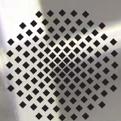


MARKUS KELLER

Ganzheitliche Methode zur Auslegung von Reinräumen mit definierter organischer Luftreinheit



Herausgeber:

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Thomas Bauernhansl

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. mult. Alexander Verl

Univ.-Prof. a. D. Dr.-Ing. Prof. E.h. Dr.-Ing. E.h. Dr. h.c. mult. Engelbert Westkämper

Markus Keller

**Ganzheitliche Methode zur Auslegung
von Reinräumen mit definierter organischer
Luftreinheit**

Kontaktadresse:

Fraunhofer-Institut für Produktionstechnik und Automatisierung IPA, Stuttgart
Nobelstraße 12, 70569 Stuttgart
Telefon 07 11 9 70-00, Telefax 07 11 9 70-13 99
info@ipa.fraunhofer.de, www.ipa.fraunhofer.de

STUTTGARTER BEITRÄGE ZUR PRODUKTIONSFORSCHUNG**Herausgeber:**

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Thomas Bauernhansl
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. mult. Alexander Verl
Univ.-Prof. a. D. Dr.-Ing. Prof. E.h. Dr.-Ing. E.h. Dr. h.c. mult. Engelbert Westkämper

Fraunhofer-Institut für Produktionstechnik und Automatisierung IPA, Stuttgart
Institut für Industrielle Fertigung und Fabrikbetrieb (IFF) der Universität Stuttgart
Institut für Steuerungstechnik der Werkzeugmaschinen und Fertigungseinrichtungen (ISW)
der Universität Stuttgart

Titelbild: © Markus Keller IPA

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über www.dnb.de abrufbar.

ISSN: 2195-2892

ISBN (Print): 978-3-8396-1000-8

D 93

Zugl.: Stuttgart, Univ., Diss., 2015

Druck: Mediendienstleistungen des Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau IRB, Stuttgart
Für den Druck des Buches wurde chlor- und säurefreies Papier verwendet.

© by **FRAUNHOFER VERLAG**, 2016

Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau IRB
Postfach 80 04 69, 70504 Stuttgart
Nobelstraße 12, 70569 Stuttgart
Telefon 07 11 9 70-25 00
Telefax 07 11 9 70-25 08
E-Mail verlag@fraunhofer.de
URL <http://verlag.fraunhofer.de>

Alle Rechte vorbehalten

Dieses Werk ist einschließlich aller seiner Teile urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die über die engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes hinausgeht, ist ohne schriftliche Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar. Dies gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen sowie die Speicherung in elektronischen Systemen.

Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen und Handelsnamen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, dass solche Bezeichnungen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und deshalb von jedermann benutzt werden dürften. Soweit in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien (z.B. DIN, VDI) Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden ist, kann der Verlag keine Gewähr für Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen.

GELEITWORT DER HERAUSGEBER

Produktionswissenschaftliche Forschungsfragen entstehen in der Regel im Anwendungszusammenhang, die Produktionsforschung ist also weitgehend erfahrungsbasiert. Der wissenschaftliche Anspruch der „Stuttgarter Beiträge zur Produktionsforschung“ liegt unter anderem darin, Dissertation für Dissertation ein übergreifendes ganzheitliches Theoriegebäude der Produktion zu erstellen.

Die Herausgeber dieser Dissertations-Reihe leiten gemeinsam das Fraunhofer-Institut für Produktionstechnik und Automatisierung IPA und jeweils ein Institut der Fakultät für Konstruktions-, Produktions- und Fahrzeugtechnik an der Universität Stuttgart.

Die von ihnen betreuten Dissertationen sind der marktorientierten Nachhaltigkeit verpflichtet, ihr Ansatz ist systemisch und interdisziplinär. Die Autoren bearbeiten anspruchsvolle Forschungsfragen im Spannungsfeld zwischen theoretischen Grundlagen und industrieller Anwendung.

Die „Stuttgarter Beiträge zur Produktionsforschung“ ersetzt die Reihen „IPA-IAO Forschung und Praxis“ (Hrsg. H.J. Warnecke / H.-J. Bullinger / E. Westkämper / D. Spath) bzw. ISW Forschung und Praxis (Hrsg. G. Stute / G. Pritschow / A. Verl). In den vergangenen Jahrzehnten sind darin über 800 Dissertationen erschienen.

Der Strukturwandel in den Industrien unseres Landes muss auch in der Forschung in einen globalen Zusammenhang gestellt werden. Der reine Fokus auf Erkenntnisgewinn ist zu eindimensional. Die „Stuttgarter Beiträge zur Produktionsforschung“ zielen also darauf ab, mittelfristig Lösungen für den Markt anzubieten. Daher konzentrieren sich die Stuttgarter produktionstechnischen Institute auf das Thema ganzheitliche Produktion in den Kernindustrien Deutschlands. Die leitende Forschungsfrage der Arbeiten ist: Wie können wir nachhaltig mit einem hohen Wertschöpfungsanteil in Deutschland für einen globalen Markt produzieren?

Wir wünschen den Autoren, dass ihre „Stuttgarter Beiträge zur Produktionsforschung“ in der breiten Fachwelt als substanziell wahrgenommen werden und so die Produktionsforschung weltweit voranbringen.

Alexander Verl

Thomas Bauernhansl

Engelbert Westkämper

Ganzheitliche Methode zur Auslegung von Reiräumen mit definierter organischer Luftreinheit

Von der Fakultät Konstruktions-, Produktions- und Fahrzeugtechnik
der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von
Dipl.-Biol. (technisch orientiert) Markus Keller
aus Leonberg

Hauptberichter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. mult. Alexander Verl

Mitberichter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Klaus Sedlbauer

Mitberichter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Clemens Merten

Tag der mündlichen Prüfung: 17. November 2015

Institut für Steuerungstechnik der Werkzeugmaschinen und Fertigungseinrichtungen
der Universität Stuttgart

2016

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand in meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Abteilung Reinst- und Mikroproduktion am Fraunhofer Institut für Produktionstechnik und Automatisierung IPA, Stuttgart.

Herrn Professor Dr.-Ing. Dr. h.c. mult. Alexander Verl danke ich für die wissenschaftliche Betreuung und Förderung der Arbeit sowie die Übernahme des Hauptberichts.

In gleicher Weise danke ich Herrn Professor Dr.-Ing. Klaus Sedlbauer und Herrn Professor Dr.-Ing. Clemens Merten für die Übernahme der Mitberichte sowie die eingehende Durchsicht meiner Arbeit.

Bedanken möchte ich mich insbesondere auch bei allen beteiligten Kolleginnen, Kollegen und studentischen Hilfskräften der Abteilung Reinst- und Mikroproduktion, die durch ihre konstruktive Kritik, zielführende Diskussionsbereitschaft und regelmäßige Luftprobenahmen in den Reinräumen des Fraunhofer IPA meine Arbeit unterstützt haben. Mein besonderer und freundschaftlicher Dank gilt den Herren Dr.-Ing. Dipl.-Phys. Markus Rochowicz und Dr.-Ing. Dipl.-Phys. Udo Gommel für die vielen Anregungen und die wertvolle Unterstützung bei der Strukturierung der Arbeit. Ebenfalls danke ich den Herren Dipl.-Ing. Jörg Willmann und Dipl.-Ing. (FH) Jochen Grötzinger für deren Unterstützung bei der Entwicklung der Methode und Dipl.-Ing. (FH) Claudia Keller und Sonja Hägele für die kritische Durchsicht des Manuskripts.

Zum Dank für das entgegengebrachte Verständnis und den großen und nachhaltigen Rückhalt während des Entstehens der Arbeit widme ich das Buch meiner Frau Claudia und meinen beiden Kindern Julika und Tobias Keller.

Stuttgart, im Januar 2016

Markus Keller

Inhaltsverzeichnis

Formelzeichen und Abkürzungen	7
1 Einleitung	11
1.1 Problemstellung	11
1.2 Zielstellung und Vorgehensweise	14
2 Ausgangssituation und Aufgabenstellung	16
2.1 Begriffe und Definitionen	17
2.1.1 Reinheit – Verunreinigungen – chemische Kontamination	17
2.1.2 Luftgetragene chemische Kontamination – ACC	17
2.2 Klassifizierung von Reinheiten	17
2.3 ISO-Klassifizierung der chemischen Luftreinheit	19
2.4 Quantifizierung chemischer Emissionen aus Materialien	20
2.5 Grundsätzliche Methodik zur Bestimmung von Materialemissionen	21
2.6 Materialauswahl und Grenzwerte	21
2.7 Zusammenfassung und Aufgabenstellung	23
3 Analyse und Ableitung der Anforderungen	24
3.1 Analyse	24
3.1.1 Materialauswahl für Reinräume mit geringer ACC-Belastung	24
3.1.2 Industriebedarf	25
3.1.3 Kritische organische ACC-Gruppen und deren Gefährdungspotentiale	26
3.1.4 Einflussgrößen für ACC-Materialemissionen	31
3.1.5 Außenluftqualität und chemische Luftreinheit im Reinraum	32
3.2 Ableitung von Anforderungen	33
3.2.1 Probenvorbereitung und -Lagerung	33
3.2.2 Probenahmezeitpunkt	33
3.2.3 Material-Emissionsmessungen	34
3.2.4 Qualitativ-quantitative Messwerte	34
3.2.5 Belastbare Materialklassifizierung	35
3.2.6 Simulationsmodell	36
3.2.7 Gezielte Materialauswahl und Realisierung einer Reinraumumgebung	36

3.2.8	Experimentelle Verifikation	36
4	Stand der Technik	37
4.1	Normen und Richtlinien zur Bestimmung von Materialemissionen	37
4.2	Abgleich der Anforderungen mit bestehenden Normen und Richtlinien	40
4.3	Probenvorbereitung und -Lagerung	41
4.4	Probenahmezeitpunkt	42
4.5	Emissionskammern	42
4.6	Befeuchtung der Probenluft für Emissionskammermessungen	43
4.7	Kammertemperatur	43
4.8	Analytik flüchtiger organischer Verbindungen (VOC)	44
4.9	Klassifizierung von VOC-Emissionen aus Materialien	47
4.10	Simulationsmodell zur Abschätzung einer ACC-Reinraumklasse	48
5	Konzeption und Realisierung	49
5.1	Probenvorbereitung	50
5.2	Probenlagerung	53
5.3	VOC-Probenahme	54
5.3.1	Emissionskammer	55
5.3.2	Adsorber-Röhrchen	56
5.3.3	Automatisierung der Mikroammer	56
5.3.4	Spülgas	59
5.3.5	Probenahme	60
5.3.6	Probenahmezeitpunkt	61
5.3.7	Temperatur	64
5.3.8	Spülgasfluss	65
5.3.9	Vorspülung der Mikroammer	65
5.3.10	Aufheizkinetik der Mikroammer	65
5.3.11	Probenahmedauer	66
5.3.12	Zusammenfassung: Verwendete Parameter	68
5.4	VOC-Analytik	69
5.4.1	Auswahl eines geeigneten Messverfahrens	69
5.4.2	Auswahl eines geeigneten Adsorbers	70
5.4.3	Methodenparameter zur VOC-Bestimmung mittels TD-GC/MS	70
5.4.4	Qualitative Substanzidentifizierung	71

5.4.5	Überprüfung der chromatographischen Auftrennung	73
5.4.6	Kalibrierung des TD-GC/MS	74
5.4.7	Quantifizierung	75
5.5	Klassifizierung	76
5.6	Grenzfall-Materialuntersuchung: Ausweisung kritischer Substanzgruppen	77
5.7	Absicherung der Methode	78
5.8	Dynamisches Simulationsmodell zur Abschätzung des zeitlichen Verlaufs einer ISO-ACC-Reinraumklasse	79
5.8.1	Dynamisches Simulationsmodell ohne ACC-Filtration	80
5.8.2	Dynamisches Simulationsmodell mit ACC-Filtration	82
5.9	Experimentelle Verifikation des Simulationsmodells	84
5.9.1	Verwendete ACC-Quelle und entsprechende Analytik	84
5.9.2	Versuchsaufbau	85
5.10	VOC-Raumluftmessungen	88
5.11	Neu errichtete Reinraumumgebungen	89
5.11.1	Laminarer Reinraum - Inland	90
5.11.2	Turbulenter Reinraum - Inland	90
5.11.3	Laminarer Reinraum - Küste	91
6	Versuche und Verifikation	92
6.1	Schematischer Ablauf einer Materialklassifizierung	92
6.2	Untersuchte Materialien	94
6.3	Ergebnisse bei 23 °C – Bestimmung der ISO-ACC _m -Klasse (VOC)	97
6.4	Ergebnisse bei 90 °C – Nachweis kritischer Kontaminantengruppen	99
6.5	Vergleich der SER _a -Werte für VOC bei 23 °C und 90 °C	101
6.6	Absicherung der Methode	102
6.6.1	Reproduzierbarkeit der Ergebnisse eines Labors	102
6.6.2	Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zwischen verschiedenen Labors	103
6.7	Dynamisches Simulationsmodell: Experimentelle Verifikation	104
6.7.1	Variation der Material-Emissionsrate	105
6.7.2	Variation der Frischlufttrate F	107
6.7.3	Ergebnisbeurteilung	108
6.8	Grenzfallbetrachtungen	109
6.8.1	Referenz-Reinraum als Modell	109

6.8.2	Referenz-Reinraum mit turbulenzarmer Verdrängungsströmung	110
6.8.3	Referenz-Reinraum mit turbulenter Mischströmung	111
6.8.4	Zusammenfassung	111
6.9	VOC-Messungen neu errichteter Reinräume	112
6.9.1	Laminarer und turbulenter Reinraum – Inland	112
6.9.2	Laminarer Reinraum – Küste	119
6.9.3	Ergebnisbeurteilung	120
6.10	Bewertung der industriellen Anwendbarkeit der Methode	122
6.11	Abgleich der Anforderungen mit den Detaillierungen der neu entwickelten Methode	123
7	Zusammenfassung und Ausblick	125
8	Summary	129
9	Literatur	133
10	Anhang	153
10.1	Großvolumige Emissionskammern	153
10.2	Kleinvolumige Emissionskammern	155
10.3	Mikrokammern und Prüfzellen	159

Formelzeichen und Abkürzungen

A	(in m ²)	Fläche
ACC		Luftgetragene chemische Verunreinigung (airborne cleanliness by chemical concentration)
ATD		automatisierte Thermodesorption
BAM		Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
c	(in g/cm ³)	Konzentration
CSTR		ideal durchmischter Rührreaktor (continuous stirred tank reactor)
CRDS		Cavity-Ring-Down-Spektroskopie
d	(in m)	Durchmesser
d _s	(in m)	Probendicke
DEHP		Diethylhexylphthalat
DIBt		Deutsches Institut für Bautechnik
F	(in m ³ /s)	Volumenfluss
FFU		Filter-Gebläse-Einheit (Filter-Fan-Unit)
FID		Flammenionisationsdetektor
GC		Gaschromatograph
h	(in m)	Raumhöhe
h _e	(in W/m ² Pa)	evaporativer Wärmeübertragungskoeffizient
H _v	(in J/kg)	spezifische Verdampfungsenthalpie
hmVOC		hochmolekulare VOC mit einem Siedepunkt T _b > 220 °C
I		Retentionsindex (Kovats Retentionszeit-Index)
IPA		Institut für Produktionstechnik und Automatisierung
KW		Kohlenwasserstoffe

L	(in m ⁻¹)	Beladungsfaktor (Materialfläche zu Raumvolumen)
LOQ		untere Quantifizierungsgrenze (limit of quantification)
LOD		untere Detektionsgrenze (limit of detection)
m	(in kg)	Masse
mmVOC		mittelmolekulare VOC mit einem Siedepunkt 120 °C < T _b < 220 °C
M _{H2O}	(in g/mol)	molare Masse von Wasser: M _{H2O} = 18 g/mol
MS		Massenspektrometer
m/Δm		Massenauflösung eines Massenspektrometers
n	(in h ⁻¹)	Luftwechselrate
n.a.		nicht auswertbar
n.b.		nicht bestimmbar
n.g.		nicht gemessen
nmVOC		niedermolekulare VOC mit einem Siedepunkt T _b < 120 °C
NVR		nichtflüchtige chemische Rückstände (non-volatile chemical residues)
η		Wirkungsgrad
PID		Photoionisationsdetektor
p(h)	(in N/m ²)	hydrostatischer Druck
p	(in N/m ²)	Partialdruck einer gasförmigen Substanz im Gasgemisch
ppm		parts per million; Teil einer Million (10 ⁻⁶)
ppb		parts per billion; Teil einer Milliarde (10 ⁻⁹)
ppt		parts per trillion; Teil einer Billion (10 ⁻¹²)
PFA		Perfluoralkoxy-Polymer
PTFE		Polytetrafluorethylen
RT	(in min)	Retentionszeit

SBS		Sick Building Syndrom
SCC		chemische Oberflächenverunreinigung (surface cleanliness by chemical concentration)
SD		Standardabweichung
SHED-Test		Sealed Housing for Evaporative Determination
SIM		Selected Ion Monitoring (Aufzeichnungsverfahren beim MS)
SVOC		schwerflüchtige organische Verbindungen
t	(in s)	Zeit
T	(in °C)	Temperatur
T_G	(in °C)	Glasübergangstemperatur
T_{max}	(in °C)	maximale Temperatur für kurzzeitigen Einsatz eines Materials
T_{set}	(in °C)	maximale Temperatur für dauerhaften Einsatz eines Materials
T_b	(in °C)	Siedepunkt
TAV		turbulenzarme Verdrängungsströmung
TD		Thermodesorption
TDS		Thermodesorptionssystem
TD-GC/MS		Thermodesorptions-Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektroskopie
Tenax		Polymer des 2,6-Diphenyl-p-phenylenoxids
TSVOC		Summe aller schwerflüchtigen organischen Verbindungen
TVOC	(in g/m ³)	Konzentration der Summe aller flüchtigen organischen Verbindungen in der Umgebungsluft
v	(in m/s)	Strömungsgeschwindigkeit
V	(in m ³)	Gasvolumen
V_b	(in m ³)	Durchbruchvolumen eines Adsorbers

V_{m0}	(in m^3/mol)	molares Volumen eines idealen Gases bei Normtemperatur: $V_{m0} = 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$
VDA		Verband der deutschen Automobilindustrie
VOC		flüchtige organische Verbindungen
WVOC		leicht flüchtige organische Verbindungen

1 Einleitung

1.1 Problemstellung

Die Kontrolle, Reduktion und Vermeidung von Kontaminationen spielen in vielen industriellen Bereichen eine entscheidende Rolle für die letztendliche Qualität des Produktes (Gommel 2006). Je nach Anforderungen können in Abhängigkeit zur Größe und Konzentration partikuläre Festkörper, Flüssigkeiten und Gase zu produkt- und prozessschädigenden Kontaminationen werden. Ein Partikel mit einem Durchmesser über 100 µm kann bei einem Hochdruck-Diesel-Einspritzsystem zum Totalausfall führen (Rochowicz 2010). In der pharmazeutischen Sterilproduktion kann ein einzelnes Bakterium ein parenterales Medikament für den empfangenden Patienten lebensbedrohlich kontaminieren (Keller 2012). In den Lebenswissenschaften und der Nahrungsmittelindustrie sind hygienegerecht gestaltete Fertigungsumgebungen Voraussetzung im Bestreben nach geringen kontaminationsbedingten Ausschüssen zur Einhaltung der Reinheit und gegebenenfalls Sterilität der prozessierten Produkte (Rochowicz et al. 2012). Die höchsten Anforderungen hinsichtlich der Kontrolle, Vermeidung und Reduktion von Kontaminationen definiert die Halbleiterindustrie. Das Herzstück eines aktuellen Flash-Chips speichert mehrere Gigabyte an Daten auf einer Fläche weniger Quadratmillimeter. Das wurde durch Strukturbreiten auf den Speicherchips von unter 30 nm zwischen zwei leitenden Zonen möglich. Würde während der Produktion beispielsweise ein Partikel in der Größenordnung der letztendlichen Strukturbreite oder größer das Substrat kontaminieren, kann die Leistungsfähigkeit des zu produzierenden Speicherchips deutlich beeinträchtigt werden (Kitajima und Shiramizu 1997).

In der Halbleiter- und Elektronikindustrie können neben Partikeln als Kontaminationsquelle Nummer eins selbst Spuren von Gasen zum einen toxisch, zum anderen material- und prozessschädigend sein (Peng et al. 2003). Die Dimensionen der aktuell produzierten Nanostrukturen auf den Siliziumoberflächen von Wafern liegen im molekularen Bereich einzelner gasförmiger Verbindungen (Nutsch et al. 2009). Eine der wichtigsten aktuell diskutierten Substanzgruppe als prozesskontaminierende Gase bei Halbleiter-Produktionsprozessen sind flüchtige organische Verbindungen (Den et al. 2006). Zahlreiche Untersuchungen belegen, dass Ausgasungen aus Materialien meist die hauptsächliche VOC-Quelle für flüchtige organische Verbindungen (VOC) darstellen (De Bortoli et al. 1999; Yu und Kim 2010). Insbesondere reaktive VOC-Verbindungen besitzen ein großes Gefährdungspotential für den Prozess und das Produkt (Buegler et al. 2001).

Verschiedene Schadenszenarien sind auf flüchtige organische Verbindungen zurückzuführen. Die Standzeit von Lithographiemasken in der Halbleiterfertigung kann durch Deposition von VOC drastisch gesenkt werden (Johnstone et al. 2003). Aufgrund ihres Gefährdungspotentials werden Siloxane, Phthalate, Amine, Ammonium, Säuren, Organophosphate und Dotierstoffe als kritisch eingestuft (Shiramizu 2010). Kondensierte organische Siliziumverbindungen, Organophosphate und Dotierstoffe führen zu Defekten in der Dotierung von Wafern. Spuren von basisch reagierenden Aminen und Ammonium führen zur irreversiblen Vergiftung des Fotolacks bei Lithographieprozessen (MacDonald et al. 1993). Siloxane und Phthalate ändern das Benetzungsverhalten der Waferoberfläche während Ätzschritten (Kitajima und Shiramizu 1997). Durch eine erhöhte VOC-Kontamination sinkt der Ertrag an funktionierenden integrierten Schaltkreisen deutlich (IEST-RP-CC031.2 2008-01).

Zur Beurteilung des Gefährdungspotentials von VOC müssen besonders bauseitig großflächige Emissionsquellen (Böden, Wände, Decken) und stark ausgasende Materialien (Kleb- und Dichtstoffe) betrachtet werden (Yu und Crump 1998). Die in Reinräumen eingesetzten Schwebstofffilter besitzen zwar eine immense Oberfläche, zeigten aber in Untersuchungen nur eine geringe oberflächenspezifische VOC-Emissionsrate, welche mit vorheriger thermischer Konditionierung sogar unter die vorherrschende Hintergrundbelastung an VOC reduziert werden konnte (Zuo et al. 2010). In Reinräume temporär eingebrachte Materialien, beispielsweise Kunststoff-Transportboxen, können direkt zur Belastung mit gasförmigen Verbindungen beitragen (Sugimoto 1999). Zur Reduzierung der Oberflächenkontamination von Wafern durch VOC können spezielle hermetisch verschlossene und aus ausgasungsarmen Materialien hergestellte Transportboxen verwendet werden (Sheng-Bai 2002). Gasen jedoch die verwendeten Kunststoff-Materialien der Transportboxen beispielsweise Weichmacher aus, können diese auf den zu schützenden Wafern kondensieren und wiederum zu einer starken organischen Kontamination der Waferoberfläche führen (Saga 1996).

Spezielle Produktionsumgebungen für kontaminationskritische Prozesse in Bezug auf luftgetragene chemische Kontaminationen benötigen eine saubere Umgebungsluft mit einer kontrolliert geringen Konzentration an VOC. Zur Reduktion einer unerwünschten VOC-Belastung können sehr kostenintensive Techniken, wie Adsorptions-Filtration, thermische oder katalytische Luftbehandlung beitragen (Kennens und Veiga 2010). Präventiv können Werkstoffe mit bekannter geringer VOC-Emission verwendet werden (Keller und Gommel 2012b). Dazu muss das Emissionsverhalten von Werkstoffen vergleichend bestimmt und klassifiziert werden. Eine aufwändige Methode zur Bestimmung von VOC-Materialemissionen aus Materialien mit einer anschließenden ja/nein-Eignungsmatrix dient beispielsweise als Zulassungsvoraussetzung bestimmter Bauprodukte für Innenraumanwendungen durch das Deutsche Institut für Bautechnik (AgBB-Schema 2012). Neben dem deutschen AgBB-Schema wurden international weitere Klassifizierungsverfahren mit einem entsprechenden VOC-Siegel für die getesteten Produkte etabliert (Maroni und Lundgren 1998).

Grundlage aller existierenden Verfahren ist eine Prüfung der VOC-Materialemission mit Hilfe von Emissionskammern nach ISO 16000-9 (ISO 16000-9 2006-06). Die Emissionskammern sollen dabei eine modellhafte Innenraumumgebung mit einer festgelegten Zu- und Abluftrate und einem bestimmten Anteil der zu prüfenden Materialoberfläche zum Kammervolumen (Beladungsfaktor) simulieren. Als Endergebnis wird ein TVOC-Wert in Form einer Konzentration angegeben, welche sich nach Einbringen des Materials in einen standardisierten Referenzraum ergeben würde. Emissionskammerprüfungen sind zum einen sehr kosten- und zeitintensiv und dadurch als einfache und schnelle Screening-Methode für reinraumtaugliche Materialien ungeeignet. Zum anderen endet die Methode mit der Ermittlung eines modellbasierten TVOC-Werts und gibt keinerlei Hinweise, wie das Ergebnis zur Planung von Räumen mit definierter Luftqualität interpretiert werden muss. Zahlreiche methodische Parameter haben einen direkten Einfluss auf das Messergebnis. In der Methodenbeschreibung der ISO 16000-9 fehlt jedoch eine normative Festlegung aller relevanten Stellgrößen. Verschiedene Kammervolumen tragen beispielsweise zu einer Variation der Ergebnisse bis zu 60 % bei (De Bortoli et al. 1999). Unterschiedliche Luftwechselraten bei Emissionskammermessungen führen zwangsläufig zu unterschiedlichen Ergebnissen (Maroni et al. 1991; Knudsen et al. 1999). Darüber hinaus mangelt es bei allen existierenden Methoden an einer eindeutig beschriebenen und harmonisierten ganzheitlichen Vorgehensweise beginnend bei der Probenvorbereitung über die Probenahme, Analytik und Klassifizierung bis hin zur Planung und Verifikation von Räumen mit definierter VOC-Innenluftqualität.

Einen der grundlegenden Unterschiede zwischen normalen Innenraumumgebungen und Reinräumen findet man in der Frischluftwechselrate. Für normale Innenräume (Wohn- und Büroräume) wird eine standardisierte Frischluftwechselrate von $n = 0,5 \text{ h}^{-1}$ angenommen (AgBB 2012). Die Umluftwechselrate für laminare Reinräume liegt zwischen 200 und 800 h^{-1} (Chu 2006). Dies ergibt bei einem aktuell gebräuchlichen Wert des Frischluftanteils von beispielsweise 2% eine Frischluftwechselrate von $n = 12 \text{ h}^{-1}$. Die Frischluftwechselrate laminarer Reinräume ist somit im Vergleich zu normalen Innenraumumgebungen über zwanzigfach höher. Änderungen in der Frischluftwechselrate führen unweigerlich zu Änderungen der VOC-Emissionsraten aus Materialien (De Bortoli 1991). Existierende Methodenbeschreibungen zu Bewertung des VOC-Emissionsverhaltens von Materialien für normale Innenraumumgebungen können demnach für eine belastbare Bewertung von Reinraummaterialien nicht herangezogen werden.

Dies zeigt die Notwendigkeit für eine belastbare einfache Methode zur Messung und Klassifizierung gasförmiger Emissionen aus Materialien speziell für den Reinraumbau, welche sich neben der VOC-Emission zusätzlich auf die produkt- und prozesskritischen flüchtigen Substanzgruppen Amine, Phthalate, Organophosphate und Siloxane bezieht.

Mehrere Autoren berichten von einer kostengünstigen sehr kleinen Emissionskammer mit einer sehr hohen Luftwechselrate, welche alle notwendigen Bedingungen für eine schnelle Screening-Methode für Reinraummaterialien erfüllt. Deren Anwendung führt zu vergleichbaren Ergebnissen wie bei Messungen mit großvolumigen Emissionskammern nach ISO 16000-9 oder einer speziellen FLEC-Zelle (Field and Laboratory Emission Cell) (Schripp et al. 2007; Lor et al. 2010). Erstmals normativ wird die Verwendung einer sogenannten Mikrokammer für Emissionsmessungen in der amerikanischen Richtlinie ASTM D5116-10 beschrieben, welche jedoch nicht allen formulierten Anforderungen der Halbleiterindustrie gerecht wird (ASTM D 5116-10). Die Menge an emittierten VOC ist abhängig von der Probenoberfläche, der Probenahmezeit, dem Alter der Probe und der Materialtemperatur während der Probenahme (ISO 16000-9 2006-06). Diese grundlegenden Parameter wurden jedoch nicht in der Richtlinie ASTM D5116-10 normativ festgelegt. Alle diese Faktoren gilt es jedoch zwingend zu standardisieren, um direkt vergleichbare VOC-Emissionswerte bei Materialuntersuchungen mit ein und derselben Methode zu bekommen.

Vergleichbare VOC-Emissionswerte für alle relevanten Reinraum-Materialien sind Voraussetzung für eine planbare organisch-chemische Luftqualität eines Reinraums. Simulationsmodelle zur Berechnung einer VOC-Konzentration in Räumen errechnen dabei aufgrund bekannter Material-Emissionswerte und Raumparameter eine zu erwartende Innenraum-Luftqualität. Jedoch sind alle bislang vorliegenden Simulationsmodelle sehr kompliziert aufgebaut und nur numerisch lösbar. Sie eignen sich daher wenig für eine schnelle und einfache Abschätzung einer zu erwartenden Reinraumklasse (Tongbao 2002).

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wird eine ganzheitliche Methode zur Klassifizierung gasförmiger Emissionen reinraumtauglicher Materialien entwickelt. Diese beinhaltet ein Simulationsmodell, mit dem die spätere VOC-Belastung eines Reinraums schon während der Planungsphase durch eine geeignete Materialauswahl abgeschätzt werden kann. Diese hier vorgestellte Methode wurde der Fachwelt zuerst deutschsprachig im Jahre 2010 präsentiert (Keller 2010). Die englischsprachige Publikation erfolgte 2011 (Keller 2011d). Parallel dazu wurde eine VDI-Richtlinie zum Thema reinraumtaugliche Werkstoffe erarbeitet, wobei der Teilaspekt Ausgasung von Materialien federführend vom Autor dieser Dissertation erarbeitet wurde (VDI 2083 Blatt 17 2013-06).

1.2 Zielstellung und Vorgehensweise

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung einer ganzheitlichen Methode zur Klassifizierung gasförmiger Emissionen reinraumtauglicher Materialien. Die Klassifizierung soll in einer einfachen Kennzahl wiedergegeben werden, welche einen direkten Vergleich der einzelnen Materialien untereinander ermöglicht. Die bislang praktizierte subjektive empirische Materialauswahl soll durch diese objektive Klassifizierungszahl ersetzt werden. Der ganzheitliche Methodenansatz umfasst ein standardisiertes Vorgehen angefangen bei der Präparation der zu untersuchenden Materialien über deren Vorkonditionierung, Probenahme und Analytik bis hin zur Klassifizierung und Interpretation der Ergebnisse. Ein weiteres Ziel der Arbeit ist das Aufstellen eines geeigneten Simulationsmodells zur Abschätzung der späteren Belastung einer kontrollierten Produktionsumgebung durch gasförmige Verunreinigungen. Dieses speziell für turbulenzarme Reinraumumgebungen ausgelegte Rechenmodell soll die gezielte Planung einer VOC-kontrollierten Produktionsumgebung mit geeigneter Auswahl an Materialien ermöglichen. Zur Verifikation des Simulationsmodells wird eine experimentelle Bestätigung durchgeführt. Die gesamte Vorgehensweise soll schon während der experimentellen Durchführung der vorliegenden Arbeit zeitnah national und international standardisiert werden. Dazu soll jeweils ein neues Blatt der nationalen Richtlinien-Reihe VDI 2083 - Reinraumtechnik und der internationalen Richtlinienreihe ISO 14644 – Cleanroom Technology erarbeitet werden.

Für die Entwicklung der Methode wird die in Abbildung 1-1 skizzierte Vorgehensweise gewählt.

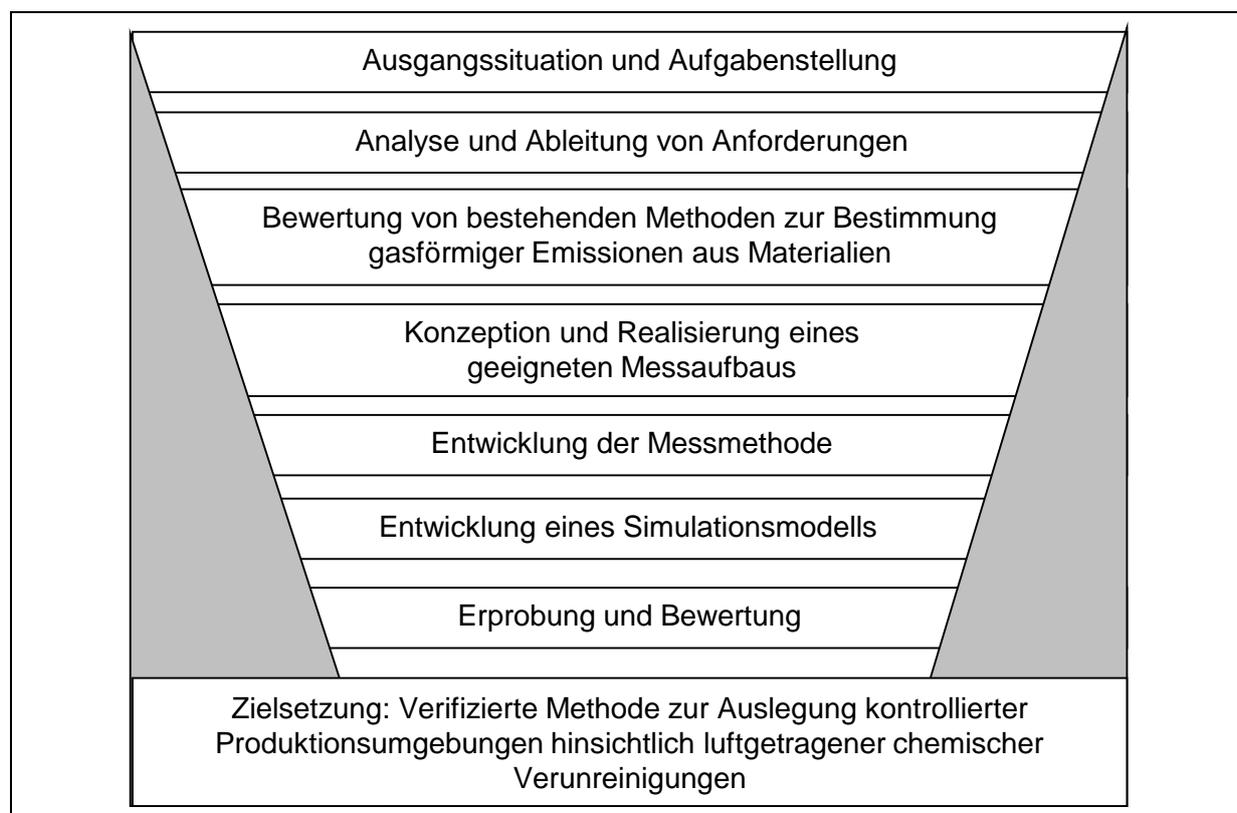


Abbildung 1-1 Schritte zur Entwicklung einer Methode zur Klassifizierung gasförmiger Emissionen reinraumtauglicher Materialien

Zuerst wird die Ausgangssituation im Bereich der kontaminationskritischen Produktion von Halbleiterbauteilen erfasst und die Aufgabenstellung beschrieben. Basierend auf diesen Erkenntnissen wird die Ist-Situation analysiert und daraus Anforderungen an die neu zu entwickelnde Methode zur Klassifizierung gasförmiger Emissionen reinraumtauglicher Materialien abgeleitet. Auf Basis dieser Anforderungen werden im Kapitel „Stand der Technik“ vorhandene Methoden und Messverfahren diskutiert, inwiefern bestehende Teilaspekte als Entwicklungsgrundlage für die neu zu entwickelnde Methode dienen können. Aufbauend auf dem Ergebnis dieser Bewertung wird ein geeigneter Messaufbau konzipiert, eine standardisierte Messmethode festgelegt und ein geeignetes Simulationsmodell aufgestellt. Die Messmethode und das Simulationsmodell werden abschließend im Experiment hinsichtlich der Erfüllung der eingangs abgeleiteten Anforderungen und der industriellen Anwendbarkeit untersucht und bewertet.

