op methoden waarmee de effectiviteit van een reinigingsproces in de praktijk kan worden vastgesteld De methode gaat uit van twee testvoorwerpen met een complexe geometrische structuur waarop praktijkvuil aanwezig is of een bekende hoeveelheid van een modelvuil is aangebracht Na het reinigen wordt met behulp van de hiervoor beschreven beoordelingsmethoden het reinigingsresultaat onderzocht. De testvoorwerpen staan model voor de in de praktijk voorkomende complexe geometrische producten.

De *eerste methode* gaat uit van een kubus (15 millimeter) met aan iedere zijde een 'blind gat' met schroefdraad (diameter 4 millimeter en diepte 5 millimeter, zie figuur 4) Deze kubus heeft exact dezelfde machinale bewerkingen doorlopen als het te monitoren productieproces De kubus bevat hoofdzakelijk het vuil dat door de machinale bewerkingen is achtergebleven (olie, koel- en snijvloeistoffen, metaalgruis en dergelijke)

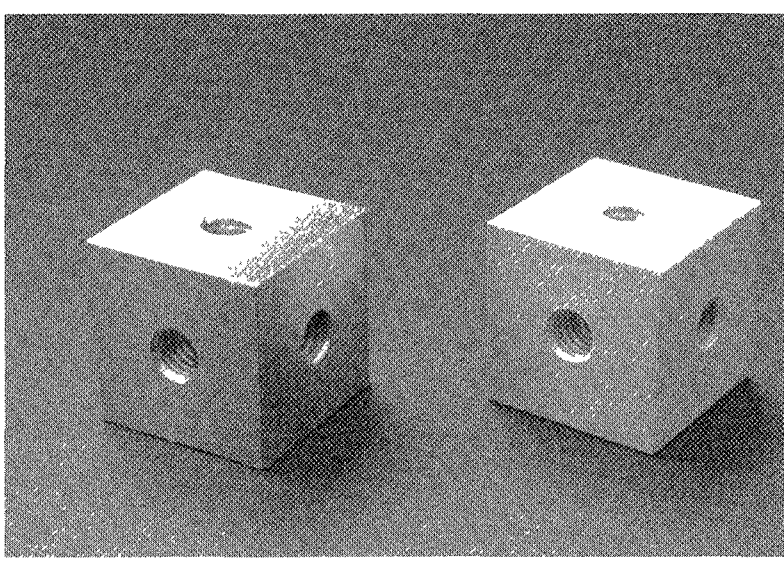
Probleem van deze in het veld regelmatig toegepaste methode is dat het vuil niet op gestandaardiseerde wijze kan worden aangebracht en dat het interne oppervlak (dat deel waar de meeste problemen op reinigingsgebied worden verwacht) niet rechtstreeks kan worden geanalyseerd (bijvoorbeeld contacthoekmetingen of OSEE), maar slechts via extractiemethoden

De *tweede, door TNO opgezette methode* gaat uit van een testvoorwerp waarin een uitneembaar plaatje is aangebracht Op dit plaatje wordt modelvuil aangebracht, dat na de reiniging uit het testblok kan worden gehaald (zie figuur 5).

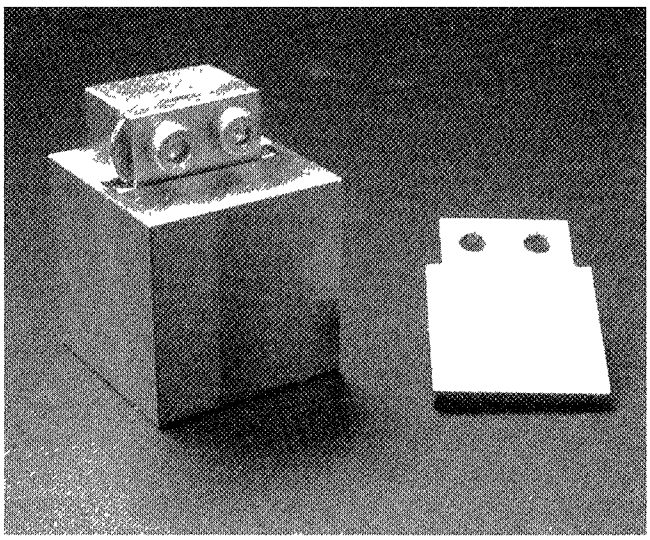
Voordeel van deze methode is dat het vuil nauwkeurig en reproduceerbaar kan worden aangebracht en dat na afloop van de reiniging rechtstreekse oppervlakteanalyse mogelijk is. Het testobject is een kubus van 2,4 centimeter met aan een zijde een sleuf waarin een vlak RVS 316 plaatje (keramisch gepareld) van 20 millimeter bij 20 millimeter en 2 millimeter dikte kan worden geschoven Het plaatje is aan een zijde voorzien van een laag huidvet van 130 g/m^2 met daarin opgelost 1 procent tracer Uvitex OB Het plaatje is rondom circa 1-2 millimeter vrij van de wanden van de kubus.