2 Ausgangssituation und Aufgabenstellung

Beim Reinraumbau wurde jahrzehntelang ausschließlich die zu erreichende Luftreinheit hinsichtlich Partikeln und Keimen definiert. Dies zeigt sich auch in der Entstehungsgeschichte der ISO 14644-Reihe. Teil 1 beschäftigt sich mit der Klassifizierung der partikulären Luftreinheit und wurde im Jahre 1999 publiziert (ISO 14644-1 1999-05). Diese Richtlinie basiert auf dem nationalen Standard FED-STD 209 (FED-STD-209 1963-12), welcher in seiner letzten Version im Jahre 2001 zurückgezogen wurde. Seit der Publikation des ersten Standards zur Klassifizierung der partikulären Luftreinheit dauerte es 43 Jahre, bis im Jahre 2006 erstmals die chemische Luftreinheit in ISO 14644- 8 definiert wurde und in festgelegte Klassen eingeordnet werden konnte. Seitdem müssen reine Produktionsumgebungen ständig sinkende Grenzwerte für eine Belastung mit luftgetragenen chemischen Kontaminationen (ACC) einhalten (ITRS 2011). Dazu bedarf es einer gezielten Auswahl von Bau- und Konstruktionsmaterialien mit bekannt niedrigen Emissionsraten an ACC (Keller 2013).

Neben den zu erfüllenden Grenzwerten einer ACC-Belastung gewinnt aktuell ein weiterer wichtiger Faktor beim Betrieb von reinen Produktionsumgebungen an Bedeutung: energetische Einsparmaßnahmen. Die Frischluftaufbereitung und Klimatechnik benötigt einen Großteil der gesamten für den Reinraumbetrieb notwendigen Energie. Anteilige Werte von bis zu 38 % am Gesamtenergiebedarf einer Halbleiterfertigung inklusiv Bürogebäuden wurden berichtet (Hu und Chuah 2003). Somit ist die Reduktion des Frischluftanteils eine der primären Stellschrauben bei energetischen Einsparmaßnahmen. Eine Reduktion des Frischluftanteils führt bei identischen ACC-Emissionen aller sich im Reinraum befindlichen Materialien unweigerlich zu einer Verschlechterung der Luftqualität im Reinraum. Werden aufgrund monetärer und gesellschaftlicher Notwendigkeit energetische Einsparmaßnahmen angedacht, muss zur Aufrechterhaltung einer bestimmten ACC-Luftqualität das ACC-Emissionspotential aller sich im Raum befindlichen Materialien reduziert werden. Der Planer einer Reinraumumgebung mit einer definierten geringen Belastung an luftgetragenen chemischen Kontaminationen muss sich demnach schon bei der Auswahl der geeigneten Werkstoffe über deren Ausgasungsverhalten in Kenntnis setzen.

Eine weitere immense Reduktion der notwendigen Primärenergie zur Schaffung kontrollierter Produktionsumgebungen kann zukünftig durch eine dynamische Lüftungsregelung erreicht werden. Dabei werden reinheitsrelevante Parameter online bestimmt (beispielsweise Partikelkontamination, Druckdifferenzen und ACC-Konzentrationen). Diese Werte werden folgend zur dynamischen Regelung des notwendigen Um- und Frischluftanteils zur Einhaltung der festgelegten Grenzwerte verwendet (Sharp 2013). Sharp zeigte in vorangehenden Untersuchungen, dass während 99 % der Betriebszeit eine deutliche Reduktion der Frischluftwechselrate nicht zum Überschreiten von partikulären und gasförmigen Kontaminationsgrenzwerten führt (Sharp 2010).

2.1 Begriffe und Definitionen

2.1.1 Reinheit – Verunreinigungen – chemische Kontamination

Die Reinheit eines Stoffes bezeichnet den Stoffmengenanteil eines erwünschten Stoffes zum gesamten Stoffgemisch. Unerwünschte Stoffe verunreinigen das Stoffgemisch und werden als Verunreinigungen oder Kontaminationen bezeichnet. Kontaminationen führen zu unerwünschten Effekten auf einem Produkt, einem Prozess, einem Ausrüstungsgegenstand, Personen oder der Umwelt. Befinden sich auf einem Silizium-Wafer während der Belichtung Partikel, kann das zu fehlerhaften Leiterbahnen auf dem Wafer und somit zum Totalausfall des produzierten Mikrochips führen.

Die Quantifizierung einer Verunreinigung geschieht durch Beschreiben des Anteils der unerwünschten Substanzen am gesamten Stoffgemisch. Der Ausdruck „Anteil Verunreinigung pro Gesamtanteile“ kann als Konzentrationsangabe, in Prozent (Anteil pro Hundert Teile), ppm (parts per million; Teil einer Million) ppb (parts per billion; Teil einer Milliarde) und äquivalent formulierten Beschreibungen erfolgen. Wichtig ist die exakte Beschreibung des Bezugs, ob es sich um ein Volumenanteil, ein Massenanteil oder ein Stoffmengenanteil handelt. Deshalb wird bei der Beschreibung einer gasförmigen Verunreinigung eines Gasgemischs der Index „V“ in der Angabe ppm(V) verwendet (BIPM 2006).

Eine chemische Kontamination ist definiert als eine nicht teilchenförmige Kontamination (ISO 14644-8 2013-02). Es können Stoffgemische, Oberflächen und Gase durch eine chemische Kontamination verunreinigt werden. Mögliche toxische Eigenschaften oder geruchliche Aspekte werden dabei nicht betrachtet.

2.1.2 Luftgetragene chemische Kontamination – ACC

Eine luftgetragene chemische Kontamination ist ein Gas oder ein Gasgemisch, bei dem das Referenzgas mit einer gasförmigen chemischen Kontamination verunreinigt ist. Abgrenzend dazu sind Aerosole feste oder flüssige Teilchen in einem Gas – Nebel ist somit per Definition ein Aerosol und kein Gasgemisch von Wasserdampf in Luft. Die chemische Reinheit von Gasen wird nach ISO 14644-8 als „airborne cleanliness by chemical concentration“ bezeichnet und mit ACC abgekürzt. Diese luftgetragenen chemischen Kontaminationen können unter anderem in folgende Substanzklassen unterteilt werden: Säuren, Basen, Biotoxine, kondensierbare Kontaminationen, korrosive Substanzen, Dotierstoffe und flüchtige organische Verbindungen (JACA 2003).

2.2 Klassifizierung von Reinheiten

Verschiedene Richtlinien und Normen beschäftigen sich mit einer Klassifizierung von Luft- und Oberflächenreinheiten. Die partikuläre und mikrobiologische Reinheit einer pharmazeutischen Produktionsumgebung wird beispielsweise in EU-GMP Annex 1 klassifiziert (Europäische Kommission 2009). Reinheitsanforderungen an Operationssäle beschreibt und klassifiziert DIN 1946-4 (DIN 1946-4 2008). Eine weitere Klassifizierung von partikulären und nichtflüchtigen chemischen Rückständen (NVR; non-volatile chemical residues) findet man im Standard IEST-STD-CC1246D (IEST-STD-CC1246D). Die umfassendste Klassifizierung von verschiedenen Reinheiten für Reinnräume und zugehörige Reinnraumbereiche wird in der ISO 14644-Reihe vorgenommen.

Die Einteilung in die verschiedenen Kontaminationsarten geschieht dabei durch folgenden Deskriptor:

ISO-XCY:

- **X** steht dabei für die Art der kontaminierten Matrix:
 - **S** für Oberfläche (Surface)
 - **A** für luftgetragen (Airborne)
- **C** steht dabei für Kontamination (Contamination) und ist ein unveränderlicher Deskriptor.
- **Y** steht dabei für die Art der Kontamination:
 - **P** für partikulär (Particle)
 - **C** für chemisch (Chemical)

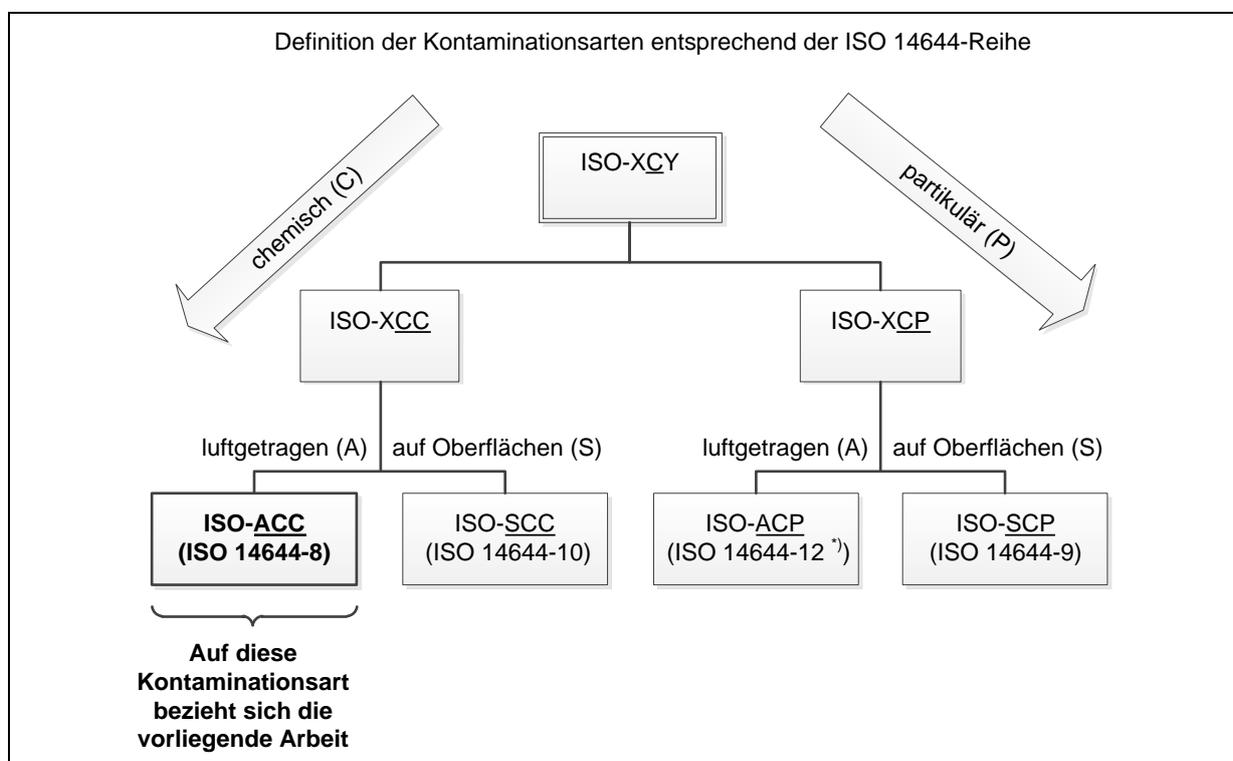


Abbildung 2-1 Definition der Kontaminationsarten entsprechend der ISO 14644-Reihe.
 *) ISO 14644-1 klassifiziert ebenfalls die partikuläre Luftreinheit, beinhaltet jedoch aktuell noch nicht den Deskriptor ACP. Die partikuläre Luftreinheit wird weiterhin als ISO-Klasse angegeben. ISO 14644-12 hingegen klassifiziert die nanopartikuläre Luftreinheit als ISO-ACP-Klasse. Eine zukünftige Harmonisierung ist wünschenswert und wird angestrebt.

Folgende zur Klassifizierung von Reinheiten relevante Teilblätter beinhaltet die Reihe ISO 14644-8: Die Klassifizierung der Reinheit betreffend luftgetragener chemischer Kontaminationen wird in Teil 8 vorgenommen (ISO 14644-8 2013-02). Chemische Kontaminationen auf Oberflächen sind

in Teil 10 definiert (ISO 14644-10 2013-06). Teil 12 klassifiziert die nanopartikuläre Luftreinheit als ISO-ACP-Klasse (ISO 14644-12 2013-04). Teil 1 klassifiziert ebenfalls die partikuläre Luftreinheit, beinhaltet jedoch aktuell noch nicht den Deskriptor ACP (ISO 14644-1 1999-05). Die partikuläre Luftreinheit wird hier weiterhin als ISO-Klasse angegeben. Selbst in der aktuellen Überarbeitung, welche als ISO/DIS verfügbar ist, ist ein Deskriptor ISO-ACP nicht vorgesehen (ISO/DIS 14644-1 2010-12). Teil 12 stellt jedoch eine Übernahme des Deskriptors ISO-ACP in die ISO 14644-1 in Aussicht. Dies verdeutlicht die Historie der Reinheitsklassifizierung: Zuerst stand ausschließlich die partikuläre Reinheit im Fokus reiner Produktionsumgebungen. Aufgrund der stetig wachsenden Anforderungen hinsichtlich Produktreinheit kommt die chemische Reinheit jedoch immer mehr in den Fokus aktueller Reinheitsforschung (Gall und Bauer 2008).

2.3 ISO-Klassifizierung der chemischen Luftreinheit

Jede Klassifizierung einer chemischen Luftqualität beinhaltet eine Konzentrationsangabe einer Kontaminantengruppe. Diese Konzentrationsangabe, angefangen im einstelligen Nanogrammbe-
reich pro Kubikmeter Luft bei hochreinen Anwendungen bis zu millionenfach höheren Konzentra-
tionen in Wohnräumen aufgrund unzureichender Lüftung und dem Vorhandensein stark emittie-
render Materialien, gilt es, sinnvoll in Klassen einzuordnen (Schleibinger et al. 2001). Als Grundla-
ge zur Quantifizierung einer Kontamination dient dazu eine Konzentrationsangabe. Eine nicht
wertende Klassifizierung einer Konzentrationsangabe kann durch eine einfache Einordnung auf-
grund definierter Klassengrenzen erfolgen. Diese Klassengrenzen können entweder durch die
tatsächliche Konzentrationsangabe oder durch eine daraus abgeleitete einfache Kennzahl defi-
niert werden. Wünschenswert ist analog zu ISO 14644-1 eine stärkere Differenzierung reiner
Umgebungen im Vergleich zu stark kontaminierten Bereichen. Wird eine analytisch bestimmte
ACC-Konzentration logarithmisch dargestellt, erhält man eine einfache Kennzahl, welche auf-
grund der logarithmischen Natur die geforderte stärkere Differenzierung in den niedrigen Kon-
zentrationbereichen ermöglicht. ISO 14644-8 verfährt nach dieser Methode und publizierte fol-
gende Formel zur Ermittlung einer ISO-ACC-Klassifizierungs-Kennzahl N einer Reinraumumge-
bung als Funktion der Konzentration c_x (in g/m^3) einer bestimmten chemischen Kontamination x
(ISO 14644-8 2013-02).

$$N = \log_{10}(c_x) \quad \text{Formel 2-1}$$

Basierend auf Formel 2-1 ergeben sich folgende in Tabelle 2-1 wiedergegebenen ISO-ACC-
Klassifizierungs-Kennzahlen:

ISO-ACC-Klasse	0	-1	-2	-3	-4	-5	-6	-7	-8	-9	-10	-11	-12
Konzentration (in g/m^3)	10^0	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-11}	10^{-12}

Tabelle 2-1: ISO-ACC-Klassen nach ISO 14644-8

Die Klassifizierung wird als **ISO-ACC-Klasse N (x)** angegeben. Der Deskriptor x bezeichnet dabei
eine chemische Substanz oder eine Gruppe von chemischen Substanzen. Gemäß ISO 14644-8 ist
die Angabe einer ISO-ACC-Klasse N (x) mit einer Nachkommastelle für den Bereich von 0 bis -12

zulässig. Für die einzelnen chemischen Verbindungsklassen kann folgende Gruppierung vorgenommen werden. In Klammern ist der jeweilige für den Platzhalter x zu verwendende Deskriptor angegeben:

- Säure (ac),
- Base (ba),
- Biotoxin (bt),
- kondensierbare Kontaminante (cd),
- ätzende Kontaminante (cr),
- Dotierung (dp),
- organische Kontaminante, Gesamtwert (or),
- Oxidationsmittel (ox).

Gemäß ISO 14644-8 können nach eindeutig erfolgter Definition eigene Einzelsubstanzen oder Substanzgruppierungen definiert werden. In der hier vorliegenden Arbeit wird für die Substanzgruppe der flüchtigen organischen Verbindungen der Deskriptor $x = \text{VOC}$ verwendet.

2.4 Quantifizierung chemischer Emissionen aus Materialien

Eine quantifizierende Bewertung der ACC-Emissionseigenschaften von Materialien geschieht über Emissionsraten. Diese können in Bezug auf die Masse, des Volumens oder der Oberfläche des Materials spezifiziert werden. Materialemissionen werden durch die Diffusionsrate migrierender Substanzen durch die Materialmatrix an die Materialoberfläche limitiert. Die Emissionsrate quantifiziert den Stoffaustausch von der Materialoberfläche an die umgebende Atmosphäre. Einflüsse auf die Diffusionsrate haben neben dem vorherrschenden Konzentrationsgradienten dabei die Materialporosität, chemisch-physikalische Wechselwirkungen zwischen dem Material und der migrierenden Verbindung, Dampfdruck und Größe der Verbindung sowie Temperatur und Druck. Die Stoffaustauschrate an die umgebende Atmosphäre wird unter anderem durch die klimatischen Bedingungen, durch Konvektion, Evaporation, Absorption, Desorption und weiteren Faktoren beeinflusst (Haghighat und Zhang 1999). Der Stoffaustausch am Grenzflächenübergang Material/Atmosphäre wird durch eine oberflächenspezifische Emissionsrate beschrieben (Haghighat und Huang 2003). Es hat sich bei der Bewertung von Materialemissionen die internationale Bezeichnung SER_a für die oberflächenspezifische Emissionsrate durchgesetzt (Shripp et al. 2007). Mehrere in Kapitel 4.1 detailliert beschriebenen Normen und Richtlinien beschreiben mit unterschiedlichsten Methoden und Parametern die experimentelle Bestimmung der SER_a -Werte von Materialien. Die mit unterschiedlichen Methoden ermittelten SER_a -Werte sind jedoch aufgrund mangelnder ganzheitlicher Standardisierung nicht direkt miteinander vergleichbar. Es wurde bislang kein geeignetes ganzheitliches Verfahren mit einer durchgängig festgelegten Methodenbeschreibung ausgehend von der Probenpräparation über die Quantifizierung bis zur Auslegung und Auswahl von Materialien beschrieben, welches im Ergebnis zu Produktionsumgebungen mit einer definierten chemischen Luftqualität führt.

2.5 Grundsätzliche Methodik zur Bestimmung von Materialemissionen

Zur Bestimmung gasförmiger Emissionen aus Materialien werden diese grundsätzlich in einem Testraum eine bestimmte Zeit einer Testatmosphäre exponiert. Die Testatmosphäre wird dabei aufgrund der Materialemission mit den emittierten Verbindungen angereichert. Um diese gasförmigen chemischen Verbindungen einer späteren Analytik zugänglich zu machen, werden diese meist in geeigneter Form gesammelt (Stufe 1: Probenahme). Eine Sammlung der Testatmosphäre kann beispielweise durch Kanister oder Kunststoff-Beutel geschehen. Es können aber auch entsprechende Sammelvorrichtungen wie Adsorbermaterialien oder flüssige Medien in Gaswaschflaschen verwendet werden. Zur anschließenden von der Probenahme meist örtlich und zeitlich getrennten qualitativ-quantitativen Analytik der gesammelten gasförmigen Materialemissionen werden je nach Emissionsart flüssigbasierte Analysemethoden wie Ionenchromatographie (IC) oder gasbasierte Analysemethoden wie die Thermodesorption gekoppelt mit Gaschromatographie und Massenspektroskopie (TD-GC/MS) verwendet (Stufe 2: Analytik). Die Atmosphäre des Testraums kann durch geeignete analytische online-Nachweisverfahren auch direkt analysiert werden.

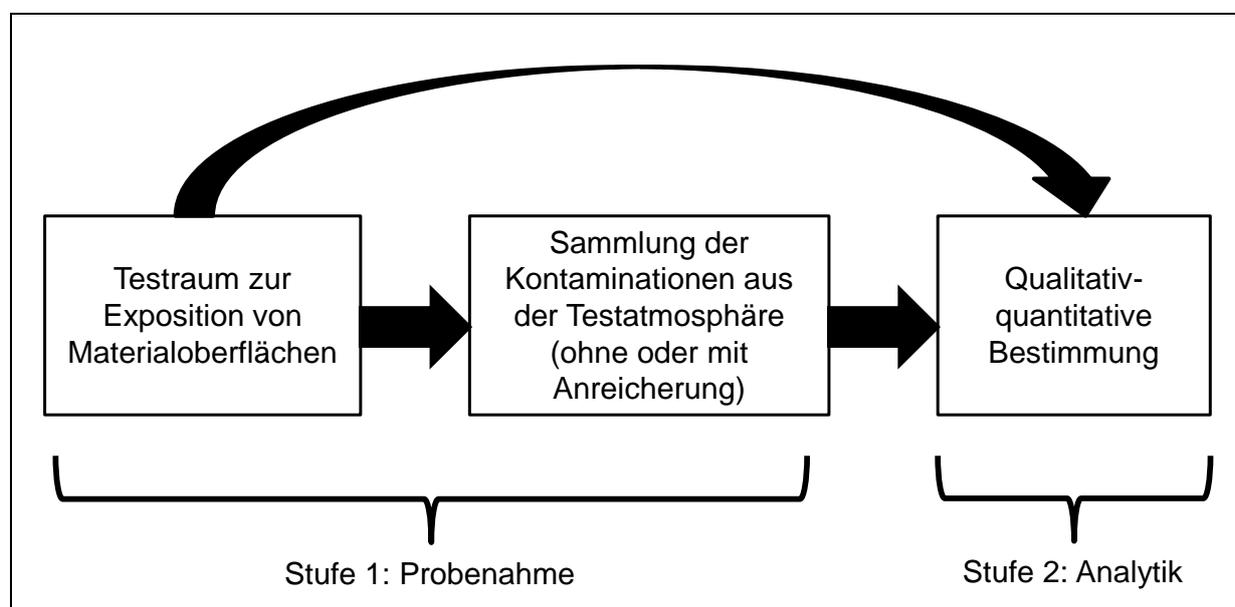


Abbildung 2-2 Grundsätzliche Methodik zur Bestimmung von Materialemissionen

2.6 Materialauswahl und Grenzwerte

Es gibt bislang kein Kriterium für eine gezielte Materialauswahl für den Bau eines Reinraums mit geringer molekularer Belastung. Verschiedene Firmen erarbeiteten interne Dokumente, auf denen geeignete und zu vermeidende Materialien für den Bau und Betrieb einer kontaminationskritischen Produktionsumgebung in einer ja/nein-Entscheidungsmatrix gelistet wurden (Gommel 2006). Einige Firmen definierten für besonders kritische Substanzgruppen interne Grenzwerte für die Reinraumluft.

Folgende in Tabelle 2-2 gelisteten Grenzwerte stammen zum einen aus mehreren vertraulichen Quellen der Halbleiter-Zulieferindustrie. Zum anderen publizierte die Semiconductor Industry Association eine Liste kritischer Chemikalien, welche entweder mit konkreten Grenzwerten belegt (IRTS 2011) oder in die drei Kategorien „komplett unerwünscht“, „hohes Gefährdungspotential“ und „mittleres Gefährdungspotential“ eingeteilt wurden (ITRS 2005).

ACC-Kontaminantengruppe	Grenzwerte eines Halbleiter-Zulieferers	ITRS: Grenzwerte und Gefährdungspotential
mmVOC und hmVOC	50 µg/m ³	< 1-26 ppb(V) ¹⁾ ausgewählte Verbindungen komplett unerwünscht
Silizium-Organoverbindungen (Siloxane)	5 µg/m ³	< 10 ppt(V) ²⁾
Fluorierte Verbindungen	5 µg/m ³	komplett unerwünscht
Weichmacher (Phthalate)	1 µg/m ³	mittleres Gefährdungspotential
Organophosphate	10 ppt(V)	< 10 ppt(V) ²⁾
Amine	1 ppb(V)	< 0,2-20 ppb(V) ¹⁾
1) In Abhängigkeit des Prozesses 2) gelistet als kondensierbare organische Verbindungen		

Tabelle 2-2: ACC-Grenzwerte für Reinräume der Halbleiterindustrie

Aufgrund fehlender Messwerte und entsprechender Auslegungswerkzeuge wurde das Ausgasungsverhalten von Materialien bislang für eine gezielte Materialauswahl im Reinraumbau nicht berücksichtigt. Es wurden vielmehr die gelisteten ACC-Kontaminantengruppen aus Tabelle 2-2 als Ausschlusskriterium genommen, dass diese Substanzen rein qualitativ in einem Material nicht vorhanden sein dürfen. Somit waren meist folgende Forderungen zu vernehmen:

- keine silikonhaltigen Materialien
- kein PVC aufgrund des Weichmacheranteils
- keine Flammschutzmittel, welche Organophosphate enthalten
- keine Schmiermittel basierend auf fluorierten Verbindungen
- keine Materialien, welche Amine in deren Rezeptur beinhalten

Die nach Applikation tatsächlich exponierte ausgasende Materialoberfläche wurde dabei nicht betrachtet. Materialien mit bekannt sehr geringen Anteilen kritischer Substanzen wurden trotz deren teils hervorragenden anwendungsspezifischen Eigenschaften einen prinzipiellen Ausschluss unterzogen, anstatt diese mit Hilfe einer Bewertung des Ausgasungsverhaltens und einer Grenzwertbetrachtung einer objektiven Eignungsprüfung zu unterziehen.

2.7 Zusammenfassung und Aufgabenstellung

Aufgrund der permanent kleiner werdenden Strukturbreiten in der Halbleiterfertigung ist neben der partikulären Verunreinigung ein immer stärker werdender Fokus auf chemische Verunreinigungen zu erkennen. Die ein Substrat umgebende verunreinigte gasförmige Atmosphäre konnte als eine der Hauptquellen chemischer Kontaminationen des Substrats festgestellt werden.

Der Reinheitsgrad einer gasförmigen Atmosphäre hinsichtlich VOC-Verunreinigungen hängt ursächlich von chemischen Ausgasungen aus Materialien, Ausrüstungsgegenständen und der initialen VOC-Luftreinheit der Umgebung ab. Werden stark VOC-emittierende Materialien für den Bau und Betrieb einer reinen Produktionsumgebung eingesetzt, bedingen diese bei identischen Betriebsparametern eine schlechtere chemische Luftreinheitsklasse als der Einsatz von Materialien mit einer sehr geringen VOC-Emission. Somit ist die Kenntnis des Ausgasungsverhaltens von Materialien für die Planung und den Bau VOC-reduzierter Produktionsumgebungen zwingend notwendig. Eine einfache klassifizierende Kennzahl kann dabei das Ausgasungsverhalten von Materialien in Summe vergleichend beschreiben. Diese Kennzahl soll dabei eine ausreichend feingliedrige und nichtwertende Einteilung des VOC-Emissionsverhaltens von Materialien ermöglichen. Dazu fehlt es bislang an einer geeigneten standardisierten Methode mit einem einfachen Klassifizierungssystem. Aufgrund des für sensitive Produktionsprozesse aufgezeigten hohen Gefährdungspotentials von flüchtigen organischen Verbindungen, Aminen, Organophosphaten, Phthalaten und Siloxanen müssen diese VOC-Kontaminantengruppen gezielt bewertet werden können. Somit ergibt sich folgende Aufgabenstellung:

Aufgabenstellung:

Ziel dieser Arbeit ist die Erstellung einer **ganzheitlichen Methode zur Klassifizierung gasförmiger Emissionen** reinraumtauglicher Materialien. Die Methode soll die für reine Produktionsumgebungen (insbesondere Halbleiter- und Elektronikfertigungen und die optische Industrie) als kritisch betrachtenden ACC-Kontaminationsgruppen VOC, Amine, Organophosphate, Phthalate und Siloxane erfassen können.

Zusätzlich soll dem Planer und Erbauer reinheitsgerechter Produktionsumgebungen ein **einfaches Auslegungsmodell** hinsichtlich der später während dem Betrieb zu erwartenden VOC-Belastung der Raumluft zur Hand gegeben werden. Die zu erarbeitende Methode und das Auslegungsmodell soll durch entsprechende Messreihen **verifiziert** werden.

3 Analyse und Ableitung der Anforderungen

3.1 Analyse

3.1.1 Materialauswahl für Reineräume mit geringer ACC-Belastung

Die Auslegung einer Reineraumumgebung mit geringer ACC-Belastung geschieht bislang nur über eine empirische Materialauswahl. Die Vorhersage einer bestimmten Reineraumklasse hinsichtlich luftgetragener chemischer Verunreinigungen ist aufgrund fehlender Kenntnisse des Emissionsverhaltens von Materialien nicht möglich.

Immer mehr Lastenhefte verlangen jedoch eine bestimmte molekulare Reineraumklasse. In der Planungsphase dominieren bislang viele überzogene Forderungen („Wir wollen einen Reineraum mit ISO-ACC Klasse -9!“), Falschaussagen („Ja, das bauen wir euch!“) und Unsicherheiten („Was muss ich nun für Materialien nehmen?“) und bestimmen immer noch die Diskussion beim Bau von ACC-kontrollierten Produktionsumgebungen.

Alle vorhandenen Methoden zur Bestimmung von Materialemissionen enden mit dem Messergebnis. Wie dieses Ergebnis jedoch für eine Reineräumplanung anzuwenden ist, welche Luftqualitäten basierend auf der Materialauswahl zu erwarten sind und ob die einzelnen Messergebnisse der Materialien untereinander vergleichbar sind, bleibt offen.

Für kritische Verbindungen und Verbindungsklassen existieren diverse Ausschlusslisten, welche entweder firmenintern oder von Interessensverbänden definiert werden (ITRS 2005). Die Materialauswahl erfolgt somit meist auf Grundlage dessen Rezeptur und nicht aufgrund dessen Emissionsverhaltens. Durch die Kenntnis der oberflächenspezifischen Emissionsraten kritischer Verbindungen aus Materialien kann die aktuell vorherrschende empirische ja/nein-Materialauswahl durch eine objektive modellunterstützte Materialauswahl aufgrund quantitativer Emissionswerte ersetzt werden.

Folgende Materialien tragen aufgrund der Größe ihrer exponierten Oberfläche und aufgrund ihrer hohen oberflächenspezifischen Emissionsrate wesentlich zur chemischen Kontamination der Reineräumluft bei:

Materialien mit einem großen Flächenanteil und messbarer VOC-Emission:

- Bodenbeschichtungen
- Wandbeschichtungen
- Doppelbodensysteme
- Maschineneinhausungen, falls beschichtet oder versiegelt
- Kunststoffe in Formteilen, Konstruktionswerkstoffen und Maschinen
- Filtermedien
- Kunststoff-Kanalwandungen der Klimatechnik
- Lamellenvorhänge
- Farben und Lacke

Materialien mit möglicher starker VOC-Emission:

- Klebstoffe und andere Adhäsivsysteme
- Dichtungswerkstoffe
- Schmierstoffe
- Elastomere
- Kabel und Leitungen
- Kunststoffformteile
- Verpackungsmaterialien

3.1.2 Industriebedarf

Neben der Partikelkontamination wurde die prozessschädigende Wirkung gasförmiger Verbindungen für kontaminationskritische Fertigungsprozesse zuerst von der Halbleiterindustrie erkannt (Saga 1996). Nicht nur das eigentliche Produkt, sondern auch Fertigungsmaschinen können durch Deposition gasförmiger organischer Verbindungen geschädigt werden (Johnstone et al. 2003). Die Ausgasung von Materialien wird dabei als Hauptquelle organischer Kontaminationen auf Wafern gesehen (Buegler et al. 2001; Peng et al. 2003). Die industrielle Relevanz der Materialausgasung als Kontaminationsquelle belegte eine im Jahre 2003 durchgeführte Marktanalyse zum Thema „Reinraumtaugliche Werkstoffe“. Es ergab sich folgende Priorisierung der zu kontrollierenden Kontaminationsarten, siehe Abbildung 3-1 (Gommel 2005):

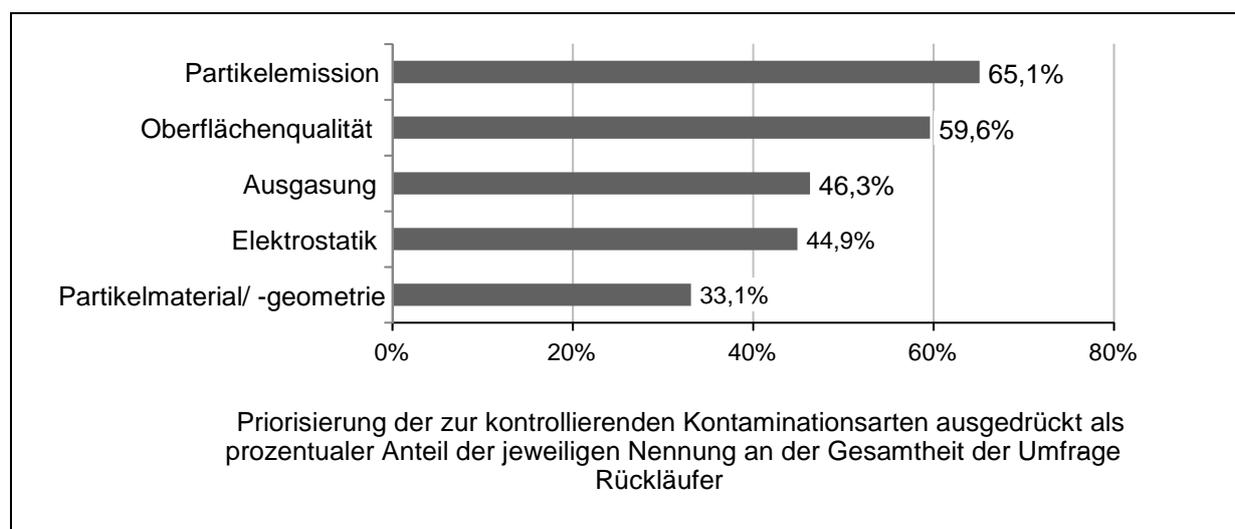


Abbildung 3-1 Ergebnisse der Marktanalyse des IPA zum Thema „Reinraumtaugliche Werkstoffe“ (Gommel 2005).

Für die Parameter „Partikelemission“ und „Oberflächenqualität“ wurde von Gommel eine geeignete Testmethode entwickelt und etabliert (Gommel 2006). Die daraus abgeleitete standardisierte Vorgehensweise bildete die Basis der Gründung des Industrieverbunds „CSM – Cleanroom suitable materials“ im Jahre 2005 (Westkämper et al. 2007). Im Rahmen von CSM wurde unter anderem von Infineon das Ausgasungsverhalten von Materialien vermehrt als prozesskritisch für die Halbleiterproduktion definiert (Hocke 2006). Darauf basierend formulierten mehrere Firmen den Bedarf der Zulieferindustrie für eine standardisierte und vergleichbare Ausgasungsuntersuchung an

Materialien gefolgt von einer unabhängigen Materialzertifizierung (Düsing 2007; Schottler 2007). Eine erste grundlegende Methodenskizze wurde der Industrie vorgestellt (Keller 2007). Dies bildete die Ausgangsbasis der im Rahmen dieser Arbeit detailliert vorgestellten Methode zur Klassifizierung gasförmiger Emissionen reinraumtauglicher Materialien (Keller 2011b).