Ultrasone reiniging

In deze studie werd ultrasone reiniging gebruikt omdat deze techniek breed wordt toegepast binnen verschillende bedrijfstakken De testvoorwerpen werden gereinigd in een ultrasone reinigingsstraat (zie figuur 6) onder de volgende standaard condities



Figuur 4 Kubus met 6 blinde gaten



Figuur 5 Kubus met intern (uitneembaar) oppervlak waarop bevuiling wordt aangebracht

- alkalisch reinigingsmiddel 4,5 gram/l P3 RST (Henkel)
- ultrasoon trillen gedurende 30 minuten bij 40 kHz en 80 °C
- 20 minuten spoelen in een 3-traps cascade doorstroomspoelbad bij 80 °C tot de geleiding van het laatste spoelwater beneden 1 µS/cm komt

Naast de standaardomstandigheden werd nagegaan welke effecten temperatuur, reinigingsduur, het ultrasoon trillen en de concentratie van het gebruikte reinigingsmiddel hebben op de mate van reiniging van het interne oppervlak

Resultaten van de reinigingstesten

Reiniging van kubus met blinde gaten (praktijkbevuiling)

De in de werkplaats gefabriceerde voorwerpen (zie figuur 4) werden onder standaard condities gereinigd in de ultrasone reinigingsstraat De resultaten van de reiniging staan vermeld in tabel 2

Het blijkt dat de testvoorwerpen door ultrasone reiniging vrijwel schoon zijn Het residu organische verontreiniging voldoet voor alle testobjecten aan de door ESA gestelde eis van een totale organische verontreiniging van maximaal 0,5 milligram koolstof/m^2

Ze blijken echter hierdoor niet goed geschikt om kwalificatie van reinigingsprocedures uit te voeren De hieronder beschreven testkubus met intern oppervlak is moeilijker te reinigen waardoor wel een onderscheidend vermogen ontstaat

Reiniging kubus met 'uitneembaar' intern oppervlak (modelbevuiling)

In figuur 7 is het resultaat gegeven van de reiniging van de bevuilde in de kubus (zie figuur 5) gemonteerde modelplaatjes onder verschillende condities De standaard reinigingsprocedure veroorzaakt een hoeveelheid vetresidu van 37 milligram huidvet/m^2 Het interne oppervlak in de kubus is dus relatief moeilijk te reinigen Losse plaatjes, gerei-

Tabel 2 Organisch residu na ultrasoon reinigen van kubus met blinde gaten, gemeten met FT-IR

Materiaal	Object	Koolwaterstoffen mg/m^2	Esters mg/m^2	Methylsiliconen mg/m^2	Methylphenylsiliconen mg/m^2	Totaal Organische Vervuiling mg/m^2
RVS (batch 1)	Kubus 1	0.1 n.d.**	0.2	n.d	n.d	0.3
	Kubus 2		0 1	n.d	n.d	0.1
RVS (batch 2)	Kubus 3	n.d.	n.d.	n.d.	n d.	n.d
	Kubus 4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Aluminium (batch 1)	Kubus 5	n.d	n.d.	n.d.	n.d.	n.d
	Kubus 6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Aluminium (batch 2)	Kubus 7	n d	n.d	n.d.	n.d.	n.d.
	Kubus 8	n.d	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

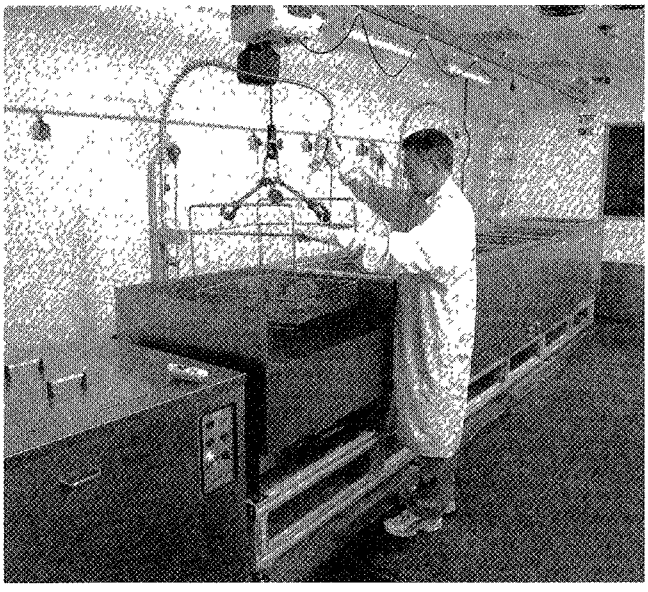
** n.d.= niet detecteerbaar of kleiner dan 0,1 mg/m^2