3.1.3 Kritische organische ACC-Gruppen und deren Gefährdungspotentiale

Die Mehrheit der molekularen Emissionen aus Baumaterialien sind organischen Ursprungs (Järnström et al. 2008). Eine Priorisierung der zu betrachtenden ACC-Gruppe auf chemische Verbindungen organischen Ursprungs ist daher sinnvoll. Die wichtigsten als kritisch eingestufte organische ACC-Gruppen VOC, Amine, Organophosphate, Phthalate und Siloxane (siehe Tabelle 2-2) werden folgend näher betrachtet und auf deren Gefährdungspotential eingegangen:

VOC:

Die englische Abkürzung VOC (volatile organic compounds) bezeichnet die Gruppe der sogenannten flüchtigen organischen Verbindungen. VOC umschreibt dabei gas- und dampfförmige Stoffe organischen Ursprungs in der Luft. Dazu gehören zum Beispiel Alkane, Alkohole, Aldehyde und organische Säuren. Als Alkane werden Moleküle bezeichnet, welche ausschließlich aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzt sind. Alkane werden demnach auch als Kohlenwasserstoffe bezeichnet. Das einfachste Alkan ist Methan (CH_4). Viele Lösemittel, Flüssigbrennstoffe und synthetisch hergestellte Stoffe gehören zur Gruppe der VOC, aber auch zahlreiche organische Verbindungen, die in biologischen Prozessen gebildet werden. Viele hundert verschiedene Einzelverbindungen können in der Luft gemeinsam auftreten. Zur analytischen Eingrenzung der VOC-Stoffgruppe gibt es mehrere Definitionen. Folgende Normen nennen die gebräuchlichsten Eingrenzungen:

- Richtlinie 1999/13/EG: Eine flüchtige organische Verbindung (VOC) ist eine organische Verbindung, die bei 293,15 K einen Dampfdruck von 0,01 kPa oder mehr hat oder unter den jeweiligen Verwendungsbedingungen eine entsprechende Flüchtigkeit aufweist. Eine organische Verbindung ist eine Verbindung, die mindestens Kohlenstoff und eines der Elemente Wasserstoff, Halogene, Sauerstoff, Schwefel, Phosphor, Silizium oder Stickstoff oder mehrere davon enthält, ausgenommen Kohlenstoffoxide sowie anorganische Karbonate und Bikarbonate (Europäische Kommission 1999).
- ISO 16000-6: VOC beinhaltet die Gruppe an organischen Verbindungen mit einem Siedepunkt im Bereich von 50 - 260 °C. Dies ist auch die Definition der Weltgesundheitsorganisation WHO (ISO 16000-6 2004-12). Somit sind gemäß dieser Definition alle n-Alkane von Methan bis Pentan nicht Bestandteil der VOC.
- AgBB-Schema: VOC beinhaltet die Gruppe an flüchtigen organischen Komponenten im gaschromatographischen Retentionsbereich von n-Hexan (C6) bis n-Hexadekan (C16). Der Begriff TVOC (total volatile organic compounds) beinhaltet die aufsummierte Konzentrationen aller VOC im analysierten Gasvolumen (AgBB-Schema 2012).

Den flüchtigen organischen Verbindungen gilt historisch und aktuell das Hauptinteresse bei der Diskussion von Materialemissionen in die umgebende Luft. Einige VOC sind als Giftstoffe oder als krebserregende Substanzen identifiziert worden, wie beispielsweise Benzol oder Toluol. Das sogenannte Sick Building Syndrom (SBS) wird unter anderem auf das Vorhandensein bestimmter

VOC zurückgeführt (Yu und Jeong Tai Kim 2010; Burge 2004). Geringe Frischluftwechselraten von Innenräumen führen zu vermehrtem Auftreten von SBS (Sundell 2011). Diese Problematik muss besonders bei hoch-energieeffizienten Gebäuden und Produktionseinrichtungen berücksichtigt werden, da hierbei ein Teil der energetischen Einsparung durch eine verminderte Frischluftzufuhr erreicht wird. Viele der zu der Gruppe der VOC gehörenden Einzelverbindungen können aufgrund deren Natur zusätzlich anderen ACC-Kontaminationsgruppen, wie sie in ISO 14644-8 exemplarisch aufgelistet sind, zugeordnet werden. Gemäß der ISO-Richtlinie kann beispielweise die humantoxische schwache organische Säure Phenol dabei gleichzeitig der Gruppe der organischen Kontaminationen (or), als auch der Gruppe Biotoxin (bt) und Säuren (ac) zugeordnet werden. Die Bezeichnungen „gasförmige organischen Verbindungen (or)“ gemäß ISO 14644-8 und „VOC“ werden oft fälschlicherweise als Synonyme verwendet. Die Kontaminantengruppe „or“ gemäß ISO 14644-8 enthält zwar die Gesamtheit aller als VOC definierten Verbindungen, aber auch noch viele gasförmige organische Verbindungen außerhalb der Definitionsgrenze der VOC wie beispielsweise Methan, Ethan, Propan, Butan, Pentan oder Formaldehyd.

Kondensierte VOC auf Siliziumwafern für die Solarzellenproduktion können zur Minderung der Leistungsfähigkeit der hergestellten Solarpanels führen (IEST-RP-CC031.2). Kohlenwasserstoffverbindungen, welche auf lithographischen Optiken zur Belichtung von Halbleiterwafern kondensieren, können durch den sich bildenden Niederschlag (fogging) zu Abbildungsfehlern führen (Kim et al. 2008) und Siliziumkarbid bilden (IEST-RP-CC031.2). Prinzipiell können gasförmige Verbindungen zur Bildung von Partikeln auf Wafern führen (Lin et al. 2010). Dieser Effekt wird als sogenannter Time Dependend Haze (TDH) beschrieben. TDH besteht nach heutigem Kenntnisstand aus ionischen oder polaren organischen Verbindungen, unter anderem auch VOC. Die Partikel entstehen durch Adsorption gasförmiger Verbindungen auf der Oberfläche mit einhergehender Kristallisation unter dem Einfluss der Luftfeuchte. Durch Agglomeration dieser kleinsten nanoskaligen Partikel kann es zur Bildung von Sekundärpartikeln im Mikrometerbereich kommen (Münter et al. 2003). Folgende Abbildung zeigt eindrücklich durch TDH entstandene Kristalle auf einem Silizium-Wafer.

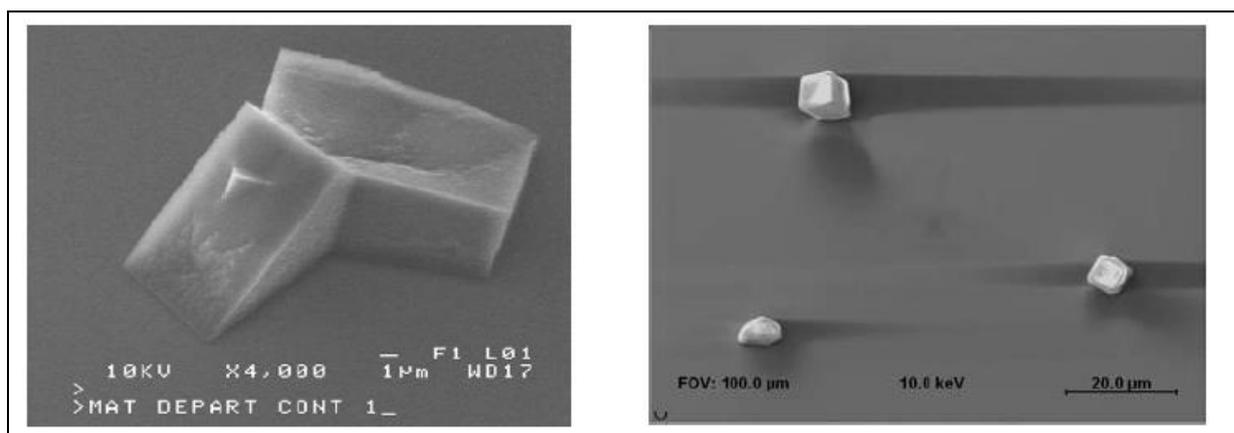
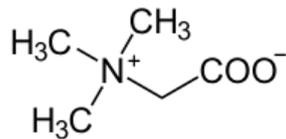


Abbildung 3-2 TDH auf einem Silizium-Wafer (vertrauliche Bildquelle)

Amine:

Bei Aminen sind ein oder mehrere Wasserstoffatome des Ammoniaks (NH₃) durch eine Alkylgruppe (C_nH_{2n+1}) oder eine aromatische Aryl-Gruppe ersetzt. Je nach Anzahl der Ersetzungen spricht man von primären bis quartären Aminen. Folgende Formel zeigt das natürlich vorkommende Betain als quartäres Amin:

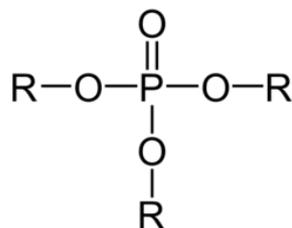


Formel 3-1

Amine können auf Wafern oft nach Waschschritten und Lagerung gefunden werden. Diese Kontamination wird ursächlich mit dem Vorhandensein von luftgetragenen Aminen in Verbindung gebracht (Lu et al. 2004). Basische Verbindungen wie Amine auf der Waferoberfläche vergiften während dem Lithographieprozess den sauren Fotolack und führen somit zu einer inkompletten oder fehlerhaften Belichtung (MacDonald et al. 1993).

Organophosphate:

Organophosphate sind Ester der Phosphorsäure, welche unter Kondensation aus der anorganischen Säure und Alkoholen entstehen. Die wichtigste Biochemikalie ist ein Organophosphat: Desoxyribonukleinsäure (DNA), welche als Gene die Erbinformationen aller Lebewesen codiert. Auch der Energieträger des zellulären Metabolismus, das Adenosintriphosphat (ATP), gehört dieser Substanzgruppe an. Organophosphate können als Mono-, Di- und Triester ausgebildet sein, je nachdem ob der Rest R als Wasserstoff-Atom oder als Aromat oder Aliphat in Erscheinung tritt.

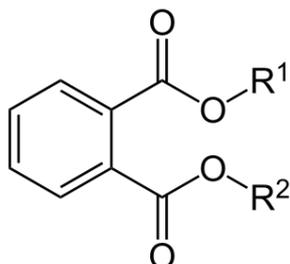


Formel 3-2

Aufgrund ihrer Eigenschaften werden die meist zur Gruppe der schwerflüchtigen organischen Verbindungen (SVOC) gehörenden Organophosphate in großem Umfang als Flammschutzmittel eingesetzt und können aus Ausgasungsprodukten in unterschiedlichen Baumaterialien und Ausrüstungsgegenständen nachgewiesen werden (Wensing et al. 2005). Bei Luft- und Staubprobenahmen verschiedener Innenraumumgebungen wurde während einer Studie bei allen Probenahmepunkten ein Vorhandensein von Organophosphaten detektiert (Bergh 2010). Die Kontaminantengruppe der Organophosphate zeigt bei verschiedenen Versuchen unterschiedliche toxikologische Effekte von einfachen Hautirritationen bis zu neurotoxischen und krebserregenden Eigenschaften (WHO 2000). In Halbleiterfertigungen können während bestimmter Prozesse Kontaminationen der Waferoberfläche durch Organophosphate zu einer unerwünschten zufallsgesteuerten n-Dotierung der Siliziumwafer führen (Lebens 1996; IEST-RP-CC031.2). Deshalb gilt es, die den Wafer umgebende Atmosphäre bei kontaminationskritischen Prozessen komplett frei von Organophosphaten zu halten.

Phthalate:

Phthalate sind Ester der Phthalsäure mit verschiedenen Alkoholen. Viele Phthalate finden ihren Einsatz als Weichmacher in Kunststoffen. Prominente Vertreter sind dabei Diethylhexylphthalat, DEHP) und Diisononylphthalat (DINP). Folgende allgemeine Formel gilt für alle Phthalate, wobei R^1 und R^2 die Summenformel C_nH_{2n+1} aufweisen:



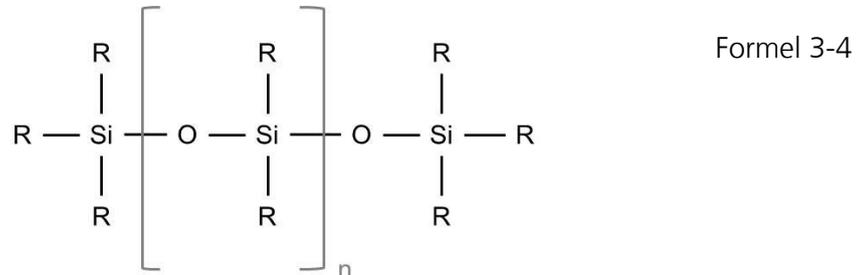
Formel 3-3

Phthalate sind aufgrund deren massenhaften Verwendung als Weichmacher in Kunststoffherzeugnissen und der dadurch verbundenen ubiquitären humanen Exposition bei fast allen Menschen im Urin teils in hohen Konzentrationen nachweisbar (Bekö et al. 2013). Beim Vorhandensein von PVC-Bodenbelägen sind diese aufgrund der Größe ihrer exponierten Oberfläche eine der Hauptquellen für Verunreinigungen der Innenraumluft mit Phthalaten (Carlstedt et al. 2013). Es konnte mehrfach eine Korrelation der in der Innenraumluft gemessenen Phthalat-Konzentration mit der exponierten Fläche PVC-haltiger Materialien nachgewiesen werden (Bornehag et al. 2005; Carlstedt et al. 2013). Einige Phthalate stehen im Verdacht einer hormonellen Wirkung (Umweltbundesamt 2007).

Phthalate können aus Kunststoff-Transportboxen für Siliziumwafer ausgasen und sich auf der Waferoberfläche niederschlagen (Saga 1996; Kang et al. 2005). Dadurch kann sich das Benetzungsverhalten der Waferoberfläche aufgrund der Bildung hydrophober Filme auf der primär hydrophilen Waferoberfläche drastisch verändern (Kitajima und Shiramizu 1997). Dieser Niederschlag kann zu Defekten der integrierten Schaltkreise führen mit der Folge einer eingeschränkten Lebensdauer beispielsweise eines Flash-Speichers oder sogar eines Totalausfalls desselben führen (Hayashi et al. 1999). Phthalate haben einen hohen sogenannten Sticking-Koeffizient S_c . Dieser Koeffizient beschreibt den Anteil der Moleküle, welche beim Auftreffen auf eine Oberfläche auf dieser letztendlich haften bleibt zur Gesamtheit aller auf der Oberfläche auftreffenden Moleküle. Er ist direkt abhängig von der Temperatur, den Oberflächeneigenschaften und den Moleküleigenschaften. Für die Weichmacher Dibutylphthalat beträgt beispielsweise der Sticking-Koeffizient $S_c = 1,7 \times 10^{-4}$ und für Dioctylphthalat $S_c = 2,0 \times 10^{-5}$. Der Sticking-Koeffizient des Antioxidationsmittels Butylhydroxytoluol (BHT) beträgt hingegen nur $S_c = 6,5 \times 10^{-7}$. Somit adsorbieren luftgetragene Weichmacher beim Kontakt mit einer Oberfläche im Vergleich zu anderen Molekülen mit vergleichbarer Molekülmasse mit einer viel höheren Wahrscheinlichkeit auf der Oberfläche (Buegler et al. 2001). Neben einem Ausgasen können Weichmacher bei Materialkontakt auch in ein anderes Material migrieren und dieses damit kontaminieren (ISO 177 1999-10).

Siloxane:

Siloxane sind organische Silizium-Esterverbindungen mit folgender allgemeiner Formel (Smith 1960):



Die Enden -R können dabei Wasserstoffatome oder Alkylgruppen (-CH₃) sein. Silikone sind polymere Organosiloxane, bei denen -R kein Wasserstoffatom ist (Nič et al. 2009). Die Länge des Polymerstrangs definiert dabei deren rheologische Eigenschaften, das heißt ob es ein zähflüssiges Silikonöl oder eine dauerelastische Silikondichtungsmasse ist. Die meisten Silikone sind durch Polykondensation aushärtende Systeme, welche folgender Grundrezeptur entsprechen (Seidel 2007):

Bestandteil	Massenanteil (in Prozent)	
	Hochfestes Silikon	Hochelastisches Silikon
Silikonpolymer	70-85	40-60
Weichmacher	0-5	0-20
Pyrogene Kieselsäure	6-12	0
Calciumcarbonat	0	40-60
Vernetzer	3-8	3-8
Adhäsionsverbesserer	0-1	0-1
Katalysator (optional)	< 1,5	< 1,5

Tabelle 3-1: Grundbestandteile von Silikonen

Silikone bilden einen extrem hydrophoben Film und zeigen eine starke Migration auf technischen Oberflächen. 5 bis 20 % der Siloxan-Monomere gehen keine Reaktion während dem initiierten Vernetzungsprozess ein und verbleiben in der entstandenen Polymermatrix als nicht fixierte Monomere erhalten. Dem gegenüber sind aber nur 0-1 % der Siloxan-Monomere bei Raumtemperatur und Normaldruck flüchtig (Andersson und Hjertberg 2003). Siloxane haben wie Phthalate ebenfalls einen hohen Sticking-Koeffizient S_c , beispielsweise das Siloxan D10 mit einem $S_c = 9,5 \cdot 10^{-5}$ (Buegler et al. 2001).

Siloxan-Verunreinigungen auf Oberflächen können zu einer stark herabgesetzten Benetzungsfähigkeit mit Klebstoffen, Kunststoffen, Lacken und anderen Flüssigkeiten führen. Lötprozesse können bei entsprechend starker Siloxan-Kontamination nicht mehr zufriedenstellend ausgeführt werden. Beim Eingießen mikroelektronischer Chips in eine Polymermatrix sind deshalb Siloxan-

Kontaminationen absolut zu vermeiden (Scandurra et al. 2001). Befinden sich Siloxane auf elektrisch schaltenden Kontakten, bildet sich unter Einfluss des während dem Schaltvorgang entstehenden Lichtbogens nichtleitendes Siliziumoxid. Der elektrische Kontakt wird dabei in Abhängigkeit der Siloxankonzentration und der Anzahl der Schaltzyklen mit einer entsprechend dicken isolierenden Schicht überzogen, was zum Ansteigen des elektrischen Widerstands bis zum Totalausfall führen kann. Dieser Effekt wurde bei der Untersuchung von frühzeitigen Totalausfällen von Relais eindrücklich demonstriert (Takahashi 2005). Luftgetragene Siloxane können während dem Dotieren von Wafern zu einer fehlerhaften zufallsgesteuerten Dotierung führen. Dieser Defekt kann zu Funktionseinschränkungen bis zum Totalausfall des später produzierten Chips führen. Siloxane auf Oberflächen neigen zur Migration (Andersson et al. 2003).

3.1.4 Einflussgrößen für ACC-Materialemissionen

Alter des Materials:

VOC-Emissionen aus Materialien nehmen im zeitlichen Verlauf deren Exposition in einer kontrollierten Umgebung (Reinraum, Prüfkammer, Wohnräume) exponentiell und asymptotisch ab. Dies konnte während einer großangelegten Messserie zur Ermittlung und Bewertung von VOC-Emissionen aus zahlreichen unterschiedlichen Materialien bestätigt werden (Horn et al. 2007). Höhermolekulare flüchtige organische Verbindungen (hmVOC, beispielsweise integrale Materialbestandteile wie Siloxane) klingen aufgrund ihres sehr niedrigen Dampfdrucks dabei viel langsamer ab als leicht flüchtige niedermolekulare Verbindungen (nmVOC, beispielsweise Lösemittel wie Butanol). Weichmacher, Organophosphor-Flammschutzmittel und höhermolekulare Silikone, allesamt zur Gruppe der hmVOC oder SVOC zählend, können über Jahre hinweg ausgasen (ISO 14644-8 2013-02). Insbesondere SVOC-Emissionen aus Materialien zeigen dabei kein zeitliches Abklingen, sodass eine gleichbleibende Quellstärke angenommen werden kann (Wilke et al. 2004). Die über Jahre gleichbleibende oberflächenspezifische Emissionsrate SER_a einiger hmVOC und SVOC hängt dabei ursächlich mit dem Gesamtvolumen des ausgasenden Materials, der anteiligen Masse der ausgasenden schwerflüchtigen Verbindungen an der Gesamtmasse des Materials und der wegen ihrer Molekülgröße niedrigen Diffusionsgeschwindigkeit der SVOC in der Materialmatrix zusammen.

Aufgrund des exponentiellen Abklingens der VOC-Materialemissionen nach Applikation sind vergleichende Messungen nur in engen definierten Zeitfenstern möglich. Dies gilt insbesondere für Reaktivsysteme, welche bei Applikation gewollt eine chemische Reaktion durchlaufen, wie beispielsweise Boden- und Wandbeschichtungen und Dichtstoffe auf Epoxid- Silikon- oder Polyurethanbasis. Bei einer Angabe „Messung drei Tage nach Applikation“ ist die Variation der Ergebnisse aufgrund des damit zulässigen Zeitfensters des tatsächlichen Probenahmezeitpunkts von 2,6 zu 3,4 Tagen für ein industrienahes robustes Verfahren generell zu hoch. Erst bei Messungen nach mindestens 25 Tagen Exposition sinkt die TVOC-Variation aufgrund eines Unterschieds des Probenahmezeitpunkts von ± 2 Tagen meist auf unter $0,01 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Horn et al. 2007).

Materialgeometrie:

Unterschiede in der Materialgeometrie (Oberfläche, Filmdicke, Volumen) führen zu unterschiedlichen Emissionswerten (Keller et al. 2012a). Die Filmdicke hat ebenfalls einen direkten Einfluss auf die oberflächenspezifische Emissionsrate eines Materials (Clausen 1993; ASTM D 7143; Shun-Cheng Lee et al. 2003).

Kreuz- und Querkontaminationen:

Bei der gleichzeitigen Exposition von unterschiedlichen Materialien kann es aufgrund von Adsorption und Desorption von VOC zu einer Kreuz- und Querkontamination kommen (Keller 2011e). Manche Materialien können als VOC-Senke wirken und ausgasende VOC des nebenan gelagerten Materials aufnehmen, was als Querkontamination die Ergebnisse einzelner Materialemissionen verfälscht (ASTM D 5116 2010). Die in der Umgebungsluft enthaltene VOCs können während der Exposition von bestimmten Materialien aufgenommen und zeitverzögert wieder abgegeben werden (Won et al. 2001).

3.1.5 Außenluftqualität und chemische Luftreinheit im Reinraum

Ohne aufwändige VOC-Filtrationstechniken entspricht die maximal erreichbare Reinraumklasse die der vorherrschenden Außenluftqualität. Die VOC-Konzentrationen der Außenluft unterscheiden sich je nach Standort. Zur Eingrenzung der zu erwartenden Luftqualität werden folgende Fälle betrachtet: Emissionsmesskammer, Antarktis, Kleinstädte auf 700 und 1000 m Seehöhe, Großstadt, Meeresküste und Betankungsvorgang eines Flugzeugs mit Kohlenwasserstoffen. Als unterer Extremfall können Emissionsmesskammern betrachtet werden. Eine thermisch gereinigte Mikrokammer erreicht mindestens ISO-ACC-Klasse -7,4 (VOC). Dies entspricht einer unteren Detektionsgrenze von 10 ppt(V) für Toluol mittels TD-GC/MS. In der Antarktis ergab während einer Messreihe die geringste VOC-Konzentration am Cape Russel eine ISO-ACC-Klasse -4,3 (Ciccioli et al. 1996). Eigene VOC-Messungen ermittelten an der niederländischen Nordseeküste eine ISO-ACC-Klasse von -5,1 und am Campus des Fraunhofer IPA -4,0, siehe Kapitel 6.9.2. In der Gebirgsstadt Missoula (Montana, Vereinigte Staaten) beträgt auf etwa 1000 m Seehöhe die geringste ISO-ACC-Klasse im Frühling ebenfalls -5,1 (Ward et al. 2005). In München wurde 1999 eine ISO-ACC-Klasse -3,7 bestimmt (Rappenglück und Fabian 1999). VOC-Luftmessungen in Garmisch-Partenkirchen im Sommer 2004 ergaben eine ISO-ACC-Klasse -4,2. In der Nähe von Flugzeug-Betankungen wurde am Züricher Flughafen eine ISO-ACC-Klasse -2,1 als oberer Extremwert bestimmt (Schürmann et al. 2007). Folgende Abbildung 3-3 veranschaulicht die zu erwartende Bandbreite von VOC-Außenluftqualitäten:

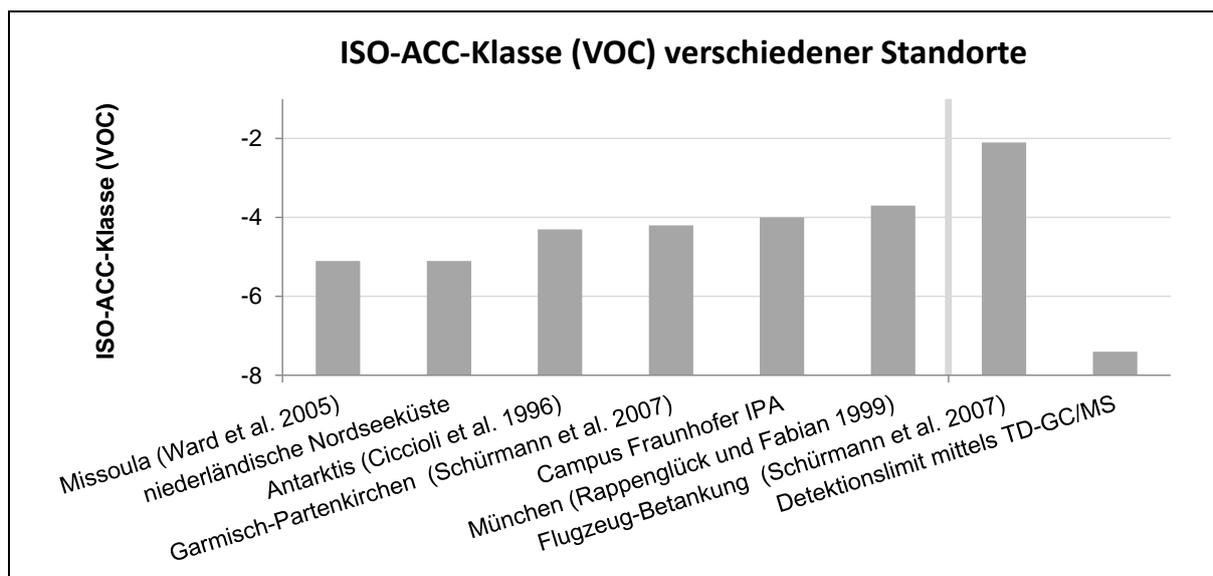


Abbildung 3-3 ISO-ACC-Klasse (VOC) verschiedener Standorte und Detektionslimit mittels TD-GC/MS

Bei guter Standortwahl kann eine ISO-ACC-Klasse (VOC) von -4,0 (ländliche Gebiete im Inland) bis -5,0 (Küste und Gebirge) vorgefunden werden. Moderne VOC-Filtrationstechniken erreichen eine weitere Reduktion von durchschnittlich einer Klassenstufe. Somit kann eine normale Raumumgebung an der Küste mit entsprechender Filtrationstechnik maximal eine ISO-ACC-Klasse -6 (VOC) erreichen. Für höhere Anforderungen bedarf es hermetisch abgeschlossener Kammern, welche mit Reinstgasen gespült werden.

3.2 Ableitung von Anforderungen

Aufgrund der aktuell vorherrschenden Planungsunsicherheit basierend auf reiner empirischer Kenntnis und mangelnder vergleichbarer Materialkennzahlen bedarf es somit dringend einer **ganzheitlichen Methode zur Auslegung von Reinräumen mit definierter organischer Luftreinheit**. Die zu entwickelnde Methode soll in einer umfassenden Betrachtung alle notwendigen Teilschritte beinhalten. Die einzelnen Teilschritte gliedern sich in Probenpräparation, Probenlagerung, Probenahme, Analytik, Klassifizierung, Ausweisung kritischer Substanzen, ein Simulationsmodell zur Anwendung der Klassifizierungsergebnisse und einer Verifikation. Jeder der aufgelisteten Teilschritte hat einen direkten Einfluss auf die tatsächliche Luftqualität einer realen Produktionsumgebung und bedarf deswegen einer standardisierten Festlegung mit ausreichender Detailtiefe. Damit unterscheidet sie sich grundlegend von den bestehenden Methoden für Emissionsmessungen, welche sich meist auf die Probenahme und Analytik beschränken. Folgend wird auf die einzelnen Teilschritte näher eingegangen:

3.2.1 Probenvorbereitung und -Lagerung

Die Materialprobe muss in ihrer Beschaffenheit und Applikation den realen Anwendungsfall abbilden. Bei nass zu applizierenden Proben soll die externe Diffusion (Verdunsten des eigentlichen Lösemittels) abgeschlossen sein, sodass nur die interne Diffusion durch die Materialmatrix zur oberflächenspezifischen Emissionsrate beiträgt. Eine **einheitliche Probengeometrie** (Oberfläche, Filmdicke, Volumen) muss festgelegt werden. Bei Beschichtungen muss demnach die Filmdicke der Proben so beschaffen sein wie die im Produktdatenblatt festgelegten Werte. Bei der gleichzeitigen Lagerung von unterschiedlichen Proben müssen zwei Aspekte berücksichtigt und vermieden werden: 1) Kontaminationen aus der Umgebungsluft (Fremdkontamination) und 2) Kontaminationen aus anderen Materialproben (Querkontamination). Bei nicht verhinderter Querkontamination können zwei völlig unterschiedliche Materialien vergleichbare aus den beiden Einzelproben überlagerte Ausgasungsspektren zeigen. Das **Verhindern einer Fremd- und Querkontamination** muss durch eine geeignete Probenlagerung gewährleistet sein.

3.2.2 Probenahmezeitpunkt

Der **standardisierte Probenahmezeitpunkt** für die Emissionsmessungen muss so gewählt und festgesetzt werden, dass die **Emission rezepturbedingter Lösemittel oder Quervernetzer weitestgehend abgeklungen** ist. Die zu erfassenden flüchtigen Materialbestandteile müssen jedoch noch in **messbarer Konzentration** ausgasen. Weiterhin soll der Probenahmezeitpunkt den realen Bedingungen insofern entsprechen, wann eine Produktionsumgebung nach Applikation von neuen Materialien, Beschichtungen und der Installation von Maschinen und Anlagen den Betrieb aufnehmen wird. Die Messergebnisse sollen die zu erwartenden **Materialemissionen zu**

einem realistischen Startzeitpunkt der späteren Anwendung abbilden. Für eine praktikable Planung der Probenahme muss eine ausreichend dimensionierte **Zeitspanne von mindestens ± 2 Tagen** gewährleistet sein, sodass die Probenpräparation vorab nicht mit späteren Wochenenden und Feiertage abgestimmt sein muss.

3.2.3 Material-Emissionsmessungen

Die aus den Emissionsmessungen gewonnenen Daten sollen Rückschlüsse auf das unter späteren realen Einsatzbedingungen tatsächlich zu erwartende Emissionsverhalten des Materials in kontrollierten Produktionsumgebungen ermöglichen. Deshalb müssen die Emissionen aus den Materialproben mit einem möglichst **realitätsnahen Modell** bestimmt werden, bei dem eine prinzipielle Skalierbarkeit gewährleistet ist. Die dazu favorisierten Kammermessungen ermöglichen die Probenahme unter kontrollierten atmosphärischen Bedingungen. Die meisten Reinräume werden gemäß der Empfehlung nach ISO 554 bei 23 ± 2 °C und 50 ± 5 % relativer Feuchte betrieben. (ISO 554 1976-07). Dies sollten auch die Parameter bei den Probenahmen zur Bestimmung von **oberflächenspezifischen Emissionsraten bei Raumtemperatur** sein.

Ziel ist es, belastbare und vergleichbare Klassifizierungsergebnisse zu erlangen. Dies kann nur durch eine robuste und wenig fehleranfällige Methode für Material-Emissionsmessungen erreicht werden. Es gilt, die notwendigen Schritte der Probenhandhabung und Messung klar zu definieren und deren Anzahl zu minimieren. Muss beispielsweise die Emissionskammer nach einer erfolgten Probenahme aufwändig gereinigt werden, steigert dies zum einen die Gefahr von Querkontaminationen und zum anderen verlängert es die notwendige Laborzeit für eine Messung. Somit soll eine **einfache Reinigung der Probenahmeverrichtung** diese Bedingungen erfüllen.

Die Möglichkeit einer **parallelen Vorbereitung und Probenahme** mehrerer Materialien senkt die Kosten einzelner Emissionsmessungen drastisch. Fällt die Rüstzeit für die Probenvorbereitung, Probenahme und Messung aufgrund der parallelen Verwendung mehrerer Messkammern nur einmal an, können diese Kosten auf mehrere Messungen umgelegt werden. Dazu sind mehrere Emissionskammern notwendig, welche parallel belegt werden können. Hierbei soll jedoch die notwendige Investitionssumme und der Platzbedarf gering gehalten werden. Es ist eine einheitliche **standardisierte Probenahmeverrichtung** zu verwenden, um Variationen aufgrund verschiedener Messkammern auszuschließen. Ebenfalls darf **keine Veränderung der emittierten VOC durch die Probenahme** stattfinden.

Weiterhin soll das Material auf das prinzipielle Vorhandensein von kritischen organischen ACC-Gruppen gemäß Kapitel 3.1.3 untersucht werden. Die meisten dieser kritischen organischen Verbindungen sind höhermolekular und zeigen daher eine hohe Siedetemperatur und einen sehr niedrigen Dampfdruck bei Raumtemperatur. Ein Nachweis über deren prinzipielles Vorhandensein mit einer Emissionsmessung bei Raumtemperatur ist daher nicht zielführend. Eine Emissionsmessung bei erhöhter Temperatur forciert hingegen ein Ausgasen dieser kritischen Verbindungen, womit diese analytisch erfasst werden können. Falls die Emissionswerte bei 23 °C und 90 °C korrelieren, könnte auf die Messung bei 23 °C prinzipiell verzichtet werden. **Eine mögliche Korrelation der Emissionsmessungen bei 23 °C und 90 °C soll aufgezeigt werden.**

3.2.4 Qualitativ-quantitative Messwerte

Für eine breite Akzeptanz muss die Analytik für Materialemissionen im Spurenbereich genauso anwendbar sein wie für hochemittierende Materialien. Dazu wird eine ausreichend **hohe Dynamik und Empfindlichkeit** der Analytik benötigt. Oberflächenspezifische Emissionsraten ab $1 \cdot 10^{-6}$ bis $1 \text{ g/m}^2\text{h}$ müssen sicher detektiert werden.

Sie muss für flüssige oder viskose Proben (Schmieröle) genauso geeignet sein wie für feste Proben (Beschichtungen, Lacke, Dichtungsmaterialien,...). Somit ist es wichtig, in der jeweils zu untersuchenden Materialklasse über jede Verbindung eine **qualitative Aussage** über die Verbindungsart und eine **quantitative Aussage** über deren Emissionsverhalten treffen zu können. Für eine Aussage über das **Emissionsverhalten eines Materials unter Normbedingungen bei 23 °C** muss die Prüfung ebenfalls unter diesen Normbedingungen erfolgen.

Einige Substanzgruppen werden aufgrund ihres Gefährdungspotentials als besonders kritisch für entsprechende Produktionsschritte in der Halbleiter- und Elektronikfertigung angesehen. In Kapitel 3.1.3 werden neben **VOC** die einzelnen **kritischen Kontaminantengruppen Amine, Organophosphate, Phthalate und Siloxane** detailliert erläutert. In der Lithographie einer Halbleiterfertigung dürfen in der Prozessluft, welche Kontakt mit dem Fotolack hat, keine Amine vorhanden sein. VOC spielen in einer Wafer-Transportbox eine große Rolle. Organophosphate verändern die Oberflächeneigenschaften der Wafer. Auf Oberflächen kondensierte Siloxane mindern deren Benetzungsverhalten mit Flüssigkeiten. Tabelle 2-2 listet gesammelte Erfahrungswerte, welche von der Industrie teils als Grenzwerte ihrer Produktionsumgebungen verwendet werden. Somit dürfen Materialien, welche in entsprechenden ACC-kontrollierten Produktionsumgebungen eingesetzt werden, idealerweise keine der als kritisch eingestuften Amine, Organophosphate, Phthalate und Siloxane enthalten.

Dazu bedarf es einer zusätzlichen **Grenzfall-Materialuntersuchung**, um möglicherweise vorhandene Spuren dieser kritischen Kontaminantengruppen zu detektieren und auszuweisen. Die Eignung eines Materials soll nicht mehr durch eine Ausschlussliste, sondern durch eine Risikoabschätzung überprüft werden. Dazu bedarf es einer **Aufstellung einer Rangordnung bezüglich dem Ausgasungspotential kritischer Verbindungen** auf Basis quantitativer Messwerte. Die Emissionsrate einer flüchtigen Verbindung aus Materialien hängt generell direkt mit dem Dampfdruck dieser Substanz und somit von der Prüftemperatur des Materials ab. Um eine ausreichende Empfindlichkeit zu erreichen, soll diese Grenzfall-Untersuchung bei **erhöhter Prüftemperatur** erfolgen. Die maximal mögliche Prüftemperatur muss für alle Materialien anwendbar und standardisiert sein. Dazu bedarf es einem Abgleich der maximalen Einsatztemperaturen aller in Reinraum- und Gerätebau eingesetzter Materialklassen zur Festlegung der erhöhten Prüftemperatur.

3.2.5 Belastbare Materialklassifizierung

Das Messergebnis der Emissionsmessung bei Raumtemperatur (23 °C) soll durch eine einfach zu kommunizierende **Kennzahl zur Materialklassifizierung** dargestellt werden. Wird dabei die Kennzahl in Verbindung mit einem entsprechenden Regelwerk genannt, kann dabei zur Vereinfachung auf Einheiten verzichtet werden. Die Kennzahl soll so gewählt werden, dass eine schnelle internationale Akzeptanz erwartet werden kann. Für eine belastbare vergleichende Klassifizierung muss die komplette Methode im notwendigen Detaillierungsgrad standardisiert werden. Mit eingeschlossen werden muss die Probenvorbereitung und -Lagerung, da diese einen beachtlichen Einfluss auf das Endergebnis hat.

3.2.6 Simulationsmodell

Das Vorhandensein folgender Daten macht eine Berechnung einer zu erwartender Raumbelastung durch ein geeignetes Simulationsmodell möglich:

- Lüftungsdaten (Zu- und Abluftrate)
- Reinheit der Zuluft einer kontrollierten Produktionsumgebung
- Kenntnis der Emissions-Kennzahlen aller Materialien, welche maßgeblich durch deren Emission von luftgetragenen chemischen Verbindungen die zu erwartende Luftqualität einer kontrollierten Produktionsumgebung beeinflussen.

Das Simulationsmodell soll **dynamische Verläufe** wiedergeben können, um den Einfluss eines neu eingebrachten Materials in eine bestehende Produktionsumgebung (beispielsweise bei einer Renovierung der Bodenbeschichtung) auf den zeitlichen Verlauf der ACC-Konzentration zu modellieren. Dadurch wird eine Vorhersage über den Zeitpunkt der Wiederaufnahme einer kontaminationskritischen Produktion möglich. Das Simulationsmodell soll darüber hinaus für laminare Reinraumumgebungen **allgemeingültig anwendbar und skalierbar** sein. Die am Standort vorherrschende **Außenluftqualität** muss mit Bestandteil der Simulation sein.

3.2.7 Gezielte Materialauswahl und Realisierung einer Reinraumumgebung

Wird in einem Lastenheft eine bestimmte chemische Luftreinheit einer Reinraumumgebung gefordert, soll diese durch eine zielgerichtete Auswahl an Materialien abbildbar sein. Das Simulationsmodell soll dabei unter Berücksichtigung der Betriebsparameter und der zu erwartenden exponierten Oberfläche des Materials Grenzwerte für bestimmte Materialklassen (Bodensysteme, Wandbeschichtungen, Dichtungswerkstoffe, Gehäusematerialien der Ausrüstungsgegenstände) festlegen können. Diese Grenzwerte sollen als Grundlage für eine gezielte Materialauswahl aus der Gesamtheit der einheitlich klassifizierten Materialien dienen.

3.2.8 Experimentelle Verifikation

Durch Messungen der Luftqualität fertig installierter Reinraumumgebungen, welche auf Grundlage einer definierten chemischen Luftqualität konzipiert wurden, soll die Erfüllung geforderter Luftreinheiten verifiziert werden können.

4 Stand der Technik

4.1 Normen und Richtlinien zur Bestimmung von Materialemissionen

Zahlreiche Normen und Richtlinien beschäftigen sich mit der Bestimmung von Materialemissionen. Teils sind diese sehr allgemein gehalten, teils sehr auf ein bestimmtes Anwendungsgebiet beschränkt. Folgende Auflistung bezieht sich auf Normen, welche seither als Messnormen und Verfahren zur Bestimmung von VOC-Emissionen aus Materialien herangezogen wurden.

Die Richtlinie **ASTM E 595** beschreibt eine Methode, um Ausgasungen aus Materialien unter erniedrigtem Umgebungsdruck von $7,0 \cdot 10^{-3}$ Pascal und bei einer Temperatur der Materialprobe von 125 °C zu quantifizieren (ASTM E 595 1993). Folgende Messergebnisse werden angegeben: Der Massenverlust der Materialprobe als TML-Wert (total mass loss), der CVCM-Wert (collected volatile condensable material) als Massenzuwachs an einer gekühlten Sammelplatte und der WVR-Wert (water vapor regained) nach Exposition der getesteten Materialprobe an eine Atmosphäre von 23 °C und 50 % relativer Feuchte. Diese Messnorm wird vor allem in der Raumfahrtindustrie und für Vakuumapplikationen verwendet. Die ermittelten Messwerte korrelieren nicht mit der oberflächenspezifischen VOC-Emissionsrate des Materials unter Normbedingungen nach ISO 554 und können für eine Klassifizierung von Materialien, welche später unter den definierten Normbedingungen eingesetzt werden, nicht verwendet werden.

Die in **ASTM D 7143** standardisierte Methode beschreibt Emissionsmessungen mit einer Mikro-Emissionszelle (FLEC-Cell; Field and Laboratory Emission Cell) bei 23 °C. Die Vorgehensweise wird angefangen von der Probenpräparation über die Probenahme bis zur Bestimmung der oberflächenspezifischen Emissionsrate SE_{Ra} detailliert geschildert. Das Alter der Probe muss zwar zusammen mit dem SE_{Ra} -Wert angegeben werden, ist jedoch nicht festgelegt. Im Anhang der Richtlinie findet sich ein ausführlicher Vergleich zwischen verschiedenen Emissionskammern (ASTM D 7143 2011).

Die Methode **ASTM D 7706** beschreibt ein Vorgehen um mittels Mikrokammern VOC-Emissionen aus Materialien zu bestimmen. Für die Analyse von VOC-Emissionen wird eine Equilibrierzeit (Zeit nach Einbringen der Probe und Verschluss der Mikrokammer bis zum Beginn der Probenahme) von 20 – 40 min vorgeschlagen. Für die Messtemperatur wird abweichend zu den in ISO 554 empfohlenen Normklimawerten 40 °C empfohlen. Weitere Richtwerte betragen für die Probenahmezeit 10 Minuten bei einem Fluss von 50 mL/min (ASTM D 7706 2011). Diese Parameter sind für eine hochsensitive Messung zu kurz veranschlagt. SE_{Ra} -Werte, welche nicht bei Raumtemperatur ermittelt wurden, ermöglichen keine rechnerische Abschätzung einer zu erwartenden VOC-Raumbelastung.

Die Bestimmung von VOC-Emissionen aus Materialien und Produkten mittels Emissionskammer mit einem Volumen von wenigen Litern bis zu einigen Kubikmetern wird in **ASTM D 5116** beschrieben (ASTM D 5116 2010). Die Probenhistorie (Verpackung, Transport, Alter der Probe) muss angegeben werden. Es sollte ein realitätsnaher Schichtaufbau der Probe stattfinden. Der Effekt einer möglichen Querkontamination bei Probenlagerung wird vermerkt. Die ASTM D 5116 ähnelt sehr stark der ISO 16000-9. Die Richtlinien VDA 276 und ISO/DIS 12219-4 sind sogar direkt mit

der ASTM D 5116 vergleichbar, sodass auf diese Richtlinien folgend nicht näher eingegangen wird (VDA 276 2005-12; ISO/DIS 12219-4 2012-04).

Für die Halbleiterindustrie spielt die Ausgasung aus Behältnissen zur Lagerung der Wafer eine große Rolle. Die Wafer befinden sich teilweise über mehrere Wochen in diesen Kunststoffboxen und können durch VOC-Emissionen aus dem Kunststoffmaterial kontaminiert werden. Zur Bewertung des Ausgasungsverhaltens solcher Lager- und Transportboxen dient **SEMI E108**. Dabei wird ein sauberer Wafer in die Box eingebracht und unter den gewünschten Parametern (Temperatur, Expositionsdauer) darin gelagert. Danach werden mögliche Kontaminationen auf dem Wafer in einer speziellen Kammer oder die Bruchstücke des Wafers in einem Thermodesorptionsrohr thermisch extrahiert und einer TD-GC/MS Analytik zugeführt. Als Ergebnis wird die Oberflächenkontamination des Wafers in Masse/Fläche angegeben (SEMI E108-0307).

Das im Standard **IDEMA M11-99** beschriebene Verfahren beinhaltet eine dynamische Headspace-Analytik von Festplattenmaterialien und -teilen bei 85 °C oder 120 °C über drei Stunden mit anschließender Analytik mittels TD-GC/MS. Die Richtlinie ist eher als praktische Anleitung zu verstehen und bezieht sich aufgrund ihrer Kürze auf die ASTM D5116 für weitere Informationen (IDEMA M11-99 1999).

Die Richtlinie **IEST-RP-CC031.2** nennt direkt ein Verfahren zur Bestimmung von ausgasenden organischen Verbindungen nicht ausschließlich aus Reinraum-Materialien bei vier unterschiedlichen Temperaturen: 50 °C, 75 °C, 100 °C und 150 °C mittels einer statischen Headspace-Methode. Es werden besonders kritische Verbindungsgruppen gelistet, beispielsweise Phthalate, Organophosphate, Siloxane und Amine. Bei Aminen wird auf die mögliche Notwendigkeit einer alternativen analytischen Methode hingewiesen. Die Proben werden in ein Headspace-Röhrchen gegeben und entsprechend den Vorgaben konditioniert (IEST-RP-CC031.2 2008).

Als sehr schnelles und automatisierbares Verfahren zur Materialauswahl speziell für die Automobilindustrie hat sich deren Standard **VDA 278** etabliert. Dabei werden die Materialien in kleinen Stücken direkt in ein Thermodesorptionsröhrchen gegeben und deren VOC-Emissionen bei 90 °C (VOC-Wert) und 120 °C (Fog-Wert) bestimmt. Hintergrund der ausschließlichen Messungen unter thermischer Belastung nach VDA 278 ist dabei die unter sommerlicher Sonneneinstrahlung auf ein Auto in dessen Innenraum entstehende Temperatur und die damit zusammenhängenden Ausgasungen aus Materialien, welche im Fahrzeug-Innenraum verbaut sind (VDA 278 2011-10).

Die aktuellste Richtlinie zur Bestimmung von VOC-Emissionen aus Materialien für die Automobilindustrie **ISO 12219-3** wurde im Juli 2012 veröffentlicht und beschreibt ein Mikrokammerverfahren bei 65 °C. Es können auch alternativ andere Temperaturen verwendet werden. Auf die erforderliche Probenpräparation wird ausführlich eingegangen. Aufgrund der Konzeption als schnelle Screening-Methode ist ein Vorkonditionieren der Probe nicht definiert. In Annex B wird detailliert auf eine Mikrokammer eingegangen. (ISO 12219-3 2012-07).

ISO 16000-9 ist die am meisten verwendete Richtlinie für VOC-Kammermessungen bei Normklimabedingungen. Sie beschreibt die Bestimmung einer oberflächenspezifischen Emissionsrate mittels einer Emissionskammer mit nicht festgelegter Kammergeometrie drei und 28 Tage nach Einbringen der Probe in die Kammer. Die Probe wird dabei während der gesamten Zeit in der Kammer belassen, was zur einer kostspieligen Kammerbelegung von 28 Tagen führt. Es werden keine Angaben zur Probenahmedauer und Spülgasfluss gemacht. Für die Probenpräparation wird

auf ISO 16000-11 verwiesen. Zur Analyse der Adsorberröhrchen wird auf ISO 16000-6 verwiesen (ISO 16000-6 2006-06). Aufgrund fehlender Angaben zur Kammergeometrie (mögliche SVOC-Senken) und zu den einzelnen Probenahmeparametern sowie dem materiellen und zeitlichen Aufwand entspricht diese wichtige Richtlinie nicht den abgeleiteten Anforderungen an eine kostengünstige und schnelle Methode zur Klassifizierung gasförmiger Emissionen reinraumtauglicher Materialien.

Der einzige signifikante Unterschied der **ISO 16000-10** zur ISO 16000-9 besteht in der Verwendung einer sogenannten FLEC (Field and Laboratory Emission Cell) Zelle anstatt einer Emissionskammer. Sonst sind beide Normen fast identisch (ISO 16000-10 2006-02).

ISO 16000-11 beschreibt detailliert den Umgang und die Vorbereitung der Prüfstücke. Zum Transport sollen die zu prüfenden Materialien in Aluminiumfolie eingewickelt und anschließend in einen Polypropylenbeutel verpackt werden. Für flüssige Proben sind geeignete Dosen oder Fläschchen zu verwenden. Bei einer eventuell notwendigen Probenlagerung vor der eigentlichen Messung soll die Verpackung nicht entfernt werden. Ein mögliches kontrolliertes Vorkonditionieren der Probe wird nicht erwähnt. Die Lagerdauer soll aufgrund der sich zeitlich ändernden Emissionseigenschaften minimiert werden. Nach dem Entpacken des Prüflings soll dieser zum Start der Probenahme so schnell wie möglich in die Emissionsmesskammer eingebracht werden. Im Anhang wird detailliert auf die Vorbereitung verschiedener Probenarten, wie Bahnware, harte Produkte flüssige Proben und kombinierte Baumaterialien eingegangen (ISO 16000-11 2006-02).

ISO 16000-25 beschreibt zur Bestimmung von SVOC-Emissionen aus Bauprodukten ein zweistufiges Verfahren. Während der Erste-Schrittprüfung werden die gasförmigen Emissionen bei 23 °C und 50 % relativer Feuchte über meist 24 Stunden auf einem geeigneten Adsorber, beispielsweise Tenax TA gesammelt. Aufgrund der teils starken Adsorption der SVOC an der Kammerwandung ist die Sammlung der SVOC dabei nicht quantitativ. Deswegen wird eine Zweite-Schrittprüfung nach Entfernen des Prüflings bei 200-220 °C über 40 min durchgeführt, um die bei 23 °C an der Kammerwandung adsorbierten SVOC ebenfalls thermisch zu desorbieren und durch Sammlung auf einer Adsorber-Matrix einer Quantifizierung zugänglich zu machen. Zur Ergebnisermittlung werden die jeweils bei 23 °C und 200-220 °C ermittelten Massen an SVOC aufaddiert (ISO 16000-25 2012-01).

4.2 Abgleich der Anforderungen mit bestehenden Normen und Richtlinien

In folgender Tabelle werden die Anforderungen aus Kapitel 3.2.1 bis 3.2.8 mit den Methodenbeschreibungen der in bestehenden Normen und Richtlinien aus Kapitel 4.1 verglichen.

Anforderung	Norm											
	ASTM E 595	ASTM D 7143	ASTM D 7706	ASTM D 5116	SEMI E108	IDEMA M11-99	IEST-RP-CC031.2	VDA 278	ISO 12219-3	ISO 16000-9	ISO 16000-10	ISO 16000-25
Einheitliche Probengeometrie	-	+ ¹⁾	+	-	+	-	0	-	+ ⁵⁾	+ ⁵⁾	+ ¹⁾	+ ⁵⁾
Maßnahmen zum Verhindern einer Fremd- und Querkontamination bei Probenlagerung	-	-	-	0	-	-	-	-	-	+ ⁷⁾	-	-
Standardisierter Probenahmezeitpunkt	-	-	-	-	-	-	0	-	-	+	+	-
Realitätsnahes Modell	-	0 ¹⁾	+	+	-	-	-	-	+	+	0 ¹⁾	+
Standardisierte Probenahmeverrichtung	-	+	+ ²⁾	-	0	+	+	+	+ ²⁾	-	+	+ ²⁾
Einfache Reinigung der Probenahmeverrichtung	-	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+
Parallele Probenahme	-	-	+	-	-	+	+	+	+	-	-	+
Hohe Dynamik/Empfindlichkeit	0	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Qualitativ-quantitative Aussage	-	+	+	+	+	+	+	+	+ ⁴⁾	+ ⁴⁾	+ ⁴⁾	+ ⁴⁾
Emissionsverhalten eines Materials unter Normbedingungen	-	+	+	0	-	-	-	-	-	+	+	+
Ausweisung von VOC	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-
Materialklassifizierungs-Kennzahl	+	+ ³⁾	+ ³⁾	+ ³⁾	-	-	-	+	+ ³⁾	+ ³⁾	+ ³⁾	+ ³⁾
Grenzfall-Materialuntersuchung	+	-	-	-	-	+	+	+	0	-	-	-
Quantifizierte Ausweisung kritischer Kontaminantengruppen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dynamisches Simulationsmodell	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Experimentelle Verifikation	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabelle 4-1: Abgleich der Anforderungen mit bestehenden Normen und Richtlinien

+ erfüllt, 0 bedingt erfüllt, - nicht erfüllt

- ¹⁾ Es wird die FLEC-Zelle verwendet. Die Vergleichbarkeit zu Emissionskammern ist fraglich.
- ²⁾ Es wird eine Mikrokammer verwendet.
- ³⁾ Es wird ein SE_{Ra} -Wert berechnet. Dieser kann prinzipiell gemäß Kapitel 4.9 in eine ISO-ACC_m-Klasse überführt werden.
- ⁴⁾ Es wird auf einen anderen Standard verwiesen, meist auf ISO 16000-6.
- ⁵⁾ Es wird auf ISO 16000-11 verwiesen.
- ⁶⁾ Es wird der Gesamtmassenverlust angegeben.
- ⁷⁾ Probe wird sofort nach Applikation in die Messkammer eingebracht und verbleibt in dieser.

Tabelle 4-1 (cont.): Abgleich der Anforderungen mit bestehenden Normen und Richtlinien

Ergebnis:

Keine der bestehenden Normen und Richtlinien beinhaltet alle abgeleiteten notwendigen Anforderungen für eine standardisierte ganzheitliche Methode zur Auslegung von Reinräumen mit definierter organischer Luftreinheit. Die geforderte Ausweisung kritischer Substanzen als wichtiges Material-Auswahlkriterium, ein einfaches Simulationsmodell als Hilfestellung für den Planer reiner Fertigungsumgebungen und die erforderliche ganzheitliche Betrachtung zur Erlangung belastbarer und vergleichbarer Ergebnisse für Materialemissionen im Spurenbereich werden von keiner bestehenden Norm oder Richtlinie berücksichtigt.

4.3 Probenvorbereitung und -Lagerung

ISO 219 spezifiziert Normklimata für die Konditionierung und Prüfung von Kunststoffen und schreibt für vergleichende Prüfungen explizit das Normklima 23/50 vor (ISO 219 2008-08). Dieses Normklima 23/50 entspricht einer Temperatur von 23 °C und einer relativen Luftfeuchte von 50 %. Diese Parameter entsprechen den materialunabhängigen allgemeingültigen Normklimawerten zur Probenkonditionierung und Messung (ISO 554 1976-07). Werden Emissionsmessungen nach ISO 16000-9 durchgeführt, verbleiben die Proben nach Einbringen in die Emissionskammer direkt nach Applikation bis zum Zeitpunkt der 28-Tage-Messung in der Kammer unter Normbedingungen (ISO 16000-9 2006-06, AgBB 2012). Die Richtlinie ISO 16000-11 beschreibt detailliert die Probenpräparation und -Lagerung. Jedoch erfolgt die Probenlagerung bei verpackter Probe (ISO 16000-11 2006-06). Der Alterungsprozess in der Verpackung entspricht jedoch nicht dem tatsächlichen Alterungsprozess mit exponierter Oberfläche, sodass dadurch eine Verfälschung der Ergebnisse zu erwarten ist.

4.4 Probenahmezeitpunkt

Die in Kapitel 4.1 beschriebenen Messnormen und -Vorschriften definieren den Probenahmezeitpunkt nach Applikation der Probe wie folgend:

Norm/Richtlinie	Probenahmezeitpunkt nach Applikation der Probe
AgBB-Schema 2012 (bezieht sich auf die Messnorm ISO 16000-9)	TVOC ₃ : 3 Tage TVOC ₂₈ : 28 Tage
ISO 16000-9 (Kammermethode)	(72±2) h <u>und</u> (28±2) Tage
ISO 16000-10 (FLEC-Methode)	(72±2) h <u>und</u> (28±2) Tage
IEST-RP-CC031.2 (statische Headspace-Methode)	Für Reaktivsysteme wird eine festgelegte Aushärtezeit von 1, 24, 168 (1 Woche) oder 720 Stunden (30 Tage) empfohlen.
VDA 278 (Messung bei 90 und 120 °C)	Maximal 2 Tage Ablüften im Labor (Grenzfall-Betrachtung)
ASTM D 7143-11 (FLEC-Methode)	Typische Probenahmezeitpunkte sind 2, 24 oder 72 Stunden; 10, 28, 56 oder 182 Tage (26 Wochen)
ISO 16000-25; ISO 12219-3; ASTM E 595-93; ASTM D 7706-11; ASTM D 5516-10; IDEMA M11-99; SEMI 108	Nicht festgelegt

Tabelle 4-2 Verwendete Parameter zur Probenahme für VOC ausgewählter Normen und Richtlinien

4.5 Emmisionskammern

Zur Bestimmung von Materialemissionen werden je nach Anforderung normativ oder hauseigen unterschiedliche Emissionskammern eingesetzt. Je nach Anwendung und dem zugrunde liegenden Standard zur Probenahme kann es sich dabei um großvolumige Emissionskammern bis hin zu maßgeschneiderten Mikrokammern handeln.

Als **großvolumige Emissionskammern** gelten temperierbare Systeme mit einem Nennvolumen ab 1 m³. In den Standards ISO 16000-9 und VDA 276 werden entsprechende Kammern beschrieben (ISO 16000-9 2006-06; VDA 276 2005-12). Beim sogenannten SHED-Test (Sealed Housing for Evaporative Determination) wird beispielsweise die VOC-Emission eines Fahrzeugs, welche nicht aufgrund der Abgase emittiert werden, gemessen. Dazu bedarf es einer Kammer, in welche das Fahrzeug komplett einfahren kann (Gabele 1990). Wensing beschreibt zur Vermessung der Emissionseigenschaften von kompletten Türen mit den dazugehörigen Zargen eine Emissionsmesskammer mit 24 m² Raumvolumen (Wensing et al. 2013). Schwerflüchtige organische Verbindungen (SVOC) zeigen bei der Verwendung großvolumiger Messkammern im Vergleich zu Mikrokammern und Prüfzellen Minderbefunde aufgrund sogenannter Sink-Effekte. Dabei adsor-

bieren die aus dem Prüfling emittierten SVOC an den Kammerwänden, ehe sie der Probenahme zugeführt werden können (Yu und Crump 2000).

Weitaus preiswerter in der Anschaffung im Vergleich zu den großvolumigen Emissionskammern sind ebenfalls zur ISO 16000-9 kompatible **kleinvolumige Emissionskammern** mit einem Kammervolumen zwischen 0,2 m³ und 1 m³.

Für schnelle Materialuntersuchungen ohne kostspielige Kammermessungen wurden verschiedene **Mikrokammern und Prüfwellen** mit einem Kammervolumen < 0,2 m³ standardisiert. Diese Systeme können im Vergleich zu großvolumigen Emissionskammern fast identische Ergebnisse in viel kürzerer Zeit liefern (Schripp et al. 2007). Darüber hinaus sind solche Kammern aufgrund ihres Platzbedarfs, der geringen Anschaffungskosten, der einfachen Bedienung und dem möglichen hohen Probendurchsatz normalen Emissionskammern in der Summe überlegen. Die Akzeptanz solcher Mikrokammermessungen steigt durch mehrere erfolgreiche Ringversuche und Vergleichsmessungen stetig an (Afshari et al. 2003; Yu und Crump 2003; Wensing et al. 2009).

Im Anhang wird ein Überblick über verschiedene Emissionskammern mit deren Volumen und den entsprechenden zugrunde liegenden Standards geben.

4.6 Befeuchtung der Probenluft für Emissionskammermessungen

Der Einfluss der Luftfeuchte auf die Intensität von ACC-Emissionen wird in der Literatur kontrovers diskutiert. Bei Emissionsmessungen von Diethylhexylphthalat (DEHP) aus Vinylbodenbelägen zeigte sich kein Einfluss auf die DEHP-Emissionsrate aufgrund unterschiedlicher Luftfeuchte der durch die Emissionskammer strömenden Probenluft (Clausen et al. 2007). Eine weitere Untersuchungsreihe von Wolkoff zeigte nur einen Einfluss der Luftfeuchte kurz nach Applikation der Materialien. Bei einem Probenahmezeitpunkt von vier Wochen nach Applikation konnte kein Einfluss der Luftfeuchte auf die Materialemissionen mehr ermittelt werden (Wolkoff 1998). Andere Untersuchungen zeigten einen messbaren Einfluss der Luftfeuchte besonders auf die Emission hydrophiler Substanzen (Fang et al. 1999). Sofern nichts anderes festgelegt wurde, muss nach ISO 291 eine Materialprüfung unter der Anwendung derselben klimatischen Bedingungen wie bei der Vorkonditionierung stattfinden. Für vergleichbare Messergebnisse muss das Normklima 23 °C und 50 % relative Feuchte verwendet werden (ISO 291 2008-08). Um diesen Vorgaben zu entsprechen, sollte die Probenahmeluft entsprechend befeuchtet werden.

4.7 Kammertemperatur

Zur Analyse von VOC-Emissionen aus Materialien mittels Kammermessungen wird fast durchweg das Normklima von 23 °C und 50 % relativer Feuchte verwendet (ISO 554 1976-07). Das Verfahren nach VDA 278 verwendet zur schnellen Analyse von VOC-Emissionen aus Materialien 90 °C (VDA 278 2011-10). Eine höhere Kammertemperatur setzt prinzipiell vermehrt SVOC frei. Zur Analyse der für sensitive Produktionsprozesse als besonders kritisch eingestuften Verbindungsklassen der Weichmacher, Amine, Organophosphate und Siloxane, welche meist zu der Gruppe der schwerflüchtigen organischen Verbindungen (SVOC) gehören, muss somit eine erhöhte Kammertemperatur verwendet werden. Es konnte gezeigt werden, dass bei Raumtemperaturmessungen über 50 % der Phthalat-Emissionen an der Kammerwandung haften und somit nicht einer Analytik mittels Adsorberröhrchen zur Verfügung stehen (Clausen et al. 2004).

ISO 16000-25 wählt zur SVOC-Analytik deswegen ein zweistufiges Verfahren (siehe Kapitel 4.1), wobei während der zweiten Stufe die an der Kammerwandung adsorbierten SVOC ohne eingesezte Probe thermisch bei 200 - 220 °C desorbiert werden und der folgenden Analytik zur Verfügung stehen. Eine zu hohe Kammertemperatur bei eingesetzter Probe kann zur thermischen Zersetzung des Prüflings und der Ausgasungsprodukte führen. Bei den VOC-Messungen nach VDA 278 mit 90 °C findet jedoch bei den meisten Kunststoffen und Beschichtungen noch keine Zersetzung statt, da deren Glasübergangstemperatur meist höher liegt (Jiming und Lucas 1999). Eine etablierte hauseigene Methode von M+W Products GmbH zur Bestimmung von Material-emissionen verwendet ebenfalls 90 °C (Gall und Bauer 2008).

4.8 Analytik flüchtiger organischer Verbindungen (VOC)

Für die Analytik flüchtiger organischer Verbindungen (VOC) stehen unterschiedliche Messverfahren zur Verfügung. Jede Messmethode hat für sich genommen je nach Nachweisgrenze, Handhabung, Investitionskosten und Detaillierungsgrad der Ergebnisse einen präferierten Anwendungsfall. Folgend werden die wichtigsten Messverfahren zur VOC-Analytik unter diesen Gesichtspunkten kurz betrachtet.

Direktanzeigende Probenahmeröhrchen

Bei dieser Technik wird über ein Indikatorröhrchen die zu prüfende Luft mit Hilfe einer Probenahmepumpe gezogen. Mehrere Firmen bieten solche Systeme kommerziell an. Es hat sich historisch jedoch der Begriff Dräger-Röhrchen, ein eingetragenes Warenzeichen der Firma Dräger Safety AG & Co. KGaA, Lübeck durchgesetzt. Speziell für die Substanzgruppe der VOC gibt es kein geeignetes spezifisches Probenahmeröhrchen. Es werden jedoch Kits für Kohlenwasserstoffe, halogenierte Kohlenwasserstoffe und viele zu den VOC gehörenden Einzelsubstanzen (beispielsweise Toluol, Styrol, Vinylchlorid etc.) angeboten. Die Nachweisempfindlichkeit solcher einfachen direktanzeigenden Systeme liegt meist maximal im einstelligen ppm-Bereich und ist für empfindliche Kammermessungen somit völlig unzureichend (Dräger 2009). Auch kann nur ein Summenwert für die jeweilige Substanz oder Substanzgruppe ermittelt werden.



Abbildung 4-1 links: Dräger-accuro Probenahmepumpe für Dräger-Röhrchen. Rechts: Allgemeine Erläuterungen zur Beschriftung der Dräger-Röhrchen. Bildquelle: (Dräger Safety AG & Co. KGaA 2009)

Resonatorabklingzeitspektrometer (CRDS)

Ein Messverfahren zur schnellen Messung bestimmter einzelner ACC-Substanzen und ACC-Substanzgruppen ist die Resonatorabklingzeitspektroskopie (CRDS; Cavity-Ring-Down-Spektroskopie). Dabei wird in einem Resonator bestehend aus einer Kavität mit zwei sich gegenüber stehenden Spiegeln mit hohem Reflexionsgrad mit Hilfe eines gepulsten Lasers ein elektromagnetischer Impuls eingekoppelt. Das zu analysierende Gas wird permanent durch die Kavität geleitet und adsorbiert in Abhängigkeit von seiner physikalisch-chemischen Struktur bestimmte Wellenlängen des elektromagnetischen Impulses. Der Grad des schnelleren Abklingens des elektromagnetischen Impulses bei Anwesenheit einer adsorbierenden Komponente im Gasgemisch im Vergleich zur Messung bei Abwesenheit einer adsorbierenden Komponente korreliert mit der vorherrschenden Konzentration dieser Komponente (Berden et al. 2000). Es konnten Nachweisempfindlichkeiten für bestimmte Gase im unteren ppt(V)-Bereich erzielt werden (Schulz und Simpson 1998), (Wen-Bin 2002). Je nach Auswahl der Wellenlänge des elektromagnetischen Impulses können verschiedenste Moleküle detektiert werden. Kommerzielle Systeme sind unter anderem für anorganische Gase CO, CO₂, H₂O, H₂O₂, H₂S, NH₃, HF und für organische Gase CH₄, C₂H₄ und H₂CO mit durchschnittlichen unteren Detektionsgrenzen von 10-15 ppb(V) erhältlich. Eine quantitative Analyse von VOC als definierte Substanzgruppe sowie qualitative Aussagen über die Zusammensetzung eines Gasgemisches sind nicht möglich.

Photoionisationsdetektoren (PID)

Tragbare VOC-Detektoren basieren meist auf einem Photoionisationsdetektor (PID). Dabei wird die zu analysierende Probenluft mittels einer UV-Lichtquelle ionisiert und der entstehende Ionenstrom wird quantitativ erfasst. Allein durch den Detektor ist keine qualitative Aussage über die Zusammensetzung des Probegases möglich (Emmel 1999). Es sind Nachweisempfindlichkeiten bis in den einstelligen ppb-Bereich realisierbar (Klee 2012).

Ionenmobilitätsspektrometer (IMS)

Bei dieser Messtechnik werden die im Gas enthaltenen Moleküle zuerst mittels Plasma oder ultraviolettem Licht ionisiert und deren Beweglichkeit in einem elektrischen Feld unter Atmosphärendruck ermittelt. Durch die Kollisionen der Ionen mit den Gasmolekülen werden diese in ihrer Geschwindigkeit gebremst und anschließend durch das elektrische Feld wieder beschleunigt, was bei größeren Ionen einen stärkeren Einfluss hat als bei kleinen Ionen. Somit findet eine Bestimmung der Ionen-Beweglichkeit in Abhängigkeit der Ionengröße statt, was für eine qualitative Aussage herangezogen werden kann. Es sind Nachweisempfindlichkeiten bis in den zweistelligen ppb-Bereich realisierbar (Hill et al. 1990).

Surface-Acoustic-Wave-Monitor (SAW-Monitor)

Diese Systeme bedienen sich einem Substrat, auf welchem eine Oberflächenwelle mit hoher Frequenz eingekoppelt wird. Sedimentieren auf der Oberfläche Partikel oder kondensieren meist schwerflüchtige organische Verbindungen (SVOC), ändert sich die Gesamtmasse des Schwingungssystems. Diese Massenänderung resultiert in eine Frequenzverschiebung, welche proportional mit der sedimentierten oder kondensierten Masse zusammenhängt. Solche Systeme eignen sich zur orts aufgelösten Abschätzung kondensierbarer SVOC, jedoch nicht zur Messung von VOC, welche in der Gasform vorliegen (Rodier 2002). Nachweisempfindlichkeiten für Oberflächenkontaminationen von 20 pg/cm² oder weniger können realisiert werden (Dressler 2001).

Protonentransfer-Reaktions-Massenspektrometer (PTR-TOF-MS)

Die Protonentransfer-Reaktions-Massenspektrometrie (PTR-MS) basiert als eine der neuesten Technologien auf dem Transfer eines Protons auf ein Spurengasmolekül und anschließender Detektion im Time-of-flight-Massenspektrometer (TOF-MS). Eine Fragmentierung des zu analysierenden Gasmoleküls findet bei dieser sanften Ionisierung dabei nicht statt. Wegen der hohen Massenauflösung einiger TOF-MS von bis 8000 $m/\Delta m$ können Gase allein aufgrund ihrer exakten Masse qualitativ bestimmt werden (Cappellin et al. 2010). Die untere Nachweisgrenze liegt dabei im einstelligen ppt(V)-Bereich. Höhere Konzentrationen über 10 ppm(V) können aufgrund fehlender Linearität nicht mehr sinnvoll direkt quantifiziert werden (Jordan et al. 2009). Dafür müsste eine definierte Verdünnungsstufe vorgeschaltet werden. Die erreichbaren Messintervalle liegen im Sekundenbereich.

Thermodesorptions-Gaschromatograph-Massenspektrometer (TD-GC/MS)

Die für die hochsensitive qualitativ-quantitative Bestimmung von VOC optimierte Technik mit Adsorberröhrchen und anschließender Analytik mittels Thermodesorption gekoppelt mit gaschromatographischer Auftrennung und massenspektroskopischer Detektion (TD-GC/MS) ist hinreichend bekannt (Poole 2012). Es können je nach verwendetem Adsorbens, Detektor und Methode Nachweisgrenzen im sub-ppt(V)-Bereich erreicht werden. Auf einem mikroporösen Adsorbentmaterial werden die VOC gesammelt. Zur Analytik werden die Adsorberröhrchen stark erhitzt, wodurch die von dem Adsorbentmaterial festgehaltenen VOC wieder freigegeben werden (Thermodesorption). Die Auftrennung des Stoffgemisches geschieht mittels Gaschromatographie. Die einzelnen Stoffe gelangen zeitlich versetzt in das angefügte Massenspektrometer und werden dort fragmentiert und die ionisierten Fragmente detektiert (Woolfenden 2012).

Die Bestimmung von VOC mittels TD-GC/MS unterliegt jedoch folgenden Einschränkungen:

- Die Analytik der Gesamtheit aller gasförmigen organischen Verbindungen (or) gemäß ISO 14644-8 ist mittels TD-GC/MS nicht möglich. Für einige per Definition zu dieser Gruppe gehörenden Substanzen, beispielsweise Methan, bedarf es einer alternativen Messtechnik, sodass eine Eingrenzung der mittels TD-GC/MS analysierbaren gasförmigen organischen Verbindungen (or) auf die Verbindungsgruppe der flüchtigen organischen Verbindungen und die Einführung des passenden Deskriptors „VOC“ (siehe Kapitel 2.3) notwendig ist.
- Einige flüchtige Amine können mittels zweistufiger TD-GC/MS aufgrund deren reaktiven Eigenschaften und schlechtem Signal-Rausch-Verhältnis nur unzureichend quantifiziert werden (IEST-RP-CC031.2; ISO 16000-5 2007-02). Teils kommt es zu mehr oder weniger starken Minderbefunden bis hin zu komplett fehlenden Komponenten bei einer gasbasierten Analytik von Aminen ohne Derivatisierung. Özel nennt eine speziell für organische Stickstoffverbindungen abgestimmte Methode mit direkter Thermodesorption nach Sammlung eines Luftaerosols auf einem geeigneten Filter (Özel et al. 2010). Eine gaschromatographische Analytik von Aminen nach Derivatisierung mittels spezieller Adsorberröhrchen wird von Giachetti beschrieben (Giachetti 1998). Die Derivatisierung überführt dabei durch eine chemische Modifikation reaktive Amine in reaktionsträge Verbindungen. Beide Methoden können jedoch den Großteil der restlichen VOC nur unzureichend quantifizieren und sind deshalb für ein VOC-Screening nicht geeignet. Für ein zielgerichtetes Screening nach Aminen werden meist flüssigkeitsbasierte Methoden wie die Ionenchromatographie (IC) und Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) eingesetzt (Aragón et al. 2000).