nigd buiten de kubus worden wel volledig schoon Ze laten geen aantoonbare restbevuiling zien (detectielimiet 2 mg/m^2)
Als een van de reinigingsfactoren (tijd, temperatuur, ultrasone activiteit of concentratie) wordt verminderd ten opzichte van de standaard situatie vertaalt zich dit in een hogere vuilrest Verlaging van de concentratie reinigingsmiddel tot 0,45 g/l P3 RST veroorzaakt een verhoging van de hoeveelheid vetresidu tot 500 mg/m^2 Verlaging van de temperatuur of uitschakeling van de ultrasone trilling verslechtert het reinigingsresultaat aanmerkelijk.
Daarentegen geeft een verhoging van de concentratie reinigingsmiddel (tot 15 g/l P3 RST) een verbetering van het reinigingsresultaat het resterend vuil is onder detectielimiet (<= 2 milligram vet/m^2)
Hiermee is aangetoond dat de kubus met het intern bevuilde oppervlak een relatief moeilijk te reinigen voorwerp is waarmee de kwaliteit van de (ultrasone) reiniging kan worden gekwantificeerd

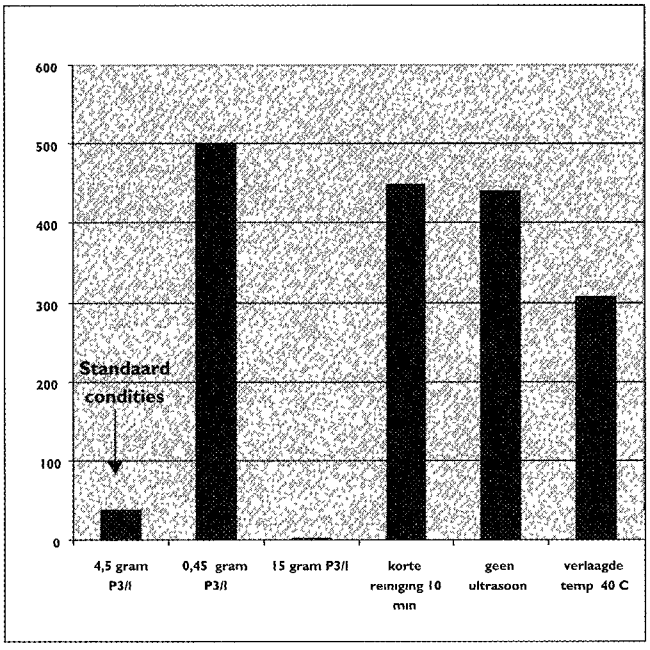
Conclusie

Er is een aantal relatief eenvoudige analysemethoden beschikbaar met een detectiegrens die het geschikt maakt voor bijvoorbeeld de binnen de ESA gehanteerde normen voor oppervlaktereinheid Voor een aantal technieken (contacthoekmetingen, OSEE, fluorescentiemetingen) is ook kwantitatief aangetoond tot hoever deze technieken gebruikt kunnen worden om de hoeveelheid contaminatie vast te stellen

Om de kwaliteit van reinigen (in een ultrasone reinigingsstraat) van complexe onderdelen te kunnen beoordelen werden twee meetmethoden getest gebruikmakend van metalen testkubussen met een complexe geometrische structuur Het bleek dat alle testkubussen met 6 blinde gaten tot op een zeer laag verontreinigingsniveau konden worden gereinigd (<= 0,3 milligram koolstof/m^2) Hiermee voldeden alle testvoorwerpen aan de ESA-reinheidseisen voor ruimtevaart (<=0,5 milligram koolstof/m^2) Ze blijken echter hierdoor niet goed geschikt om kwalificatie van reinigingsprocedures uit te voeren



Figuur 6 De ultrasone reinigingsstraat



Figuur 7 Invloed van verandering van concentratie, tijd, ultrasoon trillen en temperatuur op het reinigingsresultaat (standaardcondities: 4,5 g/l P3 RST, 30 minuten ultrasoon trillen bij 40 kHz en 80 °C)

De door TNO ontwikkelde testkubussen met uitneembaar intern oppervlak blieken om twee redenen goed geschikt te dienen als testvoorwerpen om reinigingsprocedures te kwalificeren:
1 het uitneembaar oppervlak maakt kwantitatieve bepaling van restvuil eenvoudig,
2 omdat het restvuil niet eenvoudig te verwijderen is, is het testvoorwerp goed te gebruiken om optimalisatie en controle van robuustheid van een reinigingsmethode uit te voeren Op deze wijze kan bijvoorbeeld de achteruitgang van de effectiviteit eerder worden waargenomen, waardoor snel kan worden ingegrepen in het proces

Referenties

1 Carbon Coulometry Direct cleanliness verification for alternative cleaning technologies, ASML document

2 Esa analyse procedure· ESA PSS-01-705

3 Chawla, M , Measuring surface cleanliness with OSEE, Precision Cleaning magazine, June 1997