4.9 Klassifizierung von VOC-Emissionen aus Materialien

Die meisten VOC-Bewertungsverfahren geben nur einen Grenzwert vor, welcher eingehalten werden muss (AgBB-Schema 2012; Saarela et al. 2002; Neuhaus und Oppl 2008). Abgrenzend dazu beschreibt ein französischer Beschluss eine einfache Klassifizierung in vier Unterklassen mit einem entsprechendem Testsiegel (La ministre de l'écologie, du développement durable, des transports et du logement 2011). In folgender Tabelle 4-3 sind die Grenzwerte des französischen Bewertungssystems für die jeweiligen Klassifizierungen angegeben:

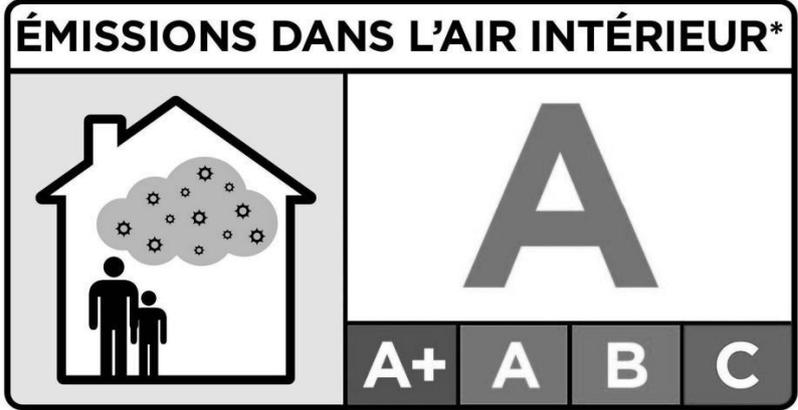
ÉMISSIONS DANS L'AIR INTÉRIEUR*				
				
*) Information über das Emissionsniveau flüchtiger Substanzen in die Innenraumluft, welche ein humantoxisches Gefährdungspotential aufweisen. Die Einteilung erfolgt durch eine Klassifizierung von A+ (sehr geringe Emissionen) bis C (starke Emissionen).				
Zugrundeliegende Grenzwerte (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$):				
	A+	A	B	C
Formaldehyd	< 10	< 60	< 120	> 120
Acetaldehyd	< 200	< 300	< 400	> 400
Toluol	< 300	< 450	< 600	> 600
Tetrachlorethylen	< 250	< 350	< 500	> 500
Xylol	< 200	< 300	< 400	> 400
1,2,4-Trimethylbenzol	< 1000	< 1500	< 2000	> 2000
1,4-Dichlorbenzol	< 60	< 90	< 120	> 120
Ethylbenzol	< 750	< 1000	< 1500	> 1500
2-Butoxyethanol	< 1000	< 1500	< 2000	> 2000
Styrol	< 250	< 350	< 500	> 500
TVOC	< 1000	< 1500	< 2000	> 2000

Tabelle 4-3 Beispielhaftes Testsiegel mit der Klassifizierung „A“ und zugrundeliegende Grenzwerte für Bauprodukte des französischen Beschlusses zur Klassifizierung von VOC-Emissionen aus Baumaterialien

Ein anderes dreistufiges Klassifizierungsverfahren wurde von der deutschen Gemeinschaft emissionskontrollierter Verlegewerkstoffe, Klebstoffe und Bauprodukte e. V. (GEV) eingeführt (GEV 2013b). Dazu werden die Emissionen der zu untersuchenden Materialien mittels Emissionskammer-Prüfungen nach ISO 16000-9 mit einem Kammervolumen von 0,1 – 1 m³ durchgeführt. Es gilt je nach Klasse die in Tabelle 4-4 beschriebenen Grenzwerte einzuhalten (GEV 2013a):

Zugrundeliegende Grenzwerte (in µg/m ³):			
	EC 1 ^{plus}	EC 1	EC 2
TVOC nach 3 Tagen	< 750	< 1000	< 3000
TVOC nach 28 Tagen	< 60	< 100	< 300
TSVOC nach 28 Tagen	< 40	< 50	< 100

Tabelle 4-4 Testsiegel und zugehörige Grenzwerte für Bauprodukte: GEV-Verfahren

4.10 Simulationsmodell zur Abschätzung einer ACC-Reinraumklasse

Die wenigen in der Literatur beschriebenen Simulationsmodelle zur Abschätzung einer Konzentrationsänderung bestimmter Gase sind für Wohnräume mit turbulenter Mischströmung aufgestellt worden. Sie sind numerischer Natur und daher nur für den spezifischen Anwendungsfall anwendbar (Huang et al. 2009, Panagopoulos et al. 2011). Allgemeingültige dynamische Simulationsmodelle für laminare Reinraumumgebungen mit idealer Durchmischung wurden bislang nicht beschrieben. Hingegen formulierten Kümmerle und Schottler für die Annahme eines stationären Gleichgewichts ohne An- oder Abreicherung und einer idealen Durchmischung folgende Formel 4-1 (Kümmerle und Schottler 2002). Dabei beschreibt die oberflächenspezifische Emissionsrate SE_{Ra} die Masse einer Komponente, welche pro Zeiteinheit t von einer Materialoberfläche A in die umgebende Atmosphäre abgegeben wird. Die Zulufrate F beschreibt das in einen Reinraum einströmende Frischluftvolumen pro Zeiteinheit t :

$$c_{innen} = c_{außen} + \frac{\sum_{i=1}^z (SE_{Ra} \cdot A)}{F} \quad \text{Formel 4-1}$$

Wünschenswerte zeitliche Änderungen aufgrund Änderungen von ACC-Emissionsquellen (Material, Maschinen, Außenluft, Personal, Reinigungsmittel) sind damit nicht abbildbar.

5 Konzeption und Realisierung

Die neu zu entwickelnde ganzheitliche Methode beschreibt den kompletten Weg ausgehend von einer vergleichbaren Emissionsbewertung von Materialien bis zur experimentellen Verifikation gezielt geplanter Reinraumumgebungen mit definierter Luftqualität. Dieser ganzheitliche Ansatz unterscheidet sich grundlegend von den aktuell verfügbaren Methoden, welche sich durchweg auf eine Beschreibung von Material-Emissionsmessungen beschränken. Die einzelnen Schritte der neuen ganzheitlichen Methode sind in Abbildung 5-1 dargestellt:

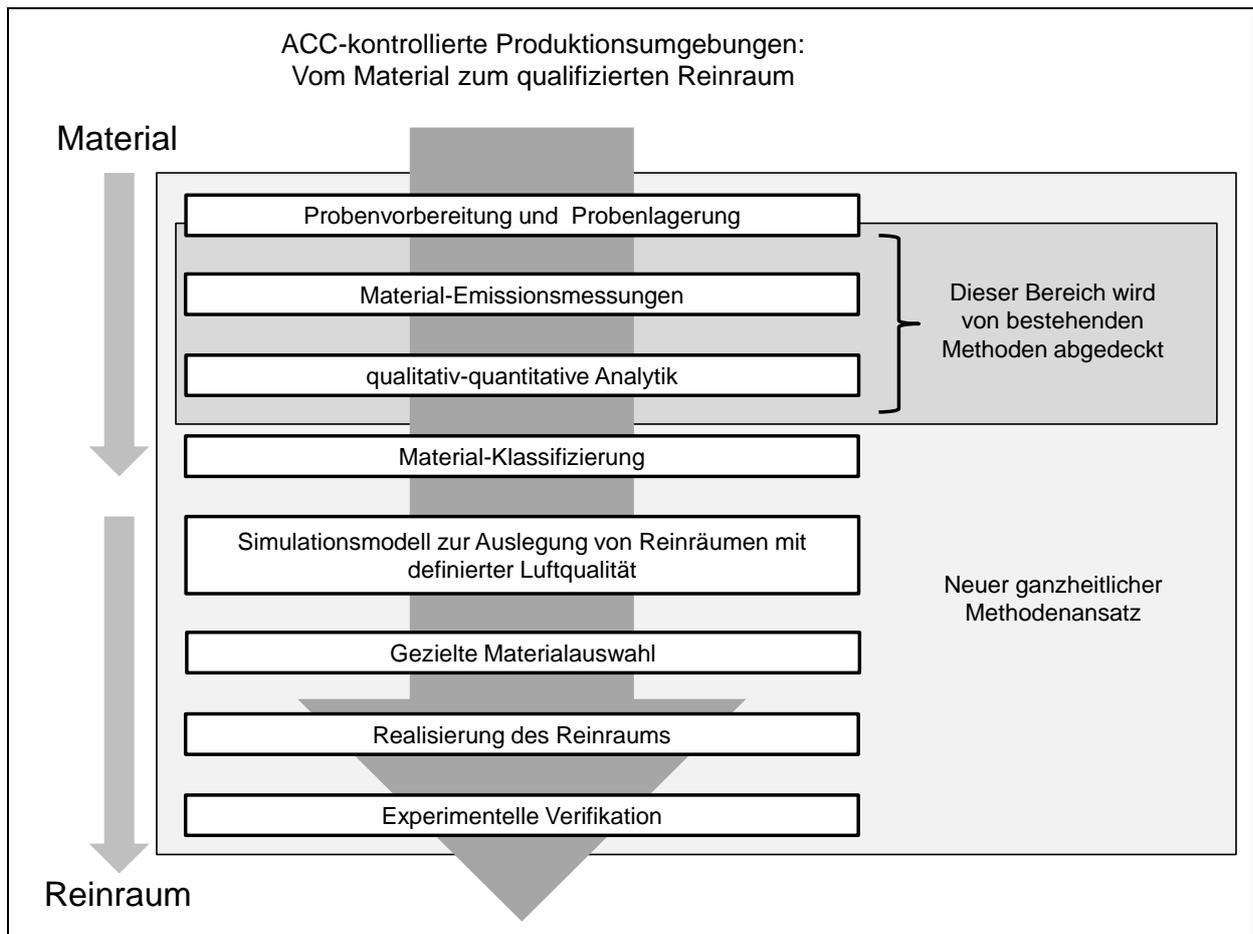


Abbildung 5-1 Schematischer Ablauf der neuen ganzheitlichen Methode von Charakterisierung von Materialemissionen bis zur experimentellen Verifikation definierter Reinraumumgebungen bei Verwendung klassifizierter Materialien. Aktuell in Standards und Normen verfügbare Methoden beschränken sich auf Materialemissionsmessungen.

Die neu entwickelte Methode beginnt mit einer genauen Beschreibung der Probenvorbereitung. Als die zu analysierende Verbindungsklasse werden alle flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) und teilweise schwerflüchtige organische Verbindungen (SVOC) definiert. Für die Messung der Materialemission wird eine Mikrokammerprüfung verwendet. Die zu analysierenden VOC werden mit einem geeigneten Adsorber gesammelt. Zur Analyse der gesammelten VOC wird ein

automatisiertes TD-GC/MS eingesetzt. Das Ergebnis der Analytik wird einer eindeutigen Klassifizierungszahl zugeordnet. Die Probenahme und Analytik werden auf ihre Robustheit und Reproduzierbarkeit hin untersucht. Ein Simulationsmodell wird zur Berechnung und Auslegung von Reinräumen mit einer definierten ACC-Luftqualität aufgrund bekannter Materialemissionen aufgestellt. Das Modell wird experimentell verifiziert. Mehrere Reinraumumgebungen werden mit einer definierten ACC-Luftqualität geplant. Messungen an diesen neu errichteten realen Reinräumen zeigen den Erfolg der gezielten Materialauswahl bei Planung und Bau von ACC-kontrollierten Produktionsumgebungen.

5.1 Probenvorbereitung

Alle in der Analyse definierten Materialklassen müssen durch eine entsprechende Probenpräparation in eine einheitliche und damit vergleichbare Form gebracht werden. Die einzelnen Materialklassen treten in folgenden Verarbeitungsformen auf:

Verarbeitungsform Materialklasse	nasschemische Reaktivsysteme	Viskos/Flüssig (Dispersion)	Bahnware	Formteile	Meterware
Bodenbeschichtungen und Bodensysteme	x		x	x	
Wandbeschichtungen	x	x	x		
Klebstoffe	x				
Dichtungsmaterialien	x				
Farben und Lacke	x	x			
Schmierstoffe		x			
Kunststoffe			x	x	x
Kabel und Leitungen					x

Tabelle 5-1 Materialklassen und Verarbeitungsformen

Ziel der Probenvorbereitung ist eine homogene und querkontaminationsfreie Probenoberfläche ohne offene Schnittkanten, damit diese nicht zur Gesamtausgasung der Probe beitragen und nur das Ausgasen der tatsächlichen Probenoberfläche erfasst wird.

Als Probenbehälter werden bis auf Kabel und Leitungen ausschließlich Petrischalen aus Borsilikatglas mit einem Innendurchmesser von $d = 3,6$ cm und einer exponierten Fläche von $A = 0,001$ m² verwendet (Steriplan Petrischale Nr. 23 755 39, Duran Group GmbH, Wertheim/Main). Vorige Versuche mit Schalen aus Weißbleich scheiterten aufgrund der Reaktivität der Metalloberfläche. Die Glaspetrischalen werden zur Vorab-Reinigung bei 300 °C über 2 Stunden in einem Umluft-

ofen (FD 53, Binder GmbH, Tuttlingen) mit offener Frischluftzufuhr konditioniert. Die Handhabung der Schalen nach der thermischen Reinigung geschieht ausschließlich mit silikon- amin- und weichmacherfreien Nitril-Handschuhen. Das Gewicht, Volumen und die aktive Oberfläche der jeweiligen Teilproben wird durch Bestimmung der exponierten Oberfläche, Differenzwägung und Schichtdickenmessung ermittelt. Vor der eigentlichen Probenlagerung werden die Proben folgendermaßen vorbereitet:

Probenanlieferung:

Feste Proben werden für den Versand in Aluminiumfolie verpackt und in einen Polypropylen-Beutel eingeschweißt, um eine Beeinträchtigung der Proben während des Transportes zu verhindern. Viskose und flüssige Proben werden in dem für ihre spätere Verwendung vorgesehenen Transportbehälter angeliefert.

Probenansatz:

Nasschemische Reaktivsysteme (Epoxid-Systeme, Lacke, Farben, Beschichtungen, Kleb- und Dichtungsstoffe) werden entsprechend der vom Hersteller mitgelieferten Beschreibung angemischt und in die Probenträger überführt. Gebrauchsfertige Reaktivsysteme (Dichtungsstoffe, Fugenmaterialien,...) können direkt in die Glas-Petrischalen appliziert werden. Die Schichtdicke entspricht dabei bei Beschichtungsstoffen den Herstellerangaben einer späteren realen Applikation. Bei Fugen- und Dichtstoffen werden die Glaspetrischalen leicht überfüllt. Der entstehende Materialüberschuss wird mit einem thermisch vorgereinigten Glasstab glattgezogen. Der Stab wird dabei gemäß Abbildung 5-2 auf den oberen Rand der Glaspetrischale gelegt und unter Druck gleichmäßig und langsam über den Rand gezogen oder abgerollt. Ziel ist das Erlangen einer homogenen und blasenfreien Oberfläche.

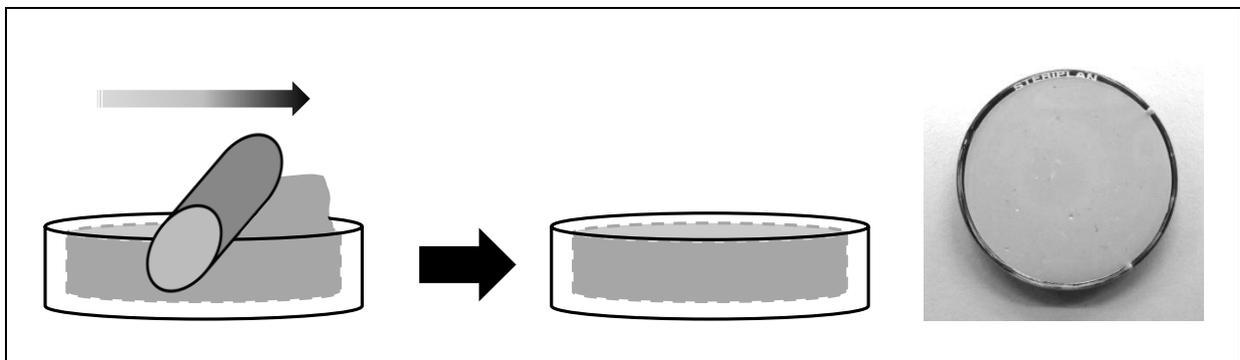


Abbildung 5-2 Probenpräparation: Links: Glattstreichen von Fugen- und Dichtungsstoffen in einer Glaspetrischale mit einem Glasstab mit dem Ziel einer homogenen und blasenfreien Oberfläche. Rechts: Bild eines fertig applizierten Polyurethan-Dichtstoffes.

Viskose und flüssige Proben werden mittels einer bei 300 °C thermisch gereinigten Glasspritze mit einer Schichtdicke von $d_s = 2$ mm in eine vorgereinigte Glaspetrischale appliziert. Medizinische Einwegspritzen sind aufgrund deren Silikonisierung nicht geeignet. Es können auch thermisch gereinigte Glaspipetten oder Kolbenpipetten mit Einwegspritzen verwendet werden.

Aus Bahnwaren werden mit einem speziell angefertigten Stanzeisen Scheiben mit einem Durchmesser von $d = 36,5$ cm ausgestanzt. Die Scheiben werden in vorgereinigte Glaspetrischalen gepresst. Die Vorreinigung der Petrischalen erfolgt zuerst nasschemisch mit Isopropanol und anschließend thermisch bei 300 °C über mindestens zwei Stunden. Aufgrund des angepassten

Durchmessers der Materialprobe erreicht man ein vollständiges Abdecken der offenen Schnittkanten durch die Wandung der Glas-Petrischale. Nach jedem Stanzvorgang wird das Stanzeisen mit Isopropanol abgerieben.

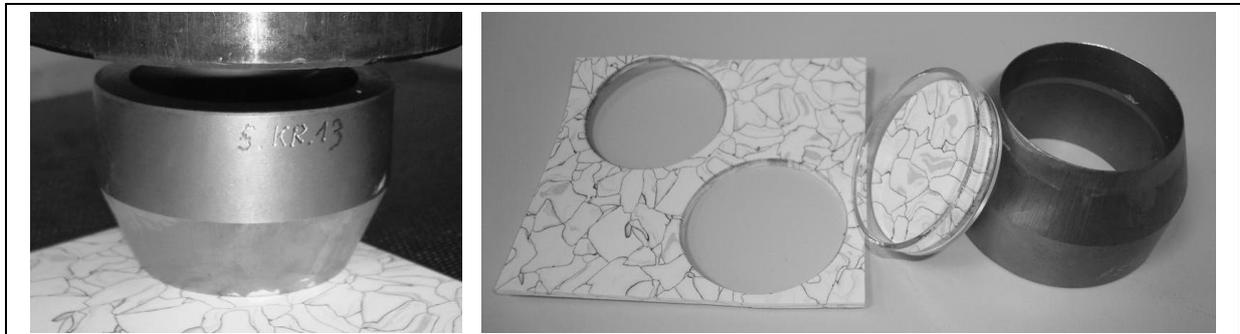


Abbildung 5-3 Probenherstellung aus Bahnware. Links: Ausstanzen der Materialprobe. Rechts: Stanzeisen mit einer ausgestanzten Materialprobe (PVC-Bodenbelag), welche in eine passende Glas-Petrischale verpresst wurde.

Aus Formteilen wird eine entsprechende Scheibe spanend ausgefräst. Zu testende Kabel werden als Meterware angeliefert und in Stücke mit einer Länge von 4 cm geschnitten. Die Kabelenden werden so dicht wie möglich in einer über mindestens zwei Stunden bei 300 °C thermisch gereinigter handelsüblicher Aluminiumfolie eingeschlagen. Danach wird die exponierte Oberfläche des Kabels mittels Messung des Kabeldurchmessers und der freiliegenden Länge bestimmt.



Abbildung 5-4 Verschiedene Proben. Oben links: Schmieröl. Oben Mitte: Fertig in eine Glaspetrischale appliziertes Epoxid-Reaktivsystem. Oben rechts: Ausgefrästes Kunststoff-Formstück. Unten links: Ausgestanzte Bahnware. Unten rechts: Fertig präparierte Kabelstücke.

5.2 Probenlagerung

Zur Risikominimierung einer Fremdkontamination durch VOC und SVOC aus der Umgebungsluft muss die Luft, welche die Materialproben während einer kontrollierten Lagerung umgibt, VOC reduziert sein. Dies kann durch eine Aktivkohlefiltration der Zuluft erfolgen. Die durchschnittlich maximale Filtereffizienz von imprägnierten Aktivkohlefiltern für VOC liegt bei rund 90-95 % (Kang et al. 2010). Damit ist eine Reduktion einer vorherrschenden ISO-ACC-Klasse (VOC) um etwa eine Klasse realisierbar, was zur Vermeidung einer Fremdkontamination ausreichend ist. Quer- und Kreuzkontaminationen können durch eine physikalische Trennung der Umgebungsluftbereiche der einzelnen Materialien vermieden werden. Dies wird durch die Verwendung entsprechender raumbegrenzende Vorrichtungen oder sogenannte SD-Module (SD = separative devices) effektiv realisiert (ISO 14644-7 2004-10). Dabei wird eine ausreichende physikalische Trennung von einzelnen Bereichen ohne strömungstechnische Barrieren durch eine turbulenzarme Verdrängungsströmung (TAV) mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,36 -0,54 m/s erreicht (Europäische Kommission 2009).

Aufgrund dieser Vorgaben wird eine quer- und fremdkontaminationsreduzierende Reinlufthaube (SD-Modul) mit einer kombinierten Filter-Ventilator-Einheit (filter fan unit, FFU) und nachgeschalteter Aktivkohlefiltration konzipiert (Einzelanfertigung der M+W Products GmbH, Stuttgart nach Vorgaben des Fraunhofer IPA). Als VOC-Filter werden zwei Filter in Serie vor die FFU und der endständigen Partikelfiltration verwendet (ICF-ACD-8/4/10-0024-575528 und R-PCF-CD-8/4/15-0099-901307). Diese wird im Reinraum bei 23 °C und 45 % rel. Feuchte und einem maximalen Überdruck von 4 Pa betrieben (Keller et al 2012a). Im SD-Modul herrscht eine turbulenzarme Verdrängungsströmung (TAV) ausgehend von der Filterdecke bis durch den Lochboden mit einer Strömungsgeschwindigkeit von $v = 0,45$ m/s, welche eine strömungstechnische Separierung der Proben gewährleistet → keine Querkontamination der Proben. Als Materialien des Gehäuses des SD-Moduls werden ausschließlich Glas und metallische Oberflächen verwendet. Es konnte während einer vergleichenden Probenahme gemäß Kapitel 5.10 eine Filtereffizienz beider in Serie geschalteter VOC-Filter von 93 % bestimmt werden (Summe aller VOC: Laborumgebung = $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und SD-Modul = $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Aufgrund der bestimmten Effizienz der Aktivkohlefiltration wird eine Reduzierung der im SD-Modul herrschenden ISO-ACC-Klasse (VOC) um mindestens eine Stufe erreicht. → reduzierte Fremdkontamination der Proben.

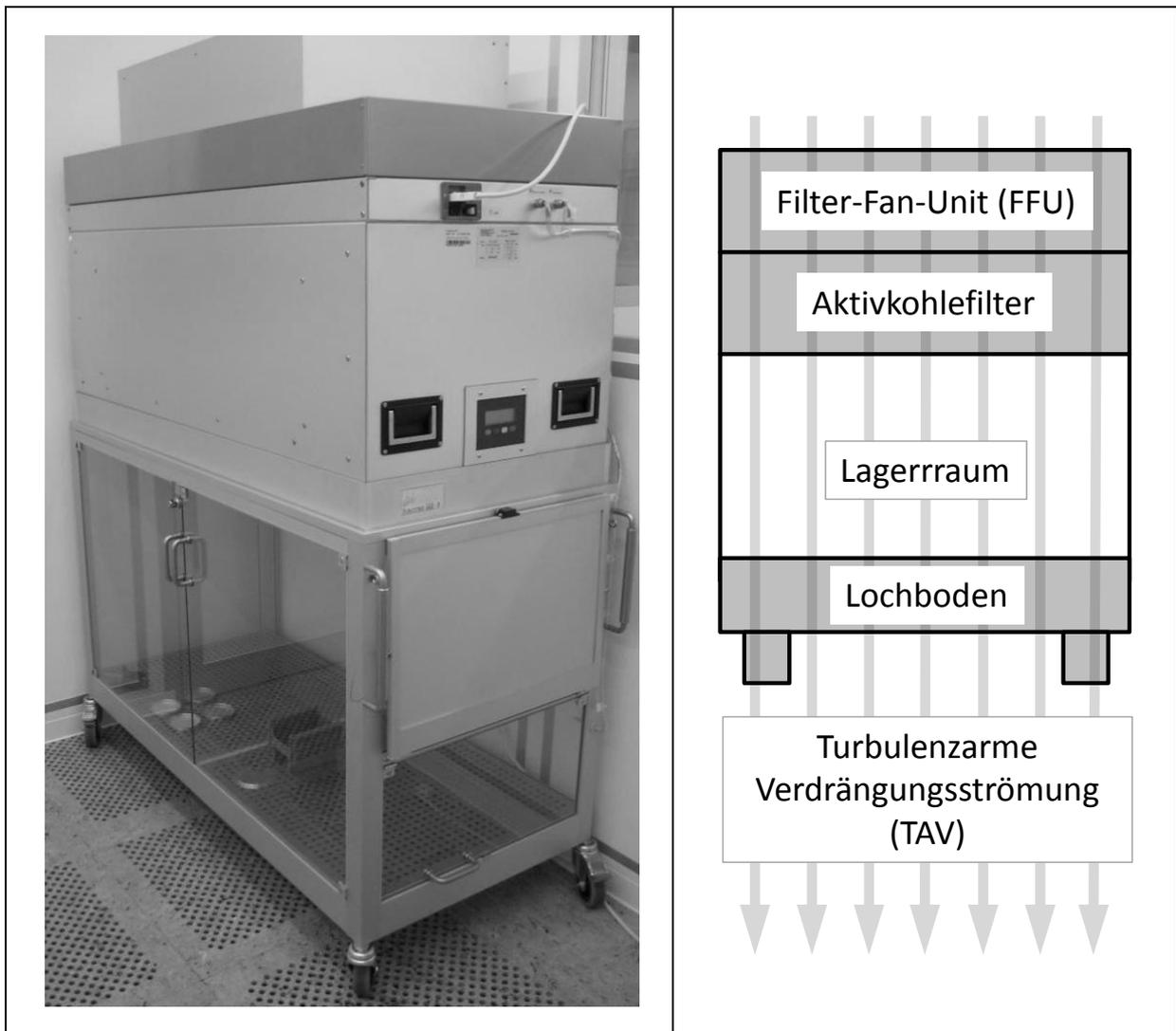


Abbildung 5-5 Mobiles SD-Modul zur quer- und fremdkontaminationsfreien Lagerung der Materialproben vor der Mikroammer-Beprobung (M+W Products GmbH, Stuttgart)

Nach ihrem Ansatz oder ihrer Applikation werden die Proben bis zum Zeitpunkt der Emissionsmessung in dem SD-Modul gemäß Abbildung 5-5 gelagert.

5.3 VOC-Probenahme

Die temperierbare Emissionskammer wird mit Reinststickstoff als Spülgas betrieben. Der Reinststickstoff in der Qualität 5.0 wird kostengünstig durch einen Stickstoffgenerator erzeugt und direkt vor der Kammer nochmals unter Verwendung eines Point Of Use Filters (POU) endständig filtriert. Aufgrund der Notwendigkeit, Materialemissionen gemäß ISO 554 mit dem Normklima 23 °C und 45 % rel. Feuchte zu messen, wird das Spülgas vor der Filtration befeuchtet. Die gasförmigen Emissionen werden durch ein mit der Emissionskammer verbundenem und mit Tenax TA als Polymeradsorber gefüllten Adsorberröhrchen gesammelt und der anschließenden örtlich

und zeitlich unabhängigen Analytik mittels TD-GC/MS zugeführt. Die einzelnen Elemente für die Probenahme und Analytik sind in Abbildung 5-6 aufgezeigt und werden in den folgenden Kapiteln detailliert erläutert.

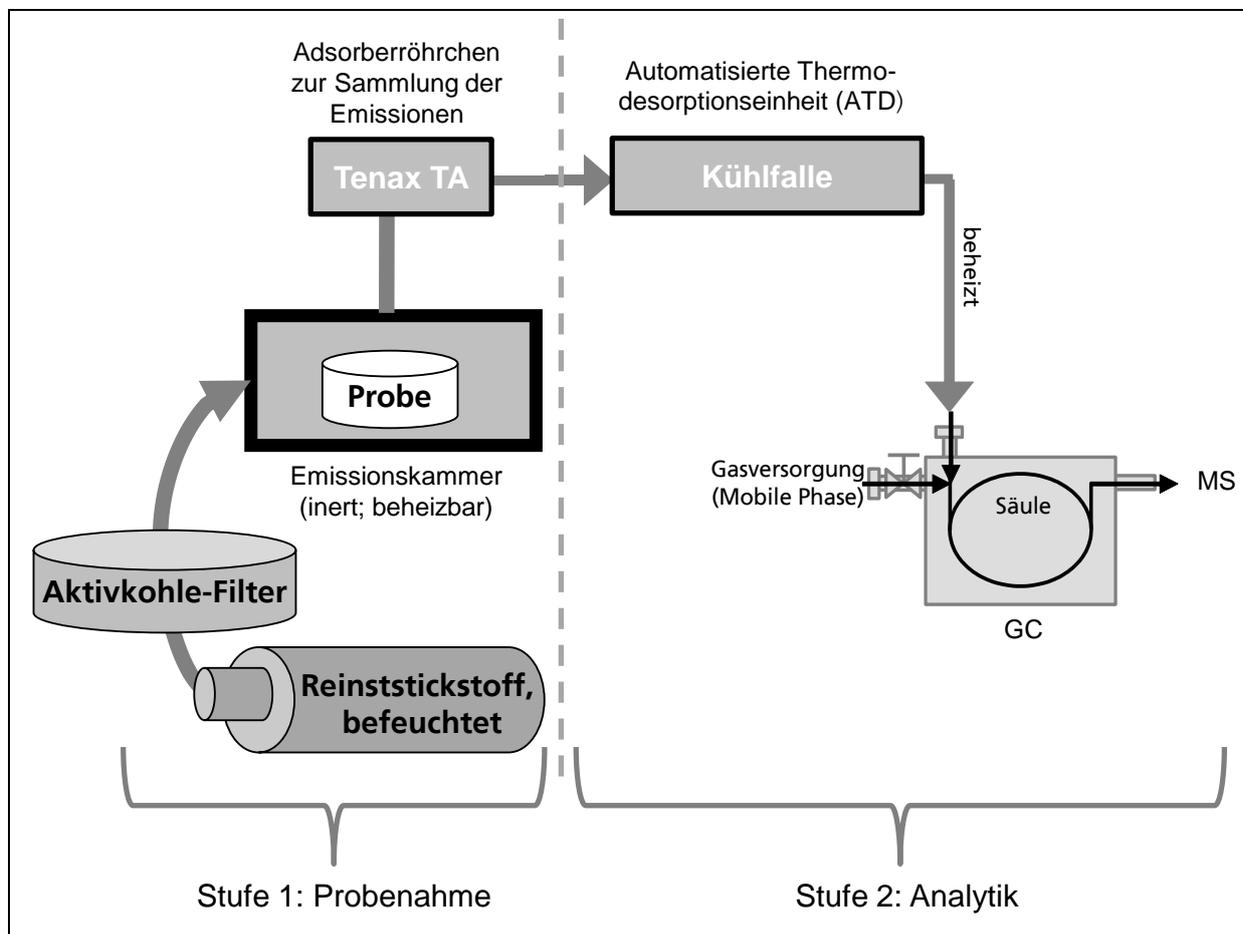


Abbildung 5-6 Schema einer Emissionskammerprüfung und anschließender TD-GC/MS-Analytik

5.3.1 Emissionskammer

In kurzer Zeit müssen zahlreiche Materialien für den Reinraumbau und –Betrieb klassifiziert werden, damit ein Reinraum mit definierter ACC-Qualität letztendlich geplant und realisiert werden kann. Dazu bedarf es eines schnellen und kostengünstigen Probenahmeverfahrens. Die Verwendung einer Mikrokammer (μ CTE120, Markes International Limited, Llantrissant, UK) erfüllt diese und alle in Kapitel 3.2.3 definierten Anforderungen (Woolfenden 2007). Folgende Eigenschaften führten zur Auswahl der μ CTE120-Mikrokammer: Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu großvolumigen Kammern wurde bei Vergleichsmessungen bestätigt (Lor et al. 2010). Die Vorkonditionierung der Materialprobe in der Kammer liegt im Bereich weniger Minuten im Vergleich zu einigen Tagen in großvolumigen Emissionsmesskammern, was eine immense Zeitersparnis bedeutet (Schripp et al. 2007). Darüber hinaus können sechs unterschiedliche Materialien zeitgleich beprobt werden, was den Labordurchsatz weiter deutlich steigert. Zur Reinigung wird die Mikrokammer vor jeder Messung durch ein Aufheizen auf 120 °C bei einem Spülgasfluss von 100 ml/min über mindestens zwei Stunden thermisch gereinigt. Somit entfallen weitere aufwän-

dige Reinigungsschritte. Der niedrige Anschaffungspreis und der kleine Platzbedarf im Labor geben dabei nicht den letztendlichen Ausschlag zur Auswahl der Mikroammer, sind jedoch ebenfalls wichtige Faktoren für eine schnelle Umsetzung und Verbreitung der Methode in diversen analytischen Labors von Forschungseinrichtungen und der Industrie.

5.3.2 Adsorber-Röhrchen

Als geeignete Adsorbentmatrix zur VOC-Probenahme wird Tenax TA, ein Polymer des 2,6-Diphenyl-p-phenylenoxids verwendet, wovon vom Hersteller jeweils 200 mg in standardisierte Edelstahlröhrchen mit einer Länge von 90 mm und einem Durchmesser von 6,35 mm gepackt worden sind. Die fertig gepackten Adsorber-Röhrchen sind von verschiedenen Herstellern erhältlich (unter anderem PerkinElmer LAS GmbH, Rodgau; Markes International, Llantrissant oder Sigma-Aldrich, St. Louis).

Die für diese Arbeit verwendeten Tenax TA-Adsorberröhrchen von Markes International sind mit einer Diffusionssperre an beiden Enden versehen. Die Diffusionssperren sind vergleichbar mit einer in das Adsorberröhrchen eingedrehten Madenschraube, welche zum einen den Querschnitt der Adsorberröhrchen für das ein- und ausströmende Gas verringert und zum anderen den Gasweg beträchtlich verlängert (Woolfenden und Cole 2001), siehe Abbildung 5-7.

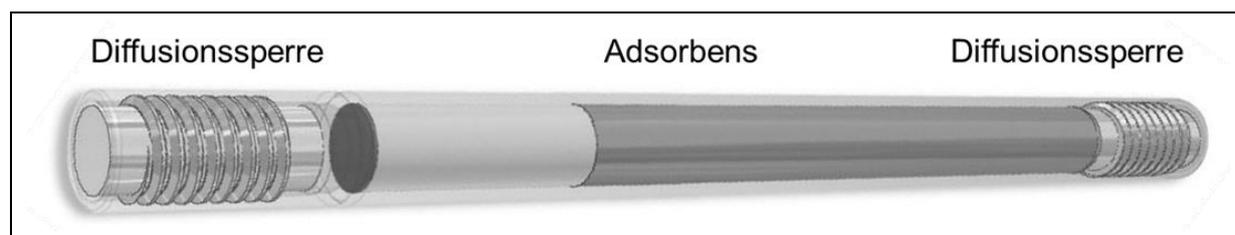


Abbildung 5-7 SafeLok™-tube (Bildquelle: Markes International 2012)

Durch diese einfache Modifikation können die Adsorberröhrchen über mehrere Tage ohne eine messbare Diffusion von VOC aus der Umgebungsluft in das Adsorberröhrchen offen gelagert werden (Markes International 2012). Durch die Verwendung dieser sogenannten SafeLok™-tubes (Markes International Ltd, Llantrissant) müssen die Röhrchen vor und nach den Probenahmen nicht direkt verschlossen werden, um ein Eindiffundieren von VOC zu verhindern (Woolfenden 2010a). Zur Sicherheit werden die Röhrchen nach erfolgter Probenahme mit passenden PTFE-Endkappen hermetisch verschlossen, welche durch den verwendeten Thermodesorber ATD 650 von PerkinElmer automatisiert entfernt werden können. Erfolgt die Analyse erst mehrere Tage nach der Probenahme, werden die Adsorberröhrchen bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert.

5.3.3 Automatisierung der Mikroammer

Vom Hersteller ist nur ein manuelles Einstecken und Entfernen der Adsorberröhrchen in die entsprechende Halterung der Mikroammern durch das Laborpersonal vorgesehen. Das manuelle Beschicken und Entfernen der Adsorber-Röhrchen zum Start und Ende der Messung bedarf somit immer der Anwesenheit des verantwortlichen Personals. Werden alle sechs Kammern gleichzeitig beprobt, entsteht unweigerlich ein geringer Versatz der Probenahmezeiten und -dauer. Bei kurzen Probenahmedauern kann schnell ein signifikanter Fehler entstehen. Ist es der für die Probenahme zuständigen Person durch unvorhergesehene Ereignisse nicht möglich, die Probenahme zum festgelegten Zeitpunkt zu beenden, kann die durchgeführten Probenahmen aufgrund mögli-

cher Überladung und Durchbruch einzelner Zielsubstanzen unbrauchbar sein. Zusätzlich muss aufgrund der Anforderung vergleichbarer Messungen die vorab definierte Probenahmezeit exakt eingehalten werden, was sich im normalen Laborbetrieb nicht zweifelsfrei gewährleisten lässt. Somit ist eine Automatisierung der Mikroammer unverzichtbar.

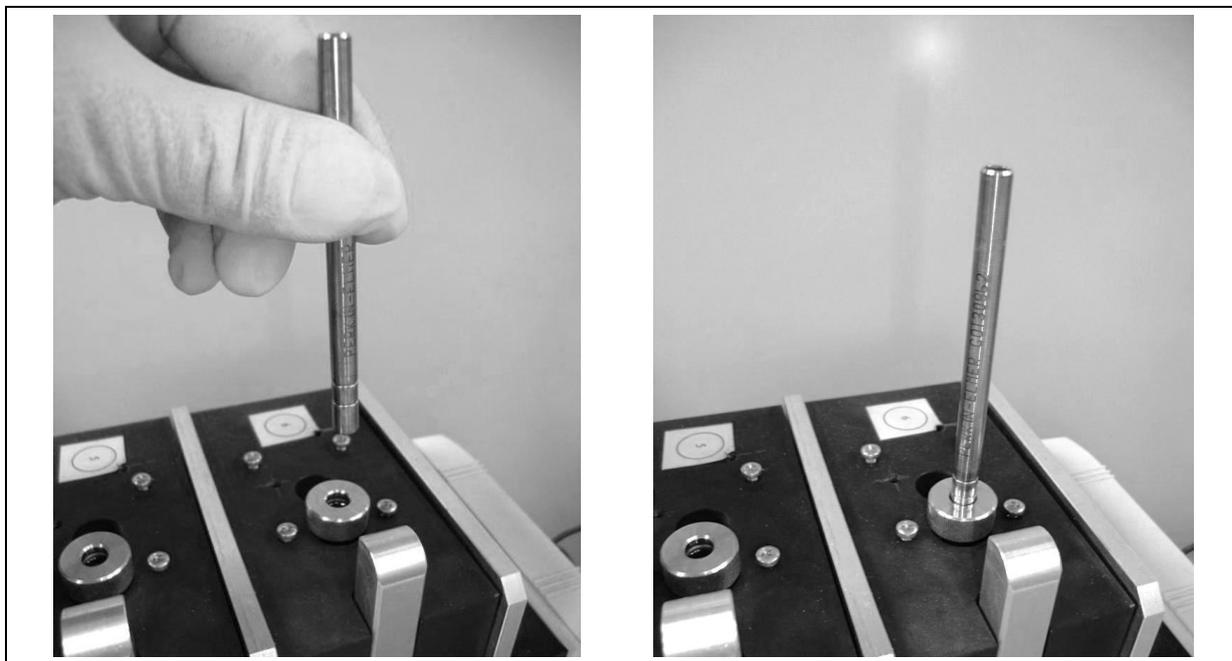


Abbildung 5-8 μ CTE-Mikroammer ohne Automatisierung. Links: manuelles Einsetzen des Adsorberröhrchens zum Start der Probenahme. Rechts: eingesetztes Adsorberröhrchen während der Probenahme

Um solche und weitere mögliche Fehlerquellen aufgrund der manuellen Bedienung auszuschließen, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Automatisierung der Probenahme für die μ CTE-Mikroammer realisiert. Grundlage dazu ist die Verwendung von SafeLok™ Adsorberröhrchen mit Diffusionssperren an beiden Enden der Röhrchen, siehe Kapitel 5.3.2. Das damit strömungstechnisch ausgeschlossene Eindiffundieren von VOC in das Probenahmeröhrchen ermöglichte folgende einfache Automatisierung der μ CTE-Mikroammer:

Geführte und verdrehgesicherte Druckluftzylinder mit einem Hub von 10 mm und einem Kolbendurchmesser von 20 mm (Bosch Rexroth AG, Lohr am Main) mit einer eigens angefertigten stabilen Klemmvorrichtung für die Adsorberröhrchen werden direkt über den jeweiligen Kammern montiert. Die Abwärtsbewegung zum Einführen der Adsorberröhrchen wird in der Geschwindigkeit mit Zuluft-Drosselventilen auf etwa 0,1 m/s eingestellt. Eine pneumatische Ventileinheit ermöglicht die automatische Zeitsteuerung für das Einführen und Entfernen der Adsorberröhrchen. Die Ventileinheit wird über ein mit der Automatisierungssoftware LabView (National Instruments Deutschland GmbH, München) entwickeltem Programm der Firma efm-systems GmbH, Stuttgart, angesteuert. Jeder Zylinder ist damit eigenständig zeitgesteuert programmierbar.

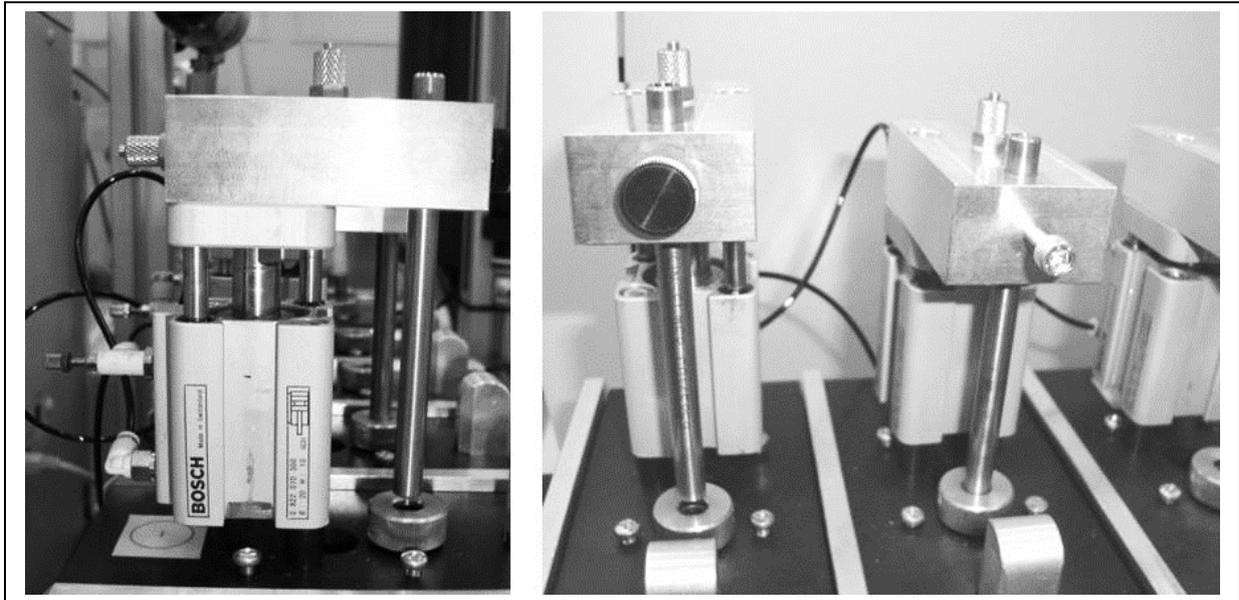


Abbildung 5-9 Automatisierte μ CTE-Mikroammer. Links: Seitenansicht. Rechts: Frontalansicht.

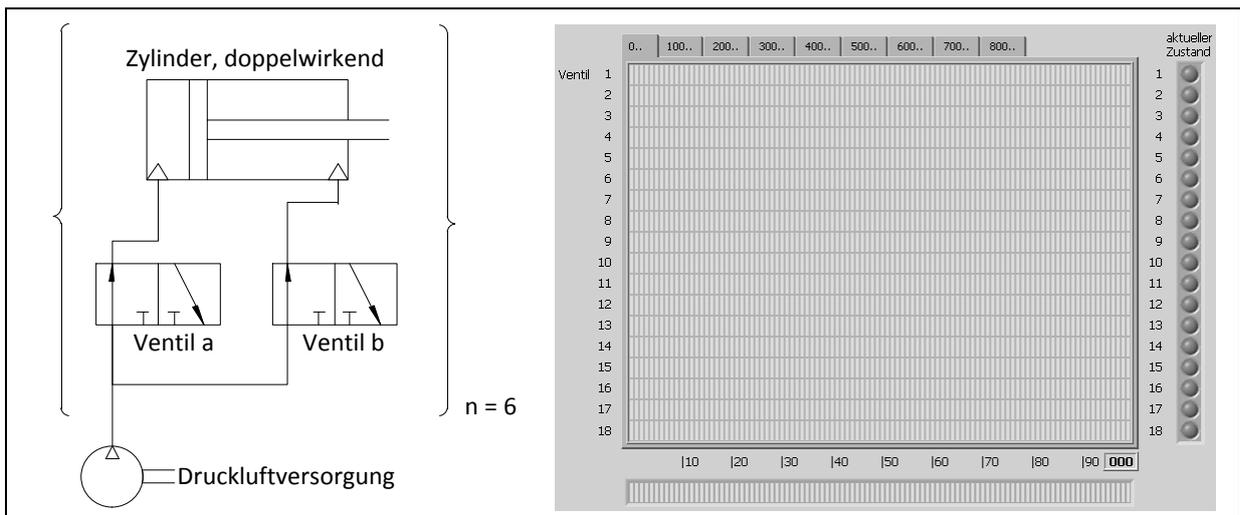


Abbildung 5-10 Automatisierung der μ CTE-Mikroammer. Links: Schema der pneumatischen Ansteuerung. Rechts: Softwareoberfläche.

Die vorgenommene Automatisierung ermöglicht die Aufnahme von Emissions-Zeitverläufen aus einem Material mit bis zu sechs unabhängigen Probenahmezeitpunkten bei Belegung aller Kammern mit demselben Material. Bei völlig unbekanntem Material können bis zu sechs unterschiedliche Probenahmedauern definiert werden, um einerseits ein Überladen der Adsorberröhrchen zu verhindern und andererseits ausreichend VOC für die spätere Analytik zu sammeln. Dies erübrigt zeitraubende Probenvorbereitungen und Wiederholungsmessungen bei falscher Beladung der Adsorberröhrchen aufgrund eines unbekanntem Emissionsverhaltens des zu untersuchenden Materials.

5.3.4 Spülgas

Vorversuche zeigten, dass die Verwendung kostengünstiger Reinstluft bei Messungen mit erhöhter Temperatur zu oxidativem Abbau einiger VOC und SVOC führte. Dieser Effekt konnte selbst bei Verwendung inerter Kammermaterialien beobachtet werden und ist direkt auf die Anwesenheit von Luftsauerstoff zurückzuführen. Zur Erfüllung der Anforderung aus Kapitel 3.2.3: keine Veränderung der emittierten VOC durch die Probenahme muss folglich ein sauerstofffreies Inertgas eingesetzt werden, welches a) kostengünstig und b) der Luft weitgehend ähnlich ist. Somit wurde für die Kammermessungen die Verwendung von Reinststickstoff als Spülgas festgelegt. Dieses wird mittels eines Stickstoff-Gasgenerators (ZNG1, F-DGS, Evry Cedex, Frankreich) und nachgeschalteter Aktivkohle-Filtration (Hydrocarbon Trap N9301192, PerkinElmer LAS GmbH, Rodgau-Jügesheim) direkt am Laborplatz in erforderlicher Reinheit 5.0 erzeugt. Der Filter entfernt detektierbare Restspuren gasförmiger organischer Verbindungen.

Aufgrund der nicht eindeutigen Sachlage über den Einfluss der Feuchte des Spülgases auf das Ergebnis der Messung bei 23 °C (siehe Kapitel 4.6) wird gemäß ISO 554 eine Befeuchtung auf 45 % rel. Feuchte vorgenommen, um mögliche Variationen der im Modell ermittelten Daten mit denen unter realen Umgebungsbedingungen sicher ausschließen zu können. Die Befeuchtung erfolgt mittels einem Diffusions-Befeuchter (Perma Pure NAFION® Befeuchter MH-110-48-F, an-syco GmbH, Karlsruhe). Damit wird das Spülgas für die Messung bei 23 °C auf 45 % relative Feuchte konditioniert. Der Befeuchter besteht aus einer Nafion-Austauschermembran, welche außenseitig mit Reinstwasser mit geringem hydrostatischem Druck von $p(h) = 40$ cm Wassersäule beaufschlagt wird. Die Membran tauscht Reinstwasserdampf mit dem innenseitig strömenden Reinstgas aus. Durch die verwendeten Parameter der Reinstgasströmung $v = 600$ ml/min, Temperatur des Reinstwassers und -Gases von $T = 23$ °C, Innendurchmesser des Nafion-Rohrs von $d = 2,18$ mm und Länge der Austauschermembran $l = 1,22$ m erreicht man eine Befeuchtung von 45 ± 5 % relativer Feuchte, was den Vorgaben der ISO 554 für Normklimata für die Konditionierung und/oder Prüfung entspricht.

Die Feuchte des Spülgases wird am Ausgang der Messkammer durch ein Temperatur-Feuchte-Messgerät im drucklosen Abluftstrom gemessen. Die Messungen bei erhöhter Temperatur zum Screening kritischer Verbindungen werden ohne Luftbefeuchtung durchgeführt. Der Wassereintrag in das Adsorber-Röhrchen zum einen wäre so hoch, dass in der darauffolgenden Analytik ein Einfrieren der Kühlfalle und somit Ausfall des Messsystems zu erwarten ist. Zum anderen ermöglicht die verwendete Mikrokammer keine externe Befeuchtung bei erhöhter Temperatur. Somit wird der Befeuchter bei Messungen mit erhöhter Temperatur durch einen manuell betätigten ventilgesteuerten Nebenfluss umgangen. Der Gasfluss durch die μ CTE-Mikrokammer wird mittels eines sich in der Kammer befindlichen fixen Restriktors durch den Vordruck des Spülgases eingestellt.

Folgendes Fließdiagramm in Abbildung 5-11 verdeutlicht den kompletten Gasweg zur Versorgung der Mikrokkammer:

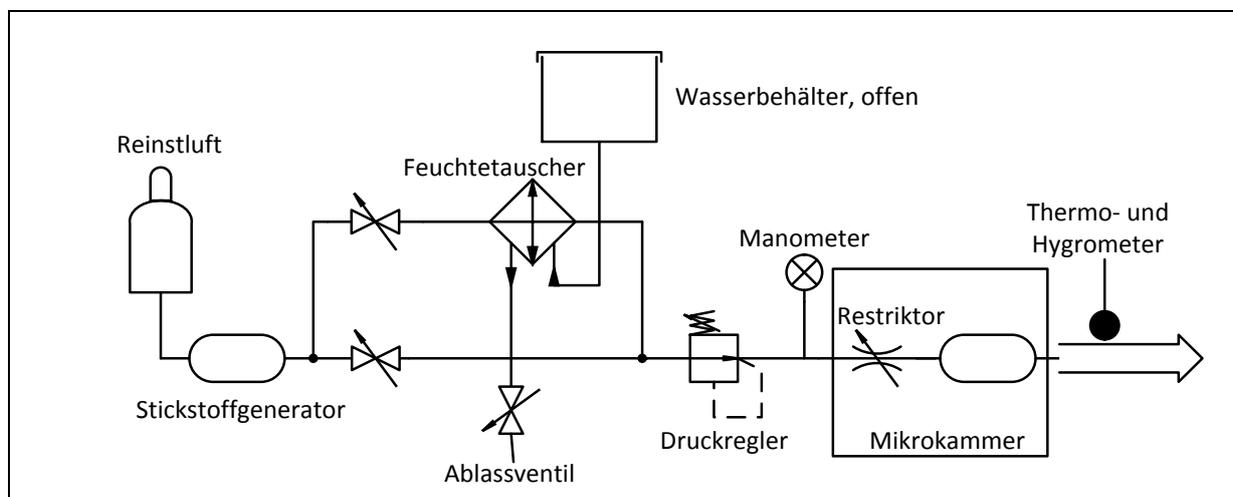


Abbildung 5-11 Gasflussschema zur Versorgung der Mikrokkammer

5.3.5 Probenahme

Die angepasste Mikrokkammerprüfung wird in Anlehnung an die erste-Stufe-Prüfung der ISO 16000-25 beschriebenen Verfahren durchgeführt (ISO 16000-25 2012-01). Die zu untersuchende Materialprobe wird dabei in eine inerte beheizbare Mikrokkammer gegeben, welche mit Stickstoff mit einer Mindestanforderung der Reinheit 5.0 permanent gespült wird.

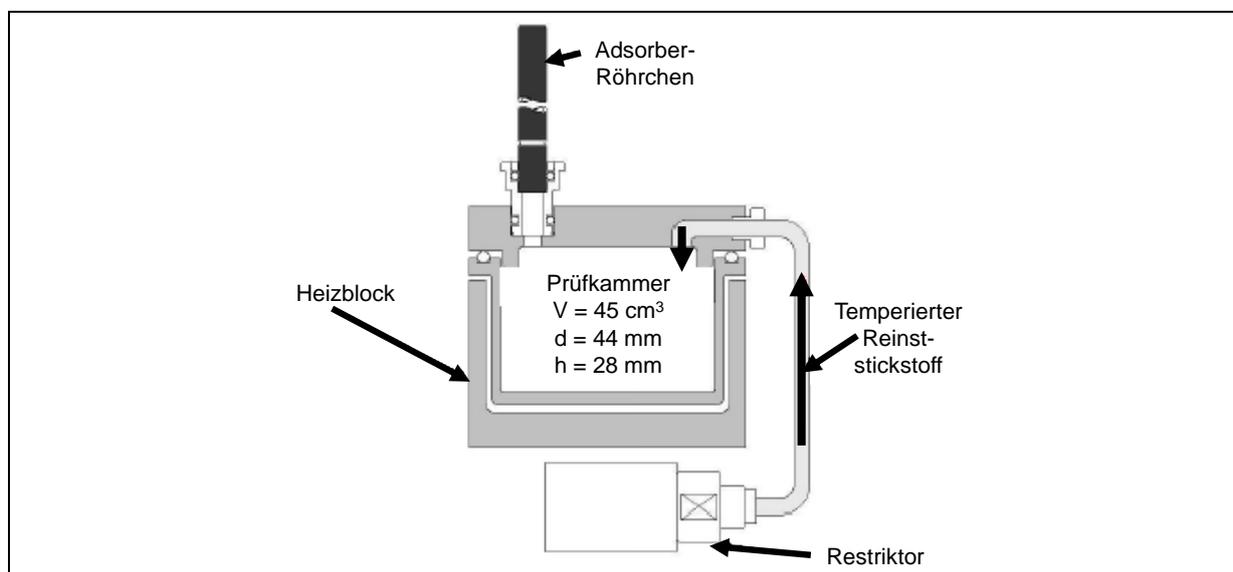


Abbildung 5-12 Schematischer Aufbau der Mikrokkammer μ CTE (Bildquelle: (Woolfenden und Davies 2010, angepasst)

Während der Probenahme wird die Probe in der Mikroammer auf die Prüftemperatur konditioniert. Durch die Einleitung von Reinststickstoff werden die in den Kammerraum ausgasenden Stoffe verdrängt und über ein Adsorber-Röhrchen geführt. In diesem Röhrchen werden die Stoffe vom verwendeten Adsorbens festgehalten, während das gereinigte Spülgas am Ende des Röhrchens austritt. Nach Probenahme befinden sich alle Stoffe, die während des Versuches aus der Probe ausgetreten sind, in adsorbierter Form auf dem Adsorber-Röhrchen. Die kontinuierliche Spülung der Kammer verhindert das Einstellen eines Gleichgewichts der Dampfdrücke zwischen den noch in der Probe enthaltenen und den bereits in die Gasphase übergegangenen Stoffen. Dies entspricht den Verhältnissen, denen reale Komponenten im Reinraum ausgesetzt sind. Zur Ermittlung des Blindwerts des Systems wird die gesamte Probenahme mit einer leeren Kammer parallel zur eigentlichen Messung verfahren. Somit ist die einzige Variable das Einbringen der Probe in die gesamte Analyse.

5.3.6 Probenahmezeitpunkt

Die meisten bestehenden Normen und Richtlinien führen Emissionsmessungen an Materialien 28±2 Tage nach Applikation durch (siehe Kapitel 0). Ob diese Zeitdauer von 28 Tagen und das Zeitfenster von ±2 Tagen für die Probenvorkonditionierung nach Applikation für die hier beschriebene Methode übertragbar ist, sollen folgende Betrachtungen aufzeigen.

Dazu werden in der Literatur beschriebene zeitliche Verläufe von VOC-Materialemissionen detailliert bewertet. Ziel ist dabei die Verifikation, dass der Wert 28±2 Tage nach Applikation für den Probenahmezeitpunkt a) ein praktikabler Wert zur Erfassung der Emissionen nach Applikation der Materialien in eine reale Produktionsumgebung ist und b) das Zeitfenster von ± 2 Tagen keinen signifikanten Einfluss auf das Messergebnis hat. Kann ein Zeitfenster von ±2 Tagen vorgegeben werden, müssen arbeitsfreie Tage an Wochenenden und Feiertagen bei der Durchführung der Methode nicht berücksichtigt werden.

In folgender Abbildung 5-13 sind die durch Emissionskammermessungen bestimmten TVOC-Werte ausgewählter Materialien basierend auf Daten des Umweltbundesamtes einen Tag, drei Tage, zehn Tage und 28 Tage nach Applikation und Einbringen in die Emissionskammer als Funktion der Zeit aufgetragen (Horn et al. 2007). Der TVOC-Wert berechnet sich aus der oberflächenspezifischen Emissionsrate unter Verwendung des Modellraums gemäß dem AgBB-Schema (AgBB 2012). Somit korreliert der TVOC-Wert mit der oberflächenspezifischen Emissionsrate.

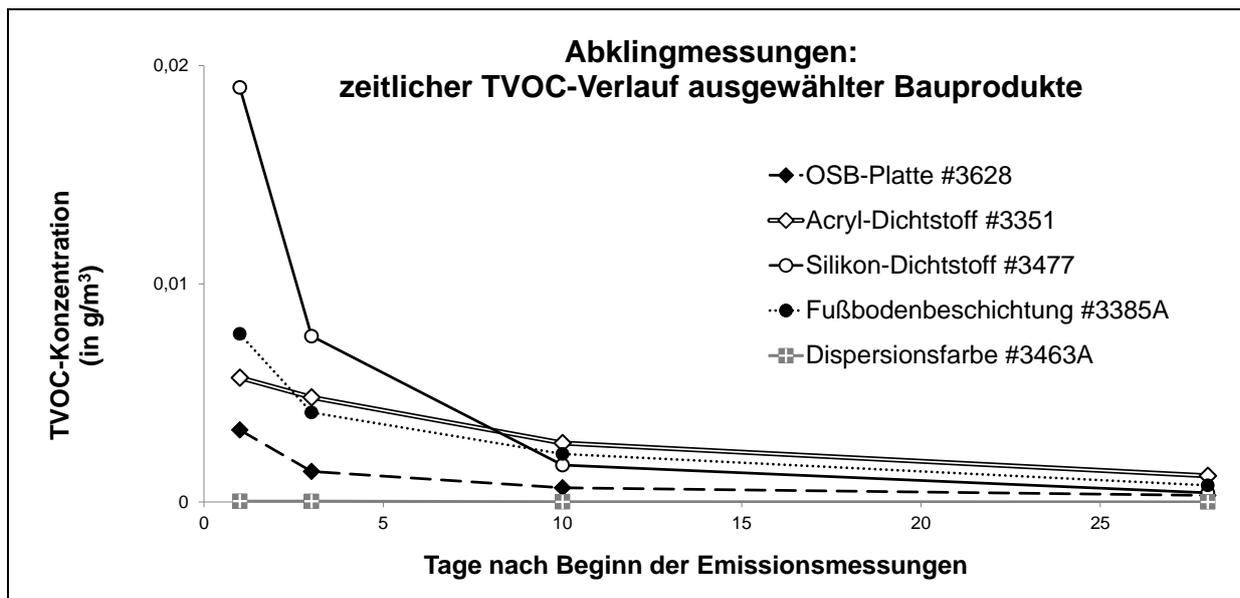


Abbildung 5-13 Abklingmessungen – zeitlicher TVOC-Verlauf ausgewählter Bauprodukte. Die Daten sind aus dem Forschungsbericht 202 62 320 des Umweltbundesamtes entnommen (Horn et al. 2007).

Alle ausgewählten Bauprodukte zeigen deutlich ein exponentielles Abklingen der TVOC-Werte und somit der oberflächenspezifischen Emissionsrate mit der Dauer der Exposition. Darüber hinaus setzt sich der TVOC-Wert zu den unterschiedlichen Messzeitpunkten nicht im jeweils gleichen Verhältnis der einzelnen VOC zusammen. Niedermolekulare VOC (nmVOC) sind aufgrund des höheren Dampfdrucks leichter flüchtig als mittelmolekulare (mmVOC) und hochmolekulare VOC (hmVOC). Folgende Liste beinhaltet die Siedepunkte (T_b) und Molekulargewichte (MW) der betrachteten VOC-Unterklassen:

- **Niedermolekulare VOC (nmVOC: $T_b < 120 \text{ °C}$)**
 - Essigsäure: $T_b = 118 \text{ °C}$ MW = 60 g/mol
- **Mittelmolekulare VOC (mmVOC: $120 \text{ °C} < T_b < 220 \text{ °C}$)**
 - Tetramethylcyclopentasiloxan: $T_b = 210 \text{ °C}$ MW = 370 g/mol
 - n-Nonan: $T_b = 151 \text{ °C}$ MW = 128 g/mol
 - n-Undecan: $T_b = 195 \text{ °C}$ MW = 156 g/mol
 - Ethandiol: $T_b = 197 \text{ °C}$ MW = 62 g/mol
- **Hochmolekulare VOC (hmVOC: $T_b > 220 \text{ °C}$)**
 - Decamethylcycloheptasiloxan: $T_b = 336 \text{ °C}$ MW = 518 g/mol

Folgende in Kapitel 3.2.2 festgelegten Anforderungen gelten für eine sinnvolle Emissionsanalyse:

- Von Materialien sollten nur flüchtige Bestandteile des Materials an sich erfasst werden und nicht Bestandteile des flüchtigen Lösemittels oder Quervernetzers.
- Die zu erfassenden flüchtigen Materialbestandteile müssen noch in messbarer Konzentration ausgasen.

Dazu muss das zu untersuchende Material zum einen vollständig durchreagiert haben und zum anderen noch ausreichend Emissionen oberhalb der Messgrenze des Systems aufzeigen. Das Spektrum der einzelnen VOC-Emissionen hängt direkt mit dem Molekulargewicht und der damit verbundenen Molekülgröße zusammen. Meist sind niedermolekulare VOCs Bestandteile des rezepturbedingten Lösemittels oder Polymer-Vernetzers, beispielsweise Essigsäure in Silikondichtstoffen. Hochmolekulare VOCs sind meist Bestandteil des eigentlichen Materials, beispielsweise Weichmacher in Kunststoffen. Die unterschiedlichen Abklingkinetiken in Abhängigkeit der VOC-Unterklassen werden in der folgenden Abbildung 5-14 verdeutlicht. Hierbei wird zu den entsprechenden Tagen nach Beginn der Emissionsmessungen jeweils die Konzentration einer exemplarisch emittierenden Verbindung der einzelnen VOC-Unterklassen aufgetragen.

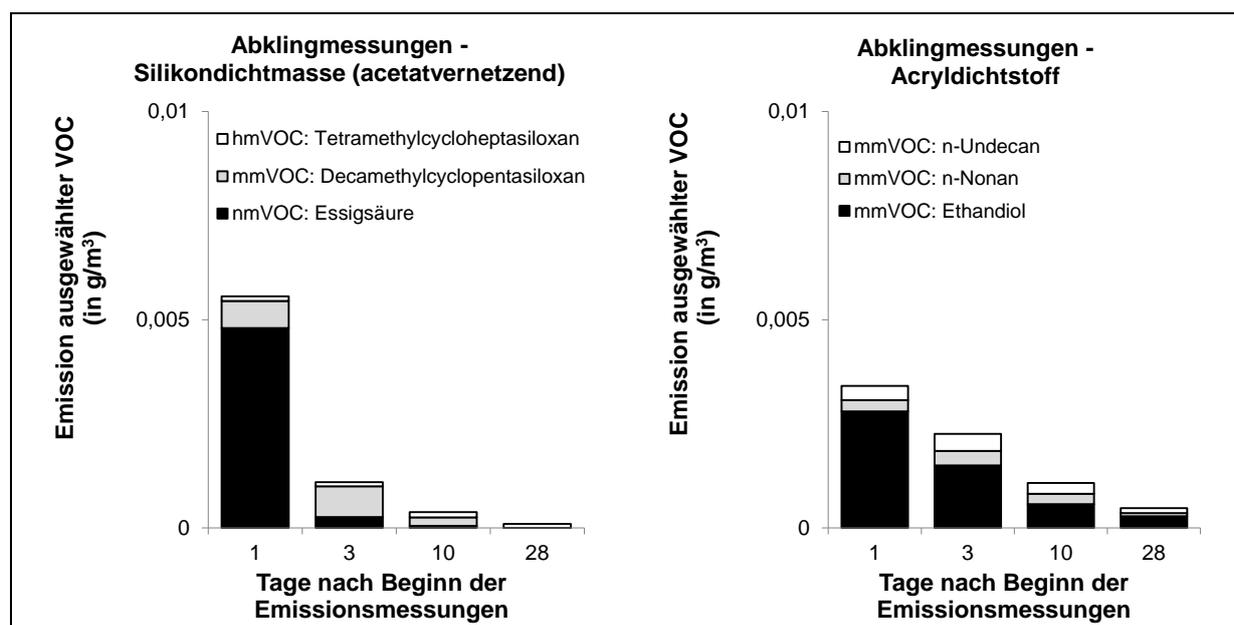


Abbildung 5-14 Abklingmessungen – Konzentrationen ausgewählter VOC in Abhängigkeit der Expositionsdauer. Die Daten sind aus dem Forschungsbericht 202 62 320 des Umweltbundesamtes entnommen (Horn et al. 2007).

Einen Tag nach Applikation der acetatvernetzenden Silikondichtmasse stellt die Essigsäure (Acetat) mit $0,005 \text{ g/m}^3$ als nmVOC den Hauptanteil an der TVOC-Gesamtemission. Nach 28 Tagen konnte jedoch keinerlei Acetat-Emission mehr nachgewiesen werden. Beim Acryldichtstoff hingegen sind Emissionen aller drei mmVOC nach 28 Tagen weiterhin messbar. Dies bestätigt die Annahme, dass leichter flüchtige VOC anfänglich stärker emittieren, aber auch schneller bis unter die analytische Nachweisgrenze abklingen. Die Konzentration an hmVOC ändert sich von der Messung nach einem Tag Expositionsdauer bis zur Messung nach 28 Tagen Expositionsdauer nicht signifikant. Somit ist eine Messung nach 28 Tagen Ablagerzeit gemäß ISO 16000-9 und ISO 16000-10 praktikabel und erfüllt dabei die geforderten Kriterien. Ein aufgrund der Robustheit und Praktikabilität der zu entwickelnden Methode gefordertes großzügiges Zeitfenster von ± 2 Tagen hat gemäß vorliegender Analyse von Literaturdaten keinen signifikanten Einfluss auf die Messergebnisse, was durch den flachen abklingenden Verlauf der TVOC-Konzentration ab 20 Tagen nach Beginn der Messungen in Abbildung 5-13 verdeutlicht wird. Somit kann für die zu entwickelnde Methode der Probenahmezeitpunkt von 28 ± 2 Tagen übernommen werden. Erfahrungsgemäß nimmt eine neu errichtete Reinraumproduktion nicht früher als vier Wochen nach

der Installation großflächiger VOC-Quellen (Decke, Wand, Boden) und initial stärker ausgasender Materialien (Dichtungsstoffe) eine kontaminationskritische Produktion auf. Anders gestaltet sich jedoch die Lage bei Renovierungen. Hier muss der Zeitpunkt einer Wiederaufnahme der Produktion im Spannungsfeld der zu erwartenden Materialemissionen und einem möglichst kurzen Betriebsstillstands optimiert werden. Dazu sind gegebenenfalls zusätzliche Emissionsmessungen bei verkürzten Probenahmezeitpunkten notwendig, welche jedoch nicht Bestandteil dieser Arbeit sind.

5.3.7 Temperatur

Die klassifizierende Messung bei Raumtemperatur wird bei 23 °C durchgeführt. Dies entspricht den Normbedingungen nach ISO 554 (ISO 554 1976-07). Viele zu den kritischen Verbindungen zählende Substanzen gasen bei Raumtemperatur nur weit unterhalb der Detektionsgrenze aus. Eine erhöhte Probenahmetemperatur steigert die Emissionsrate vieler schwerflüchtiger Verbindungen fast exponentiell. Die Untersuchung nach kritischen Verbindungen muss deshalb bei erhöhter Temperatur durchgeführt werden. Es darf jedoch bei den zu testenden Materialien noch keine unerwünschte thermische Zersetzung einsetzen (siehe Kapitel 4.7). Die Prüftemperatur für kritische Verbindungen muss deshalb unterhalb der maximal zulässigen Dauereinsatz-Temperatur T_{set} beziehungsweise der Glasübergangstemperatur T_G liegen. Bei der Glasübergangstemperatur T_G fängt die thermische Zersetzung der untersuchten Materialien an. Folgende Tabelle gibt für ausgewählte Polymere deren maximale Dauer-Einsatztemperatur T_{set} , maximale Temperatur T_{max} für einen Kurzeinsatz und Glasübergangstemperatur T_G an (Kern 2013):

Polymer-Material	T_{set}	T_{max}	T_G
Polyamid 6 extrudiert (PA 6)	90 °C	180 °C	220 °C
Polyamid 66 extrudiert (PA 66)	90 °C	200 °C	260 °C
Polyethylen hoher Dichte (PE-HD)	90 °C	100 °C	135 °C
Polymethylmethacrylat (PMMA)	90 °C	100 °C	110 °C
PUR-Elastomer (TPU 59D)	90 °C	120 °C	140 °C
Polyoxymethylen Copolymer (POM-C)	100 °C	140 °C	167 °C
Polyethylenterephthalat kristallin (PET)	100 °C	180 °C	250 °C
Polypropylen Homopolymer (PP-H)	100 °C	140 °C	163 °C
Polyurethan kompakt wärmestabilisiert (PUR 5220)	120 °C	180 °C	190 °C
Polycarbonat (PC)	125 °C	140 °C	148 °C
Polyetheretherketon (PEEK)	240 °C	300 °C	340 °C
Polytetrafluorethylen (PTFE)	260 °C	300 °C	327 °C

Tabelle 5-3 Maximale Dauer-Einsatztemperatur T_{set} , maximale Temperatur für kurzzeitigen Einsatz T_{max} und Glasübergangstemperatur T_G ausgewählter Polymere

Bei allen aufgelisteten Materialien ist eine Messung bis 90 °C unbedenklich durchführbar. Die Glasübergangstemperatur T_G der meisten Epoxy-Systeme liegt ebenfalls bei über 90 °C (Zhou und Lucas 1999). Höhere Temperaturen können bei einigen Materialien zu thermischer Zersetzung führen und sollten daher nicht angewendet werden. Somit wird für die hier vorgestellte Methode eine Probenahmetemperatur von $T = 90\text{ °C}$ zur Messung von potentiell ausgasenden kritischen Verbindungen angewendet.

5.3.8 Spülgasfluss

Der Spülgasfluss wird durch die Verwendung der Tenax-Sorptionsröhrchen vorgegeben und soll zwischen 20 und 200 ml/min liegen (Woolfenden 2010a). Es wird im Hinblick auf kurze Probenahmezeiten und dem zu erwartenden erhöhten Gegendruck der Adsorptionsröhrchen ab 100 ml/min ein Spülgasfluss von 100 ml/min gewählt.

5.3.9 Vorspülung der Mikroammer

Nach Einbringen der Probe und Verschluss der Emissionskammer muss die eingeschlossene Raumluft vor Probenahme eliminiert werden. Dies geschieht durch ein Vorspülen der Kammer mit Reinststickstoff. Um eine ausreichende Spülung der verwendeten Emissionskammer mit einem Kammervolumen von $V = 45\text{ ml}$ zu gewährleisten, wird diese mit mindestens dem zehnfachen des Kammervolumens gespült, ehe das Adsorptionsröhrchen mit dem Kammerausgang zur Probenahme verbunden wird. Somit beträgt bei einem Spülgasfluss von 100 ml/min die Dauer der Kammervorspülung 5 min für die Messung bei 23 °C. Nach Beenden der Probenahme bei Raumtemperatur wird das Adsorberröhrchen entfernt.

Das Adsorberröhrchen für die Messung bei 90 °C wird ohne Öffnen der Mikroammer nach der Messung bei 23 °C an denselben Kammerausgang angeschlossen, siehe Abbildung 6-2. Das zu untersuchende Material wird bei der Messung bei 23 °C denselben klimatischen Bedingungen gemäß ISO 554 ausgesetzt wie bei der vorangegangenen Probenkonditionierung über 28 Tage. Somit erfährt die Materialprobe keinerlei Veränderungen während der Messung bei 23 °C, sodass diese Materialprobe in der Kammer verbleibend weiterhin für die Messung bei 90 °C verwendet werden kann. Eine weitere Vorspülung der Emissionskammer für die Messung bei 90 °C ist demnach nicht notwendig.

5.3.10 Aufheizkinetik der Mikroammer

Die Probenahme für die 90 °C-Messung soll direkt mit dem Aufheizen der Mikroammer ab 23 °C beginnen und nach Erreichen der Zieltemperatur von 90 °C über eine definierte Zeitspanne beibehalten werden. Die schon während der Aufheizphase austretenden flüchtigen Verbindungen werden somit ebenfalls auf den Adsorberröhrchen zurückgehalten und stehen der späteren Analytik zur Verfügung. Die hypothetische Gefahr eines möglicherweise totalen Ausgasens einer kritischen Verbindung während der Aufheizphase und damit verbunden die Nichtdetektierbarkeit dieser Verbindung wird damit vermieden. Die direkte Vergleichbarkeit der Ergebnisse bleibt durch die Verwendung der identischen Kammer mit derselben Aufheizkinetik auch in verschiedenen Labors gewährleistet. Zur Bestimmung der Aufheizdauer wird die Aufheizkinetik der μCTE120 -Mikroammer beim Einschalten der Heizregelung bis zum Erreichen der Zieltemperatur von 90 °C aufgenommen. Eine ausreichend engmaschige Temperaturaufzeichnung erlaubt dabei die notwendige enge Eingrenzung des Übergangs der Aufheizphase in die Haltephase.

Es ergibt sich folgender Wert: Nach acht Minuten erreicht die μ CTE-Mikrokammer die in Kapitel 5.3.7 festgelegte Solltemperatur von 90 °C, siehe Abbildung 5-15. Die Gesamtdauer der Probenahme von 10 min wird im folgenden Kapitel 5.3.11 näher erläutert.

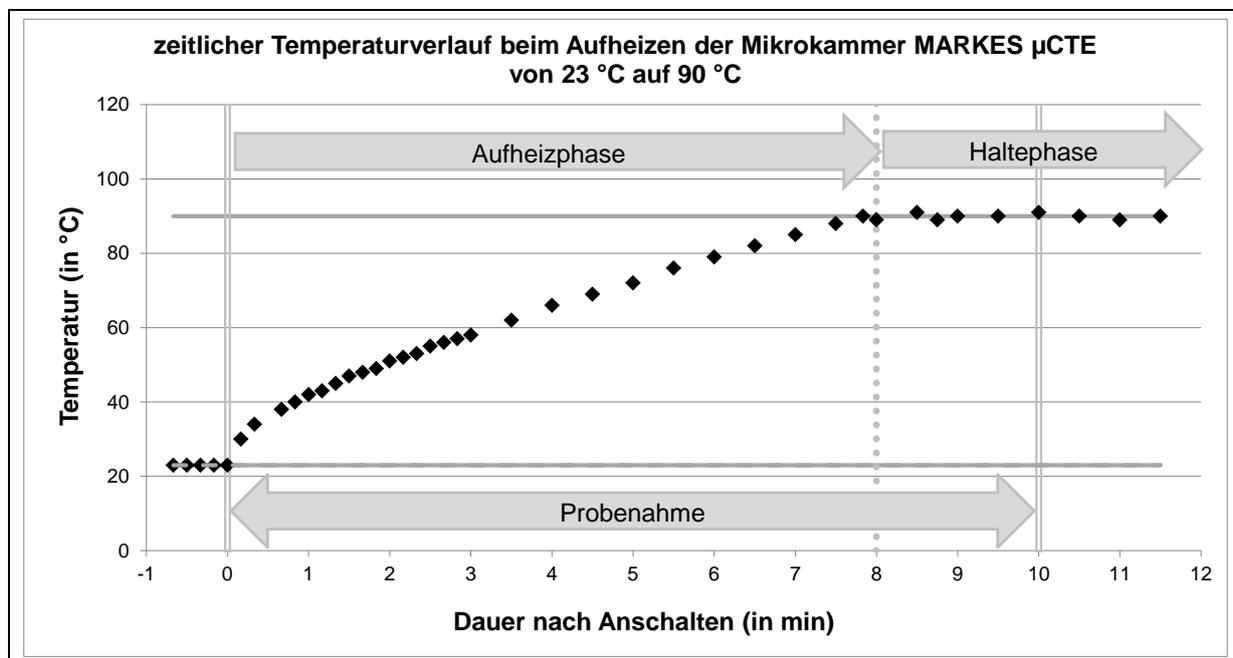


Abbildung 5-15 Festlegung der Probenahmedauer von 10 min für die 90 °C-Messung basierend auf der Aufheizphase der Mikrokammer von 8 min und einer zweiminütigen Probenahmezeit während der Haltephase, siehe Kapitel 5.3.11.

5.3.11 Probenahmedauer

Die jeweilige Dauer der Probenahme bei Raumtemperatur und 90 °C muss so gewählt werden, dass mit einem festgelegten Parametersatz zum einen eine ausreichende Empfindlichkeit der Methode gewährleistet ist und zum anderen stark emittierende Materialien sicher vermessen werden können. Es darf zu keinem Verlust von VOC-Zielanalyten aufgrund eines Durchbruchs oder Überschreitens der maximalen Kapazität an der Ausströmseite der Adsorberröhrchen kommen. Von Durchbruch spricht man, wenn ein Zielanalyt vom Adsorber aufgrund der chromatischen Eigenschaft des Adsorbentmaterials nicht mehr zurückgehalten werden kann und am Ende des Adsorbentbetts wieder ausgespült wird. Ein Überschreiten der Kapazität tritt ein, wenn alle Adsorptionsplätze im Adsorbentbett vom Zielanalyten besetzt sind und keine weiteren Moleküle mehr adsorbieren können. Beide Effekte führen zu Minderbefunden und sind somit zu vermeiden.

Die ideale Probenahmedauer für die Messung bei 23 °C wird aufgrund der Kenndaten der verwendeten Adsorberröhrchen bestimmt. Das Durchbruchvolumen (V_b) von n-Hexan als das flüchtigste VOC beträgt bei den verwendeten Tenax-Adsorberröhrchen (siehe Kapitel 5.3.2) etwa $V_b = 6,3$ L pro Röhrchen bei 20 °C (Scientific Instrument Services 2012). Bei einem Spülgasfluss von 100 ml/min (siehe Kapitel 5.3.4) beträgt demnach die maximale Probenahmedauer für n-Hexan 60 min. Dieser Wert wird als fester Parameter für die hier vorgestellte Methode für die Emissionsmessung bei 23 °C übernommen. Versuche mit sehr stark ausgasenden Materialien bei 23 °C zeigen keinen Durchbruch auf ein zweites in Serie geschaltetes Adsorberröhrchen bei

60 min Probenahmezeit. Die Kapazität des verwendeten Adsorberröhrchens wird somit nicht überschritten.

Die Messdauer für die 90 °C-Messung wird identisch experimentell eingegrenzt. Die sehr stark ausgasende Epoxid-Bodenbeschichtung Sikafloor SR 261 (Probennummer 39, siehe Tabelle 6-1) wird 28 Tage nach Applikation einer Mikroammerprüfung bei 90 °C und einer Probenahmezeit von 60 min unterzogen. Die ausgasenden VOC werden in zwei in Serie geschaltete Adsorberröhrchen (Messwert und Durchbruch) zurückgehalten und gemäß Kapitel 0 analysiert. Es konnte auf beiden Mess- und Durchbruch-Adsorberröhrchen in beträchtlicher Menge Benzylalkohol identifiziert werden, siehe Abbildung 5-16.

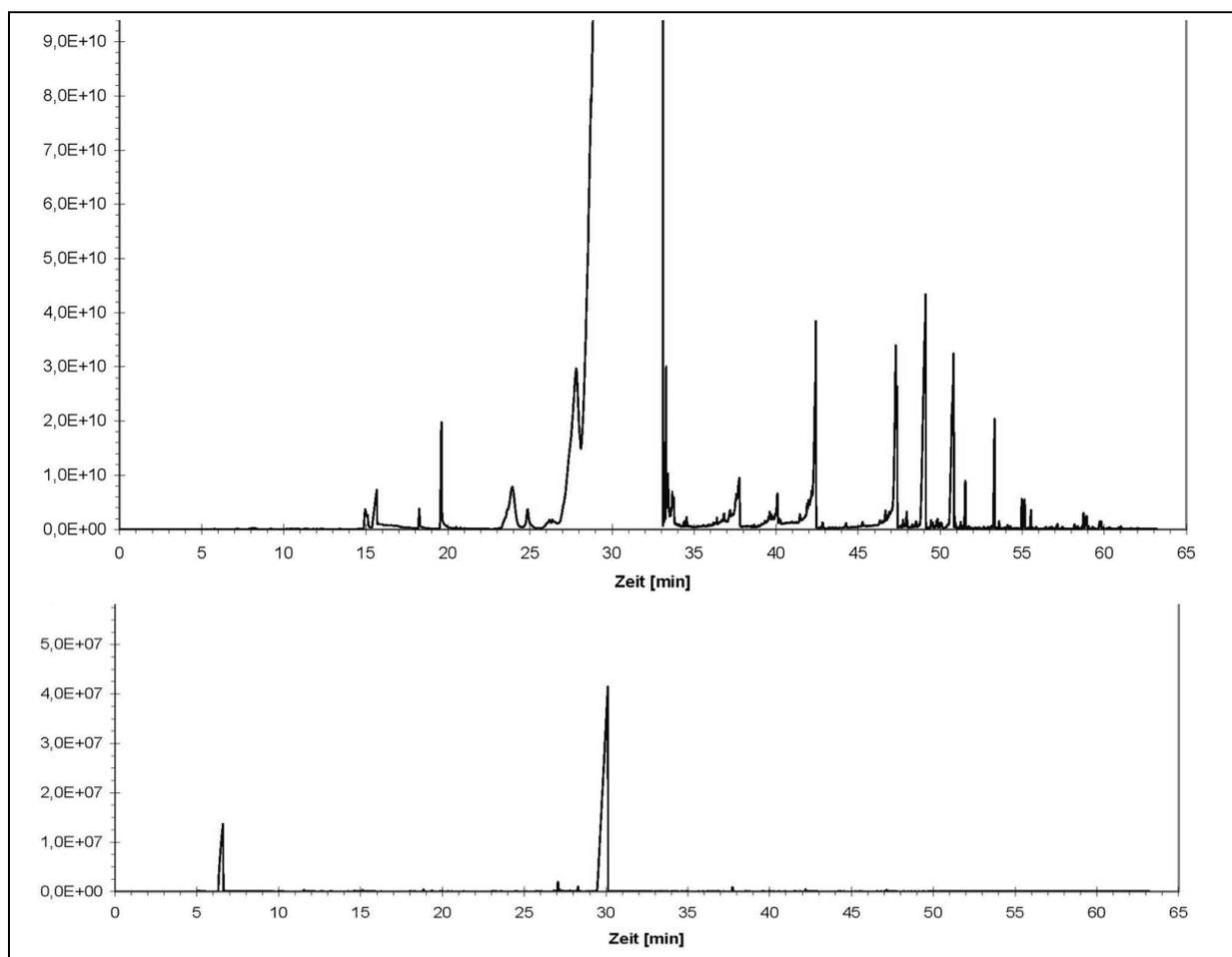


Abbildung 5-16 Chromatogramm zur Festlegung der Probenahmezeit bei 90 °C einer sehr stark ausgasenden Materialprobe – Probenahmedauer $t = 60$ min. Oben: Messwert. Unten: Durchbruch. Eine quantitative Auswertung des Messwertröhrchens ist aufgrund des Durchbruchs von Benzylalkohol ($RT = 30$ min) nicht mehr möglich.

Die nach einer Probenahmezeit von 30 min bei 90 °C auf dem Röhrchen adsorbierte Masse an Benzylalkohol führt zu einer Sättigung des MS-Detektors bei einem Intensitätswert von $1 \cdot 10^{11}$. Der Peak des Hauptmittelen Benzylalkohol wird deshalb oben abgeschnitten. Eine Quantifizierung ist damit ausgeschlossen. Eine Verringerung der Detektorantwort kann durch einen höheren Splitwert erreicht werden. Darüber hinaus konnte ein deutliches Durchbrechen des Hauptmittelen-

ten Benzylalkohol festgestellt werden, sodass das verwendete Messwert-Adsorberröhrchen überladen war. Weniger Substanzmasse auf dem Adsorberröhrchen erreicht man jedoch ausschließlich durch Verkürzen der Probenahmezeit. Nach einer Reduktion auf 10 min Probenahmezeit inklusive Aufheizphase konnte ein Durchbruch der Zielsubstanz Benzylalkohol vermieden werden.

5.3.12 Zusammenfassung: Verwendete Parameter

Parameter	Wert	
Probenahmezeitpunkt (siehe Kapitel 5.3.6)	28±2 Tage nach Applikation	
Probenahmetemperatur (siehe Kapitel 5.3.7)	23 °C	90 °C
Befeuchtung des Spülgases (siehe Kapitel 5.3.4)	45 % rel. Feuchte	trocken
Spülgasfluss (siehe Kapitel 5.3.8)	100 ml/min	
Vorspülung der Kammer (siehe Kapitel 5.3.9)	5 min	--
Probenahmedauer (siehe Kapitel 5.3.10)	60 min	10 min *)
*) Gesamtzeit ab Start Aufheizen der Mikrokammer von 23 °C auf 90 °C, siehe Kapitel 5.3.10		

Tabelle 5-2 Zusammenfassung der verwendeten Messparameter

5.4 VOC-Analytik

5.4.1 Auswahl eines geeigneten Messverfahrens

Folgende Tabelle 5-3 stellt die notwendigen erforderlichen Leistungsmerkmale für ein VOC-Messverfahren bei Emissionskammermessungen den einzelnen in Kapitel 4.8 umrissenen analytischen Messverfahren gegenüber, welche zur VOC-Analytik prinzipiell eingesetzt werden können.

Messverfahren / Anforderung	Direktanzeigende Probenahmeröhrchen	CRDS	PID	IMS	SAW	PTR-TOF-MS	TD-GC/MS
Quantifizierbares Verfahren	+	+	+	+	+	+	+
Für Kammermessungen geeignet	+	+	+	+	0	+	+
Etablierte Methode	+	0	+	+	+	0	+
Für VOC-Analytik geeignet	0	-	0	0	0	+	+
Nachweis von Siloxanen, Phthalaten, Aminen und Organophosphaten	-	-	0		0	+	+
Qualitative Identifikation	+ ***)	-	0	0	0	+	+
Nachweisempfindlichkeit im einstelligen ppt(V)-Bereich	-	- *)	-	-	+**)	+	+
+ erfüllt, 0 bedingt erfüllt, - nicht erfüllt *) kommerzielle Systeme erreichen den unteren ppb(V)-Bereich **) detektiert nur Oberflächenverunreinigungen ***) in Abhängigkeit der vorgenommenen Röhrchenauswahl							

Tabelle 5-3: Bewertung der verfügbaren Messverfahren bezüglich VOC-Analytik

Nur das analytische Verfahren der **Thermodesorption gekoppelt mit Gaschromatographie und Massenspektroskopie (TD-GC/MS)** erfüllt alle notwendigen Anforderungen für die Analyse von VOC aus Kammermessungen. Neben VOC (Woolfenden 2012) können mittels TD-GC/MS die als kritisch eingestufteten Verbindungsklassen der Siloxane (Homma et al. 2000), Phthalate (Claussen et al. 2004), Organophosphate (Salthammer et al. 2003) und mit Einschränkung Amine (Özel et al. 2010) nachgewiesen werden. Es wird somit als das am besten geeignete Verfahren ausgewählt. Folgende Messgeräte werden für den Aufbau des Messplatzes eingesetzt (alle Geräte von PerkinElmer LAS GmbH, Rodgau):

- Gaschromatograph: Clarus 600

- Massenspektrometer: Clarus 600T
- Thermodesorber: Turbomatrix ATD 650
- Säule: Elite 5-MS, Länge = 60 m, Innendurchmesser = 0,25 mm, Filmdicke = 0,25 µm
- Software: TurboMass Version 5.4.2

5.4.2 Auswahl eines geeigneten Adsorbers

Das am meisten verwendete Material als Polymer-Adsorbermatrix für die VOC-Analytik ist Tenax TA mit sehr guten Adsorptions- und Desorptionseigenschaften für alle VOC-Verbindungen (Maier und Fieber 1988). Es zeigt einen sehr geringen Blindwert durch eigene Ausgasungsprodukte oder Restkontaminationen nach thermischer Konditionierung (MacLeod und Ames 1986). Beladene Röhrchen können bis über einen Monat problemlos bei Raumtemperatur ohne signifikanten Verlust der Probe gelagert werden (De Bortoli et al. 1992). Je nach zu untersuchender Verbindungsgruppe können aber auch andere Adsorbermaterialien zum Einsatz kommen (Woolfenden 2010b). Mehrbettadsorber decken einen sehr weiten Substanzbereich von VVOC bis zu SVOC ab (Mastrogiacomo et al. 1995), bedürfen aber weiterer Untersuchungen zur Robustheit und Bestimmung der adsorbierbaren VVOC (Brown und Crump 2013). Offene Adsorber-Röhrchen werden zur Passivsammlung von VOC verwendet, da die in der Umgebungsluft enthaltenen VOC durch Diffusion an die Adsorbermatrix gelangen (ISO 16017-2 2003-05). Für niedermolekulare organische Verbindungen zeigt Tenax TA teilweise einen deutlichen Durchbruch der Substanz bei größeren Probenahmenvolumen, sodass speziell zur hochsensitiven Analyse von sehr leicht flüchtigen organischen Verbindungen Mehrbettadsorber zu bevorzugen sind (Gallego et al. 2010). Bei einem Probenahmenvolumen von 5 L für Adsorberröhrchen mit einem Innendurchmesser von 5 mm und einer Länge von 89 mm gefüllt mit 150 mg Tenax TA zeigte sich jedoch selbst bei 2-Propanol kein Durchbruch (Rothweiler et al. 1991). VOC können somit bei der Verwendung dieser standardisierten Adsorberröhrchen und einem ausreichend kleinen Probenahmenvolumen quantitativ sicher erfasst werden. Tenax TA erfüllt somit alle notwendigen Anforderungen an eine qualitativ-quantitative VOC-Analytik (Harper 2000) und wird als geeignetes Adsorbens ausgewählt.

5.4.3 Methodenparameter zur VOC-Bestimmung mittels TD-GC/MS

Als leistungsfähige Geräte-Parameter für eine sensitive VOC-Analytik mittels TD-GC/MS haben sich die in VDA 278 beschriebenen Werte bewährt (VDA 278 2011). Diese werden für den analytischen Teil der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Methode verwendet und sind in folgender Tabelle 5-4 detailliert aufgeführt:

Thermodesorption (TD)	
Temperaturen Adsorptionsröhrchen/Ventil/Transfer-Leitung	280 °C
Dauer Desorption 1 (vom Adsorptionsröhrchen zur Kühlfalle)	10 min
Dauer Desorption 2 (von Kühlfalle zum GC)	1 min
Gasfluss Desorption 1	20 ml/min
Gasfluss Säule	1 ml/min
Gasfluss Split-Ausgang	19 ml/min
Untere Temperatur der Kühlfalle	-30 °C
Obere Temperatur der Kühlfalle	280 °C
Haltezeit der Kühlfalle bei oberer Temperatur	20 min
Aufheizrate	40K/s
Trägergas	Helium 5.0
Temperaturprogramm des Gaschromatographs (GC)	
Isothermal	40 °C für 2 min
Gradient	mit 3 K/min bis 92 °C
Gradient	mit 5 K/min bis 160 °C
Gradient	mit 10 K/min bis 280 °C
Isothermal	280 °C für 10 min
Massenspektrometer (MS)	
Lösemittel Wartedauer (Solvent delay)	6 min
Laufzeit der kompletten Methode	54 min
Massenkalibrierung	Standard spectra auto tune
Abtastungsbereich (Scan range)	29-280 m/z
Abtastdauer (Scan duration)	0,2 s
Pause zwischen den einzelnen Abtastungen (inter scan delay)	0,1 s
Temperatur Transfer-Leitung vom GC zum MS	250 °C
Temperatur der Ionenquelle	250 °C

Tabelle 5-4 Verwendete Messparameter für die VOC-Analytik mittels TD-GC/MS (VDA 278 2011)

5.4.4 Qualitative Substanzidentifizierung

Grundlage der qualitativen Substanzidentifizierung ist die Auswertung der durch das Massenspektrometer aufgezeichneten Chromatogramme mit den zugehörigen Retentionszeiten und Massenspektren. Die Gesamtlaufzeit der Methode beträgt 54 min, siehe Kapitel 5.4.3. Der VOC-Bereich erstreckt sich mit der verwendeten Säule von RT = 6,5 min (n-Hexan) bis RT = 38,4 min (n-Hexadekan). Das Massenspektrometer nimmt in jeweils 0,2 s ein Massenspektrum von 29 - 280 m/z auf. Die detektierten Massen, ausgedrückt als Masse pro Ladung m/z, entsprechen dabei den Massen der ionisierten Moleküle oder Molekülfragmente einer jeden Substanz. Die Intensitäten aller detektierten Ionen werden zum Totalionenstrom (TIC) aufsummiert. Der TIC wird über die Laufzeit der Methode als Chromatogramm aufgetragen. Anhand folgendem Beispiel einer Emissionsmessung an einem Kautschuk-Bodenbelag werden die wichtigsten Inhalte eines TIC-Chromatogramms (Abbildung 5-17) und Massenspektrums (Abbildung 5-18) erläutert:

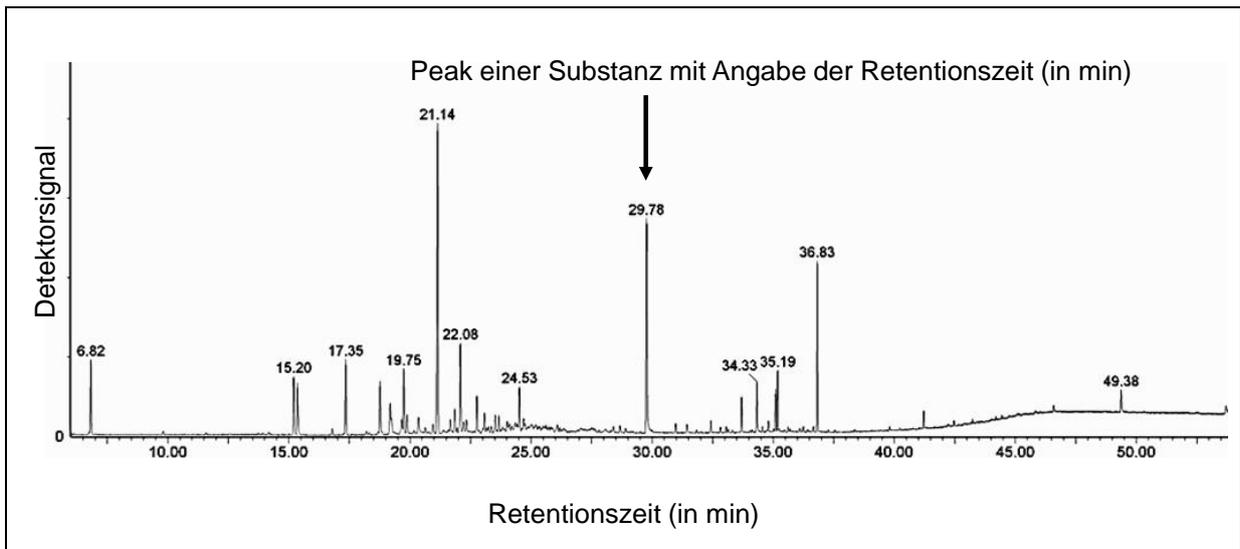


Abbildung 5-17 Beispiel eines Chromatogramms – Angabe der zentralen Größen

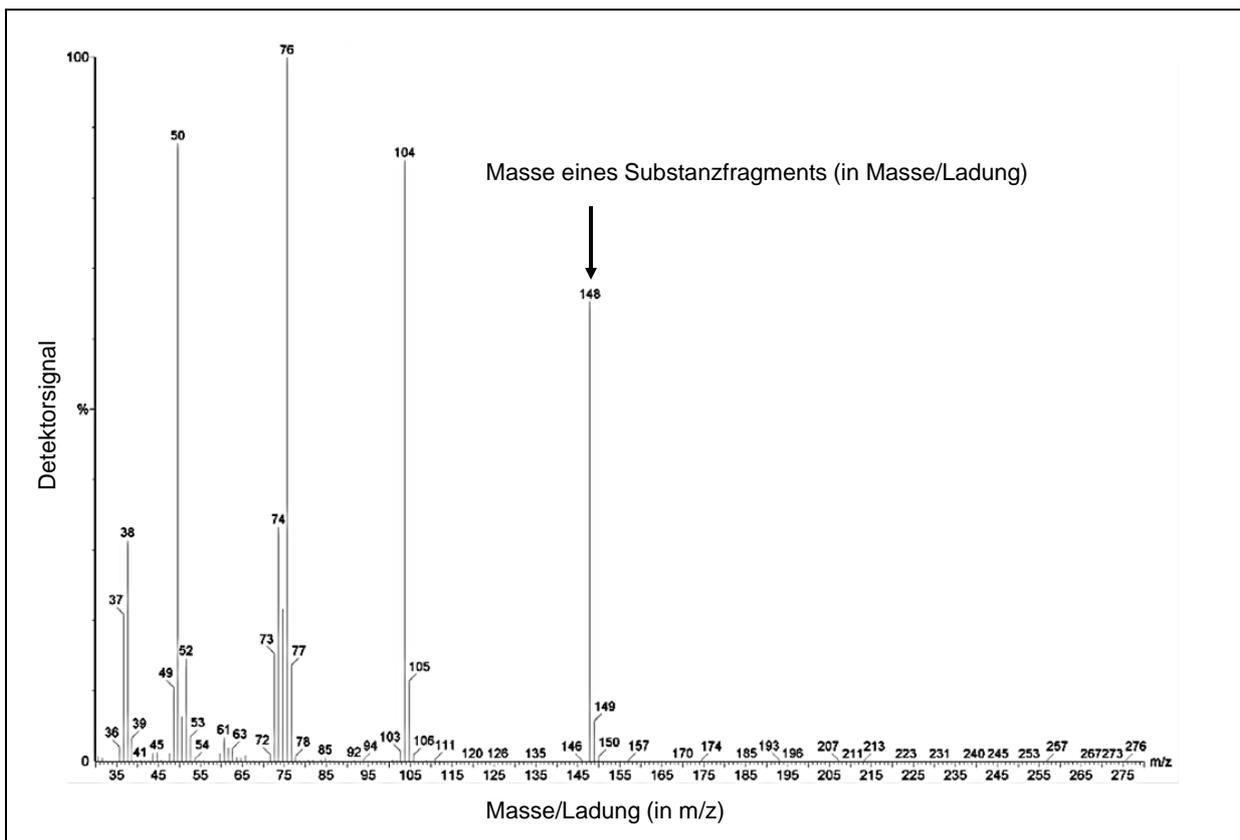


Abbildung 5-18 Beispiel eines Massenspektrums des Weichmachers Diisononylphthalat (DINP) – Angabe der zentralen Größen

Jeder einzelne Stoff besitzt eine charakteristische Verweildauer (Retentionszeit; RT) im Chromatogramm (Abbildung 5-17) und eine charakteristische Fragmentierung im Massenspektrometer

(Abbildung 5-18). Exemplarische Retentionszeiten und Massenspektren für über 42.000 Verbindungen sind in der zur Identifizierung verwendeten MS-Datenbank des National Institute of Standards and Technology (NIST) abgelegt (Lemmon et al. 2011). Durch den Vergleich der Retentionszeit und der Massenfragmente mit den in der Datenbank enthaltenen Werten wird die Zielsubstanz identifiziert.

Die Retentionszeiten beziehen sich dabei meist auf die Verwendung einer unpolaren Säule (Babushok et al. 2007). Aufgrund der Verwendung einer leicht polaren Säule muss zur Methodenvvalidierung die prinzipielle Übertragbarkeit der in der NIST-Datenbank hinterlegten Retentionszeiten auf die mit der verwendeten Methode erzielten Retentionszeiten durch einen Vergleich ermittelt werden. Dazu wird die experimentell bestimmte Retentionszeit zahlreicher Referenzsubstanzen aus einem Kalibriermix mit dem zugehörigen auf eine unpolare Säule bezogenen Retentionsindex der NIST-Datenbank verglichen.

Der Grad der Übereinstimmung des Spektrums der Datenbank mit dem Spektrum des detektierten Stoffes wird als Trefferwahrscheinlichkeit ausgedrückt. Alle Stoffe mit einer Trefferwahrscheinlichkeit > 75 % werden gelistet. Falls eine detektierte Substanz nicht bestimmt werden kann, wird diese Substanz mit „n. i.“ (=nicht identifizierbar) in der Ergebnistabelle beschriftet. Falls eine detektierte Substanz nicht eindeutig bestimmt werden kann, wird diese Substanz mit einem Fragezeichen („?“) in der Tabelle markiert. Kann eine Substanz nur einer Substanzklasse eindeutig zugeordnet werden, wird die Substanzklasse angegeben, beispielsweise Alkane.

5.4.5 Überprüfung der chromatographischen Auftrennung

Ob die bei der verwendeten chromatographischen Auftrennung ermittelten Retentionszeiten der einzelnen Substanzen zur Eingrenzung der qualitativen Bestimmung unter Zuhilfenahme der NIST-Datenbank verwendet werden können, wird anhand eines Vergleichs von experimentell ermittelten Retentionszeiten 42 bekannter Referenzsubstanzen aus einem Kalibriermix mit den zugehörigen Retentionsindizes I (Kovats Retentionszeit-Indizes) der NIST-Datenbank ermittelt. Der Retentionsindex I unverzweigter Alkane ist durch die Anzahl der Kohlenstoffatome multipliziert mit 100 definiert. Bei allen anderen Molekülen wurde er experimentell ermittelt und anschließend auf die Verwendung einer unpolaren Säule bezogen.

Hexan besitzt als Molekül mit sechs Kohlenstoffatomen per Definition einen Retentionsindex von $I = 600$. Der Retentionsindex von Heptan ist entsprechend $I = 700$, Oktan $I = 800$ usw. Hexadekan als Molekül mit 16 Kohlenstoffatomen hat einen Retentionsindex von $I = 1600$. Die Korrelation der unpolaren Retentionsindizes der NIST-Datenbank mit den experimentell ermittelten Retentionszeiten ergab folgende Abbildung 5-19:

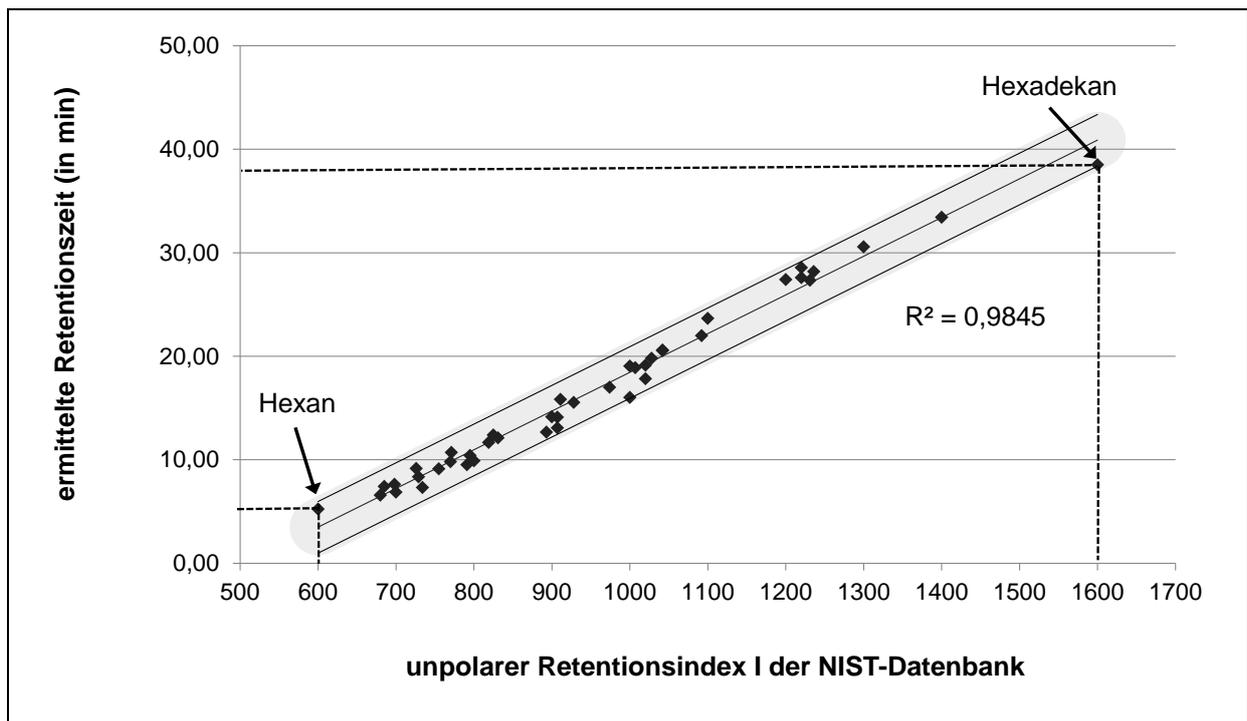


Abbildung 5-19 Korrelation der unpolaren Retentionsindizes I der NIST-Datenbank mit den experimentell ermittelten Retentionszeiten. Die obere und untere Grenze entsprechen einem $\Delta t = 2,5$ min.

Es ergibt sich für eine Plausibilitätsprüfung der qualitativen Bestimmung ein Retentionszeitfenster von $\Delta t = 2,5$ min. Das Ergebnis aus dem Abgleich der experimentell ermittelten Massenspektren mit den in der NIST-Datenbank hinterlegten Massenspektren gemäß Kapitel 5.4.4 wird somit bei jeder detektierten Verbindung zusätzlich mit einem Vergleich der Retentionszeit mit dem dazugehörigen Retentionsindex I auf Plausibilität hin überprüft. Liegen beide Werte deutlich mehr als 2,5 min auseinander, muss das Ergebnis hinterfragt und in der Listung gegebenenfalls als qualitativ nicht bestimmbar vermerkt werden.

5.4.6 Kalibrierung des TD-GC/MS

Nach jeder neuen regelmäßig durchgeführten Abstimmung des Massenspektrometers (Tune) wird eine vollständige Kalibrierung mit Toluol als methanolischer Standard vorgenommen. Dazu werden jeweils 5 μl einer Verdünnungsreihe mittels eines Kalt-Probenaufgebers (Calibration Solution Loading Rig von Markes International, Llantrissant, UK) und einer gasdichten Mikroliterspritze (PerkinElmer LAS GmbH, Rodgau) direkt auf ein Tenax-TA-Adsorberröhrchen bei einem konstanten Spülgasfluss von 100 ml/min Reinststickstoff appliziert. Das Röhrchen wird anschließend für 5 min bei identischem Spülgasfluss zur Entfernung des Methanols gespült. Die dotierten Kalibrier-Adsorberröhrchen werden nach Kapitel 5.4.2 analysiert. Die ermittelten dimensionslosen Flächenwerte der einzelnen Substanz-Peaks A_x werden den jeweils injizierten Substanzmassen m_x zugeordnet. Eine lineare Regression durch den Nullpunkt führt zu einer Ursprungsgeraden der Form $y = a \cdot x$. Der Kalibrierfaktor entspricht der Steigung dieser Ursprungsgeraden.

Gemäß folgender Formel 5-1 wird der Kalibrierfaktor a basierend auf einem Punktepaar der linearen Regression berechnet:

$$a = \frac{A_x}{m_x} \quad \text{Formel 5-1}$$

Folgende Abbildung zeigt eine durchgeführte Kalibrierung mit den jeweiligen Gleichungen der linearen Regression und dem zugehörigen linearen Regressionskoeffizient R^2 .

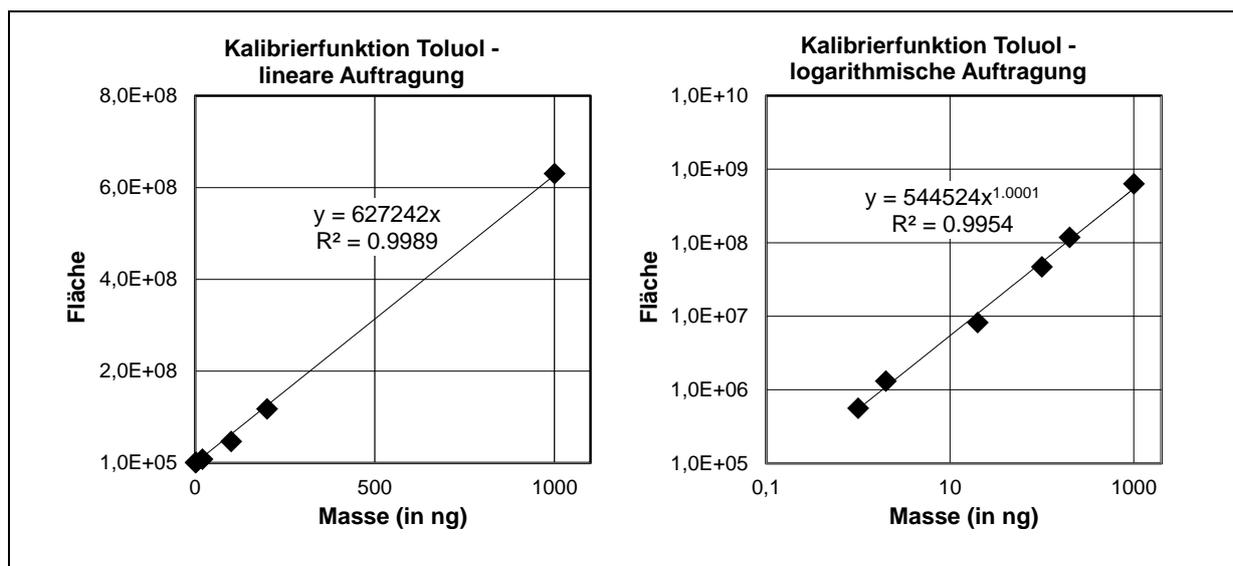


Abbildung 5-20 Kalibrierung des Messsystems mit Toluol. Links: lineare Auftragung und zugehörige Ausgleichsgerade $y = 627242x$ mit einem R^2 von 0,9989. Rechts: logarithmische Auftragung zur gleichverteilten Visualisierung aller Kalibrierpunkte. Die in der rechten Abbildung dargestellte Ausgleichsgerade wird zur Quantifizierung nicht herangezogen.

Der exemplarisch dargestellte Kalibrationskoeffizient beträgt $a = 627242 \text{ ng}^{-1}$ mit einem linearen Regressionskoeffizient von $R^2 = 0,9989$. Die untere Bestimmungsgrenze (LOQ - Limit of Quantification) liegt bei 1 ng absoluter Masse. Die Nachweisgrenze (LOD - Limit of Detection) liegt unter 100 pg.

5.4.7 Quantifizierung

Die Quantifizierung wird für jede detektierte Substanz in Bezug auf die Referenzsubstanz Toluol durchgeführt. Durch eine softwareunterstützte automatisierte Flächenintegration erhält man die dimensionslose Fläche des Substanzpeaks A_{Integral} . Diese wird durch den nach Kapitel 5.4.6 ermittelten Kalibrierfaktor a dividiert. Die damit ermittelte Masse m der detektierten Substanz in Toluol-Äquivalenten wird zur Berechnung der oberflächenspezifischen Emissionsrate SE_{R_a} dieser Substanz auf die Probenahmedauer t und Probenoberfläche A_{Material} gemäß folgender Formel 5-2 bezogen:

$$m = \frac{A_{Integral}}{a} \quad \text{Formel 5-2}$$

$$SER_a = \frac{m}{A_{Material} \cdot t} \quad \text{Formel 5-3}$$

Bei der Analyse eines Kautschuk-Bodenbelags wurde beispielsweise für Benzaldehyd eine Peakfläche von $A_{Integral} = 6,1 \cdot 10^7$ ermittelt. Das ergibt unter Anwendung des Kalibrierfaktors $a = 627242 \text{ ng}^{-1}$ aus Kapitel 5.4.6 in Formel 5-2 eine detektierte Masse von 96 ng Benzaldehyd. Die exponierte Fläche des untersuchten Materials beträgt $A_{Material} = 0,001 \text{ m}^2$ und die Probenahmedauer t eine Stunde. Damit errechnet sich gemäß Formel 5-3 für Benzaldehyd eine oberflächenspezifische Emissionsrate $SER_a = 2,7 \cdot 10^{-8} \text{ g/m}^2\text{s}$.

5.5 Klassifizierung

Eine vergleichende Klassifizierung wird nur für die Emissionsmessung bei 23 °C durchgeführt. Emissionsmessungen bei 90 °C sind Grenzfall-Materialuntersuchungen und repräsentieren nicht das Verhalten des Materials im normalen Reinraumbetrieb, weswegen eine zusätzliche Klassifizierung bei 90 °C nicht sinnvoll ist. Grundlage der neu eingeführten Klassifizierung ist die gemäß Kapitel 5.4.7 ermittelte aufsummierte oberflächenspezifische Emissionsrate SER_a aller detektierten Verbindungen der zu klassifizierenden Verbindungsgruppe. Die ermittelten aufsummierten SER_a -Werte der vermessenen Materialien unterscheiden sich um mehrere Potenzen. Einige Materialien zeigen keine detektierbare oder nur eine sehr geringe Emission an VOC. Andere Materialien emittieren selbst bei Raumtemperatur eine beachtliche Menge an chemischen Verbindungen. Zur einfachen Darstellung dieser extremen Unterschiede verschiedener SER_a -Werte wird analog zur bestehenden ISO-ACC-Reinraumklassifizierung nach ISO 14644-8 (siehe Kapitel 2.3) eine dekadische Logarithmierung durchgeführt. Dadurch erhält man eine dimensionslose Klassifizierungszahl N , welche mit einer Nachkommastelle angegeben wird (Gommel et al. 2012). Als Bezeichnung dieser Kennzahl N wird der Deskriptor „ISO-ACC_m Klasse N (x)“ gewählt, wobei der Index „m“ zur eindeutigen Unterscheidung der hier vorgestellten Materialklassifizierung von der Reinraumklassifizierung nach ISO 14644-8 zwingend erforderlich ist. Folgende allgemeine Formel 5-4 dient zur Berechnung der dimensionslosen Klassifizierungszahl N des Deskriptors **ISO-ACC_m-Klasse N (x)** basierend auf den gemessenen oberflächenspezifischen Emissionsraten SER_a bei der Bestimmung von ACC-Materialemissionen (Keller et al. 2012b):

$$N = \log_{10}(SER_a) \quad \text{Formel 5-4}$$

Eine kleine Kennzahl N resultiert aus einem geringen SER_a -Wert eines Materials. Aufgrund der logarithmischen Natur ist der SER_a -Wert eines Materials mit einer Kennzahl $N = -7$ somit zehnmal geringer als die eines Materials mit einer Kennzahl $N = -6$.

Tabelle 5-5 veranschaulicht den Zusammenhang der oberflächenspezifischen Emissionsrate SE_{Ra} mit der zugehörigen ISO-ACC_m-Klasse N (x). Zur Abgrenzung der Materialkennzahlen werden die ISO-ACC-Reinraumklassen und deren Bezug zur gemessenen Konzentration ebenfalls aufgeführt.

Klassifizierung der Materialausgasung													
ISO-ACC_m-Klasse N (x)	0	-1	-2	-3	-4	-5	-6	-7	-8	-9	-10	-11	-12
SE_{Ra} (in g/m²s)	10 ⁰	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶	10 ⁻⁷	10 ⁻⁸	10 ⁻⁹	10 ⁻¹⁰	10 ⁻¹¹	10 ⁻¹²
Klassifizierung der chemischen Luftreinheit nach ISO 14644-8													
ISO-ACC-Klasse N (x)	0	-1	-2	-3	-4	-5	-6	-7	-8	-9	-10	-11	-12
Konzentration (in g/m³)	10 ⁰	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶	10 ⁻⁷	10 ⁻⁸	10 ⁻⁹	10 ⁻¹⁰	10 ⁻¹¹	10 ⁻¹²

Tabelle 5-5: Klassifizierung der Materialausgasung in ISO-ACC_m-Klassen und vergleichend dazu die Klassifizierung der chemischen Luftreinheit in ISO-ACC-Klassen

Der Index „x“ wird durch die Kurzbezeichnung einer chemischen Substanz oder einer Gruppe von chemischen Substanzen wie organischen Verbindungen (x = or), Säuren (x = ac), Basen (x = ba), Dotierstoffe (x = dp) oder anderen Gruppierungen gemäß Kapitel 2.3 ersetzt. Der Deskriptor kann in Übereinstimmung zur ISO 14644-8 auch frei definiert werden. Da die Substanzgruppe „organische Verbindungen“ analytisch mittels TD-GC/MS nicht in deren Gesamtheit erfasst werden kann, bezieht sich die hier vorgestellte Klassifizierung auf die Definition der flüchtigen organischen Verbindungen, deren Abkürzung als Index x = VOC verwendet wird.

Folgende beispielhaft durchgeführte Klassifizierung einer erfolgten Material-Emissionsprüfung bezieht sich auf die in Kapitel 6.3 ermittelten Werte eines untersuchten Kautschuk-Bodenbelags (siehe Material-Nr. 45 aus Tabelle 6-1): Der SE_{Ra} -Wert für alle detektierten VOC ergibt sich aus der Summe der Einzelwerte und beträgt $6,8 \cdot 10^{-7} \text{ g/m}^2\text{s}$. Die dekadische Logarithmierung des SE_{Ra} -Werts ergibt die dimensionslose Kennzahl $N = -6,2$. Das Material erhält somit folgende Klassifizierung: **ISO-ACC_m-Klasse -6,2 (VOC)**.

5.6 Grenzfall-Materialuntersuchung: Ausweisung kritischer Substanzgruppen

Durch die Grenzfall-Materialuntersuchung bei 90 °C wird überprüft, ob die kritischen Substanzgruppen Amine, Phthalate, Organophosphate und Siloxane prinzipiell im Material vorhanden sind und bei ungünstigen Betriebsbedingungen (erhöhte Temperatur, erniedrigter Umgebungsdruck) aus dem Material in die umgebende Reinraum- oder Prozessatmosphäre ausgasen können. Für eine Risikobetrachtung ist es zudem nicht unerheblich, ob die als kritisch definierten Substanzgruppen nur in Spuren ausgasen können oder einen deutlichen Anteil an der Gesamtausgasung aufweisen. Deshalb wird eine qualitativ-quantitative Bewertung der Grenzfall-Materialuntersuchung durchgeführt.

Sofern bei einer Emissionsmessung mit 90 °C eine detektierte Substanz qualitativ einer der kritischen Substanzgruppen zuzuordnen ist, wird deren Emissionsverhalten quantifiziert. Dies geschieht durch die Berechnung der oberflächenspezifischen Emissionsrate SE_{Ra} gemäß Kapitel 5.4.7. Die SE_{Ra} -Werte aller einer bestimmten kritischen Substanzgruppe zugehörigen Einzelsubstanzen werden zum gruppenspezifischen SE_{Ra} -Wert aufsummiert. Folgende Tabelle 5-6 zeigt die Detaillierung des Ergebnisses der Grenzfall-Betrachtung des Bodenbelags Nr. 25 (Gerflor GTI EL) aus Abbildung 6-5:

Substanzgruppe: Siloxane	RT	SE_{Ra}
Einzelsubstanzen	(in min)	(in g/m^2s)
Cyclotrisiloxan, hexamethyl-	10,84	2,9E-07
Siloxan; nicht näher bestimmbar	18,38	8,8E-08
p-Trimethylsilyloxyphenyl-bis(trimethylsilyloxy)ethan	25,19	4,1E-08
		4,2E-07

Tabelle 5-6 Vermessene Probe 25 (siehe Tabelle 6-1): Siloxane als kritische Substanzgruppe: detektierte Einzelsubstanzen und aufsummierte oberflächenspezifische Emissionsrate

Diese rein methodenspezifischen Emissionsraten der 90 °C-Messung sind im Vergleich zu den Emissionsraten der 23 °C-Messung nicht allgemeingültig und können daher auch nicht für weitere Berechnungen verwendet werden. Aufgrund der festgelegten Probenahmeparameter sind die Emissionsraten der Grenzfall-Materialuntersuchung jedoch reproduzierbar und untereinander vergleichbar. Dies ermöglicht die Erfüllung der Anforderung aus Kapitel 3.2.4: „Aufstellung einer Rangordnung bezüglich dem Ausgasungspotential kritischer Verbindungen“.

5.7 Absicherung der Methode

Bei VOC-Kammermessungen sind Abweichungen der gemessenen SE_{Ra} -Werte bis 50 % zwischen verschiedenen Labors bekannt und Stand der Technik (Windhövel und Oppl 2005). Es gilt nachzuweisen, dass die bei der Verwendung der hier vorgestellten Methode zu erwartende Standardabweichung der SE_{Ra} -Messwerte keinen Einfluss auf die eingeführte ISO-ACC_m-Materialklassifizierung mit einer Nachkommastelle hat. Es muss sichergestellt sein, dass alle geltenden Ziffern der Klassifizierungszahl N im Rahmen der Messungengenauigkeit reproduzierbar sind. Folgende Versuche werden dafür durchgeführt:

- Zur Bestimmung der **Standardabweichung innerhalb eines Labors** werden am Fraunhofer IPA ausgewählte Materialien in einem Mehrfachansatz zeitgleich unter identischen Bedingungen präpariert, gelagert und durch eine zeitgleiche Probenahme mittels der μ CTE Mikrokammer vermessen. Die Vorbereitung, Messung und Auswertung wird dabei durch dieselbe Person durchgeführt.
- Zur Abschätzung der **Methodenreproduzierbarkeit zwischen zwei Laboren** werden fünf ausgewählte Materialien (Material Nr. 3, 12, 14, 20 und 24 aus Tabelle 6-1) zeitgleich durch zwei räumlich und organisatorisch getrennte Labors (Fraunhofer IPA und Sika Deutschland GmbH) präpariert, gelagert und durch eine zeitgleiche Probenahme mittels

einer μ CTE-Mikroammer und anschließender Analytik mit derselben in Kapitel 5.4.2 beschriebenen Methode und der jeweiligen TD-GC/MS-Ausstattung des jeweiligen Labors vermessen. Die Vorbereitung, Messung und Auswertung wird dabei durch unterschiedliches Laborpersonal ohne Absprachen alleinig nach der in Kapitel 5.3.10 beschriebenen Vorgehensweise vorgenommen.

5.8 Dynamisches Simulationsmodell zur Abschätzung des zeitlichen Verlaufs einer ISO-ACC-Reinraumklasse

Es stellt sich die Frage, welche ISO-ACC-Klasse sich letztendlich nach Einbringen ausgasender Materialien in einen Reinraum einstellt. Dies kann durch Anwendung der von Kümmerle und Schottler publizierten Formel 4-1 bestimmt werden (Kümmerle und Schottler 2002). Dieses statische Modell zeigt jedoch nicht, wie schnell sich eine stabile ISO-ACC-Klasse als Gleichgewichtszustand einstellt. Wird beispielsweise ein neuer Kautschuk-Bodenbelag in einen laminaren Reinraum mit bekannten Betriebsparametern eingebracht, ist es für den Zeitpunkt der Wiederaufnahme einer ACC-sensitiven Produktion wichtig, den zeitlichen Verlauf der ACC-Konzentration vorherzusagen. Muss ein vorgegebener Grenzwert einer ISO-ACC-Klasse eingehalten werden, ist es nicht unerheblich, ob sofort oder erst Tage oder Wochen nach Einbringen des neuen Materials die Produktion wieder aufgenommen werden kann. Dazu bedarf es eines dynamischen Simulationsmodells zur Abschätzung des zeitlichen Verlaufs einer ISO-ACC-Reinraumklasse nach Änderung einer ACC-Quelle, beispielsweise aufgrund eines neuen Bodens, veränderter Parameter der Lüftungstechnik oder veränderter ACC-Konzentrationen der Zuluft.

Reinräume mit laminarer Strömungsführung werden meist mit einer Strömungsgeschwindigkeit von $> 0,3$ m/s betrieben. Die Zuluft wird dabei durch endständige Partikelfilter ausgehend von der Decke zum aufgeständerten Lochboden geführt und im Umluftbetrieb wieder der Filterdecke rückgeführt. Der Anteil an frischer Zuluft ist im Verhältnis zur Umluft sehr gering und liegt meist zwischen 2 und 20 % (Whyte 2010). Aufgrund des hohen Luftwechsels kann ein laminar betriebener Reinraum als ideal durchmischter kontinuierlich betriebener Rührreaktor (continuous stirred tank reactor; CSTR-Modell) interpretiert werden, wobei die komplette für die Umluft zuständige Klimatechnik integraler Bestandteil innerhalb der Systemgrenze „Reinraum“ des Modells ist. Erst bei Verwendung einer endständigen VOC-Filtration muss der Umluftanteil gesondert betrachtet werden.

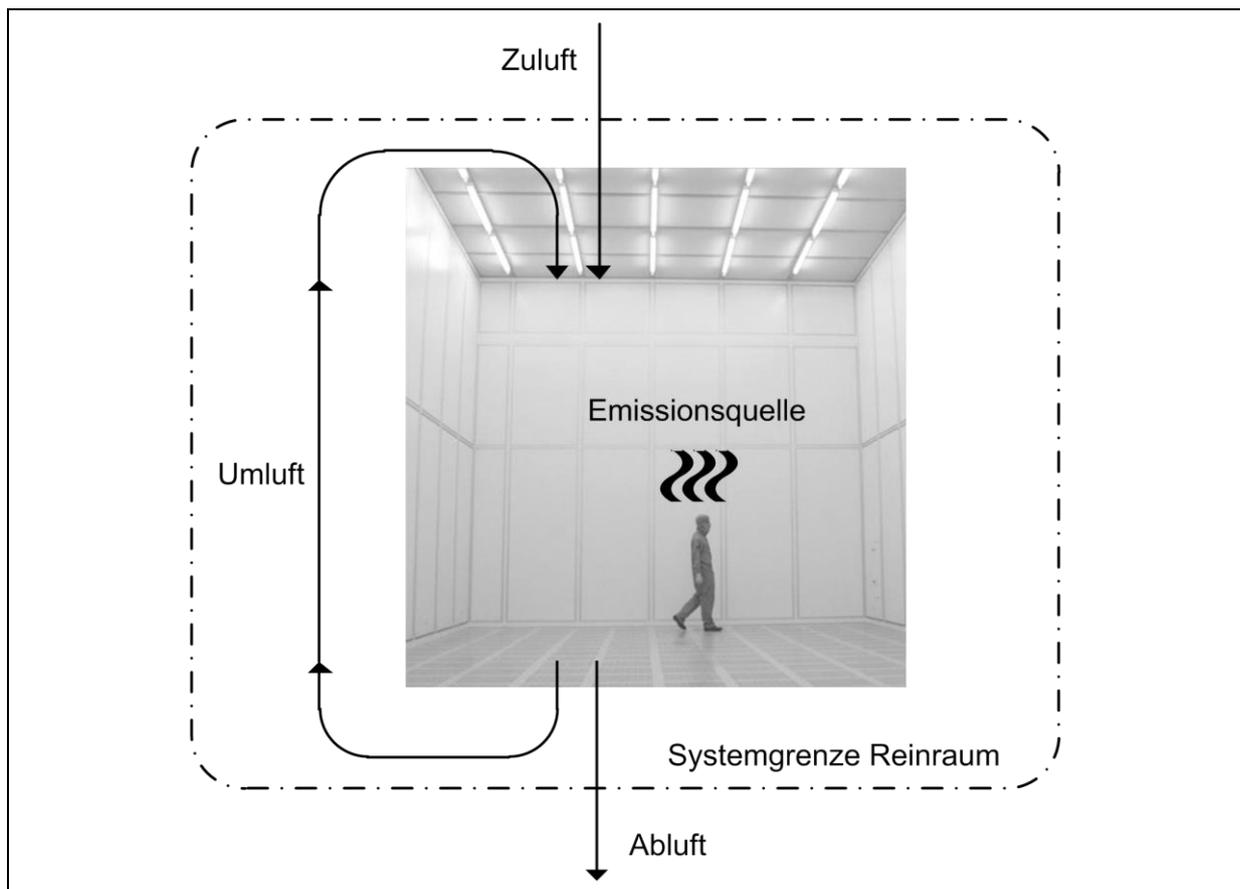


Abbildung 5-21 Reinraum als Modell eines ideal durchmischten kontinuierlich betriebenen Rührreaktors (CSTR-Modell)

5.8.1 Dynamisches Simulationsmodell ohne ACC-Filtration

Zur mathematischen Modellierung der zeitlichen An- oder Abreicherung einer Stoffmasse (dm/dt) in einem bestimmten sich nicht ändernden Volumen werden die allgemeinen Stoffströme \dot{m} des Systems wie folgend betrachtet (Levenspiel 1999; ISO 16000-1 2004-07):

$$An - oder Abreicherung = Zuluft - Abluft + Quelle \quad \text{Formel 5-5}$$

$$\frac{dm}{dt} = \dot{m}_{Zuluft} - \dot{m}_{Abluft} + \dot{m}_{Quelle} \quad \text{Formel 5-6}$$

Als Randbedingung ist der Zuluftvolumenstrom mit dem Abluftvolumenstrom identisch, da im Reinraum keine zeitliche Druckänderung zu beobachten ist (Fließgleichgewicht). Eingestellte Druckdifferenzen, sei es für den Produktschutz (Überdruck verhindert ein Einströmen kontaminierter Luft) oder zum Schutz der Umwelt (Unterdruck verhindert ein Austreten beispielsweise von pathogenen Keimen), sind statischer Natur und haben keinen Einfluss auf den Gesamtluftvolumenstrom, welcher mit F (in m^3/h) bezeichnet wird. Bei einer Reinraumumgebung treten folgende Massenflüsse als Stoffflüsse luftgetragener chemischer Verbindungen (ACC) in Erscheinung:

- Zuluft: Die in der Außenluft vorherrschende ACC-Konzentration $c_{\text{außen}}$ wird mit einem definierten Luftstrom F in die Systemgrenze Reinraum eingebracht. Der ACC-Massenfluss durch die Zuluft \dot{m}_{Zuluft} ergibt sich aus folgender Gleichung:

$$\dot{m}_{\text{Zuluft}} = c_{\text{außen}} \cdot F \quad \text{Formel 5-7}$$

- Abluft: Die in der Reinraumluft vorherrschende ACC-Konzentration c_{innen} wird mit einem definierten Luftstrom F aus der Systemgrenze Reinraum ausgebracht. Der ACC-Massenfluss durch die Abluft \dot{m}_{Abluft} ergibt sich aus folgender Gleichung:

$$\dot{m}_{\text{Abluft}} = c_{\text{innen}} \cdot F \quad \text{Formel 5-8}$$

- Quelle: Die auf die Fläche A bezogene materialspezifische Ausgasungsrate $SE R_a$ aller ausgasungsrelevanter Materialien in der Anzahl z ergibt einen eingetragenen Massenfluss \dot{m}_{Quelle} nach folgender Gleichung:

$$\dot{m}_{\text{Quelle}} = \sum_{i=1}^z (SE R_a \cdot A) \quad \text{Formel 5-9}$$

Die zeitliche An- oder Abreicherung einer Stoffmasse (dm/dt) in einer Reinraumumgebung kann durch eine Konzentrationsänderung dc_{innen}/dt im Reinraumvolumen V gemäß Formel 5-10 ausgedrückt werden:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{dc_{\text{innen}}}{dt} \cdot V \quad \text{Formel 5-10}$$

Werden die Bezeichnungen der Formel 5-6 durch die jeweiligen Variablen aus Formel 5-7 bis Formel 5-10 ersetzt, ergibt sich folgende allgemeine Formel eines CSTR-Modells:

$$\frac{dc_{\text{innen}}}{dt} \cdot V = (c_{\text{außen}} - c_{\text{innen}}) \cdot F + \sum_{i=1}^z (SE R_a \cdot A) \quad \text{Formel 5-11}$$

Folgende Umstellungen der Formel 5-11 führen zu einer inhomogenen Differenzialgleichung erster Ordnung:

$$\frac{dc_{\text{innen}}}{dt} = c_{\text{außen}} \cdot \frac{F}{V} - c_{\text{innen}} \frac{F}{V} + \frac{\sum_{i=1}^z (SE R_a \cdot A)}{V} \quad \text{Formel 5-12}$$

$$\frac{dc_{\text{innen}}}{dt} + c_{\text{innen}} \frac{F}{V} = c_{\text{außen}} \cdot \frac{F}{V} + \frac{\sum_{i=1}^z (SE R_a \cdot A)}{V} \quad \text{Formel 5-13}$$

Formel 5-13 hat folgende gemäß Formel 5-14 allgemeine Form einer inhomogenen linearen Differenzialgleichung erster Ordnung:

$$c' + ac = b \quad \text{Formel 5-14}$$

Wobei gilt:

$$a = \frac{F}{V} \quad \text{Formel 5-15}$$

und:

$$b = c_{\text{außen}} \cdot \frac{F}{V} + \frac{\sum_{i=1}^z (SER_a \cdot A)}{V} \quad \text{Formel 5-16}$$

Die partikuläre Lösung der Formel 5-14 ergibt folgende Formel 5-17 :

$$c_{\text{innen}}(t) = \left[c(t=0) - \frac{b}{a} \right] e^{-at} + \frac{b}{a} \quad \text{Formel 5-17}$$

Werden Formel 5-15 und Formel 5-16 in Formel 5-17 eingesetzt, ergibt sich folgende Formel 5-18:

$$c_{\text{innen}}(t) = \left[c(t=0) - c_{\text{außen}} - \frac{\sum_{i=1}^z (SER_a \cdot A)}{F} \right] e^{-\frac{F}{V}t} + c_{\text{außen}} + \frac{\sum_{i=1}^z (SER_a \cdot A)}{F} \quad \text{Formel 5-18}$$

Diese allgemeingültige Formel beinhaltet alle relevanten Parameter zur Abschätzung der dynamischen Entwicklung der ACC-Konzentration c_{innen} in einer Reinraumumgebung zum Zeitpunkt t nach Änderung des Massenflusses einer ACC-Quelle zum Zeitpunkt $t = 0$. Die Anfangskonzentration $c(t = 0)$ in der zu betrachtenden Produktionsumgebung zum Zeitpunkt $t = 0$ hat dabei keinen Einfluss auf die sich letztendlich einstellende Endkonzentration $c_{\text{innen}}(t = \infty)$. Soll ausschließlich der stationäre Zustand nach einer ausreichend langen Einschwingdauer des Systems betrachtet werden, wird dazu in der Formel 5-18 die Zeit $t = \infty$ gesetzt. Dadurch ergibt sich die von Kümmerle und Schottler publizierte Formel 4-1 aus Kapitel 4.10 (Kümmerle und Schottler 2002).

5.8.2 Dynamisches Simulationsmodell mit ACC-Filtration

Beträgt der Wirkungsgrad zur VOC-Reduktion einer Aktivkohle-Filtereinheit beispielsweise $\eta = 90\%$, beträgt die ACC-Konzentration nach Passieren des Filters nur noch 10 % des Ausgangswerts. Wird eine endständige ACC-Filtration der Umluft eingesetzt, kann dies durch zusätz-

liche Einführung einer Senke \dot{m}_{Senke} in Formel 5-6 in Abhängigkeit der Umluftwechselrate F_{Umluft} gemäß Formel 5-19 modelliert werden:

$$\dot{m}_{Senke} = c_{innen} \cdot F_{Umluft} \cdot \eta \quad \text{Formel 5-19}$$

Die Umluftwechselrate kann als ein Vielfaches α der Frischluftwechselrate betrachtet werden. Bei einem Frischluftanteil von beispielsweise 2 % beträgt der Faktor $\alpha = 50$. Verallgemeinert berechnet sich die Umluftwechselrate gemäß Formel 5-20:

$$F_{Umluft} = \alpha \cdot F \quad \text{Formel 5-20}$$

Der Faktor a der inhomogenen linearen Differenzialgleichung nach Formel 5-14 beträgt somit:

$$a = \frac{F}{V} \cdot (1 + \alpha \cdot \eta) \quad \text{Formel 5-21}$$

Wird eine ACC-Filtration der Zuluft angedacht, reduziert sich die ACC-Konzentration der Zuluft $c_{au\beta en}$ entsprechend dem Wirkungsgrad der Filtereinheit η wie folgt:

$$c_{au\beta en \text{ gefiltert}} = c_{au\beta en} \cdot (1 - \eta) \quad \text{Formel 5-22}$$

Bei einer ACC-Filtration der Um- und Zuluft mit einem Wirkungsgrad der Filter η ergibt sich basierend auf Formel 5-18 folgende erweiterte allgemeine Formel 5-23:

$$c_{innen}(t) = \left[c(t=0) - \frac{1}{1 + \alpha \cdot \eta} \cdot \left(c_{au\beta en} \cdot (1 - \eta) - \frac{\sum_{i=1}^z (SER_a \cdot A)}{F} \right) \right] e^{-\frac{F}{V}(1 + \alpha \cdot \eta) t} + \frac{1}{1 + \alpha \cdot \eta} \cdot \left(c_{au\beta en} \cdot (1 - \eta) + \frac{\sum_{i=1}^z (SER_a \cdot A)}{F} \right)$$

Formel 5-23

Für den stationären Zustand bei $t = \infty$ ergibt sich bei eingesetzter ACC-Filtration mit einem Wirkungsgrad der Filter η folgende allgemeine Formel 5-24:

$$c_{innen} = \frac{1}{1 + \alpha \cdot \eta} \cdot \left(c_{au\beta en} \cdot (1 - \eta) + \frac{\sum_{i=1}^z (SER_a \cdot A)}{F} \right) \quad \text{Formel 5-24}$$

5.9 Experimentelle Verifikation des Simulationsmodells

Die in Kapitel 5.8 als Simulationsmodell hergeleitete Formel 5-18 wird mittels eines einfachen Versuchsaufbaus experimentell überprüft. Im ersten Experiment soll dabei der Frischluftvolumenstrom F als alleiniger Parameter variiert werden. Im zweiten Experiment wird die ACC-Quellstärke verändert. Aufgezeichnet wird die Antwort des zeitlichen Konzentrationsverlaufs $c_{\text{innen}}(t)$.

5.9.1 Verwendete ACC-Quelle und entsprechende Analytik

In einer TAV-Reinraumumgebung mit einer laminaren Strömungsgeschwindigkeit von 0,45 m/s, 2 % Frischluftanteil und 2,5 m Höhe wird das Raumvolumen alle 4,6 min komplett ausgetauscht. Somit sind nach einer Änderung der internen ACC-Quellstärke aufgrund eingebrachter ACC-emittierender Materialien oder Änderung der Frischluftwechselrate dynamische Impulsantworten im Bereich weniger Minuten zu erwarten.

Eine ACC-Analytik mittels Adsorber-Röhrchen und TD-GC/MS scheidet aufgrund einer minimalen Probenahmezeit von mehreren Minuten aus. Als geeignete Kombination einer einfach zu handhabenden ACC-Quelle und einer passenden schnellen Detektionstechnik wurde Wasserdampf in Verbindung mit einem kalibrierten Cavity-Ring-Down-Spektroskop (CRDS-System: Picarro G1114, Picarro Inc, Sunnyvale) gewählt. Die Verdunstungsrate von Wasser mit einer bekannten Oberfläche A kann in Abhängigkeit des vorherrschenden Dampfdrucks an der Wasseroberfläche p_w und des Partialdrucks in der Luft p_a , dem evaporativen Wärmeübertragungskoeffizient für Wasser h_e und der spezifischen Verdampfungsenthalpie H_V von Wasser gemäß folgender Formel berechnet werden (Sartori 2000):

$$\dot{m} = \frac{h_e \cdot (p_w - p_a) \cdot A}{H_V} \quad \text{Formel 5-25}$$

Folgende Abhängigkeiten der einzelnen Variablen erschweren jedoch eine genaue Bestimmung einer Verdunstungsrate von Wasser für einen gegebenen Sachverhalt:

- Der Partialdruck von Wasserdampf ändert sich linear mit dessen anteiligen Konzentration in der Luft (Dalton 1803).
- Der Dampfdruck an der Wasseroberfläche hängt von der Temperatur und der Wasserdampfkonzentration in der Luft ab und kann mit der allgemeinen Gasgleichung berechnet werden.
- Die spezifische Verdampfungsenthalpie von Wasser hängt nur von dessen Temperatur ab.
- Der evaporative Wärmeübertragungskoeffizient hängt neben der Temperatur, Luftfeuchte und Luftdruck vor allem von den vorherrschenden Strömungsverhältnissen an der Wasseroberfläche ab und kann nur empirisch bestimmt werden. In der Literatur werden verschiedene Werte genannt (Sartori 2000).

Für eine hinreichend genaue experimentelle Verifikation des Simulationsmodells ist jedoch die Kenntnis der im Experiment vorherrschenden Verdunstungsrate von Wasser notwendig, welche folglich aufgrund der aufgezeigten Unsicherheiten für das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Modell empirisch gemäß Formel 5-27 errechnet wird.

5.9.2 Versuchsaufbau

Der schematische Versuchsaufbau des Experiments ist in Abbildung 5-22 skizziert. Abbildung 5-23 zeigt das entsprechende Bild des realen Versuchsaufbaus. Als simulierte Reinraumumgebung wurde eine schnell verschließbare Emissionskammer aus Polyamid mit einem Volumen $V = 0,0015 \text{ m}^3$ und jeweils einem Einlass und einem Auslass gewählt. Als ACC-Quelle dienen Glas-Petrischalen mit einer Oberfläche von $A = 0,0001 \text{ m}^2$, welche mit jeweils 2 ml Reinstwasser gefüllt sind. Die Emissionskammer wird mittels Schlauchverbindungen direkt an das CRDS-Spektrometer angeschlossen. Das 3-Wege-Ventil V1 ermöglicht ein Umschalten zwischen einer zur Umgebungsatmosphäre offenen Messkammer und einer direkten Verbindung der Messkammer mit der volumenstromgeregelten Reinstdruckluftversorgung. Das Nadelventil V2 dient zur Feineinstellung des gewünschten Volumenstroms der Reinstdruckluft. Das Ausblasventil V3 dient zum Öffnen des Splitausgangs vor dem Messgerät. Zur Kontrolle des Volumenstroms durch die Emissionskammer dient ein Schwwebkörper-Durchflussmesser.

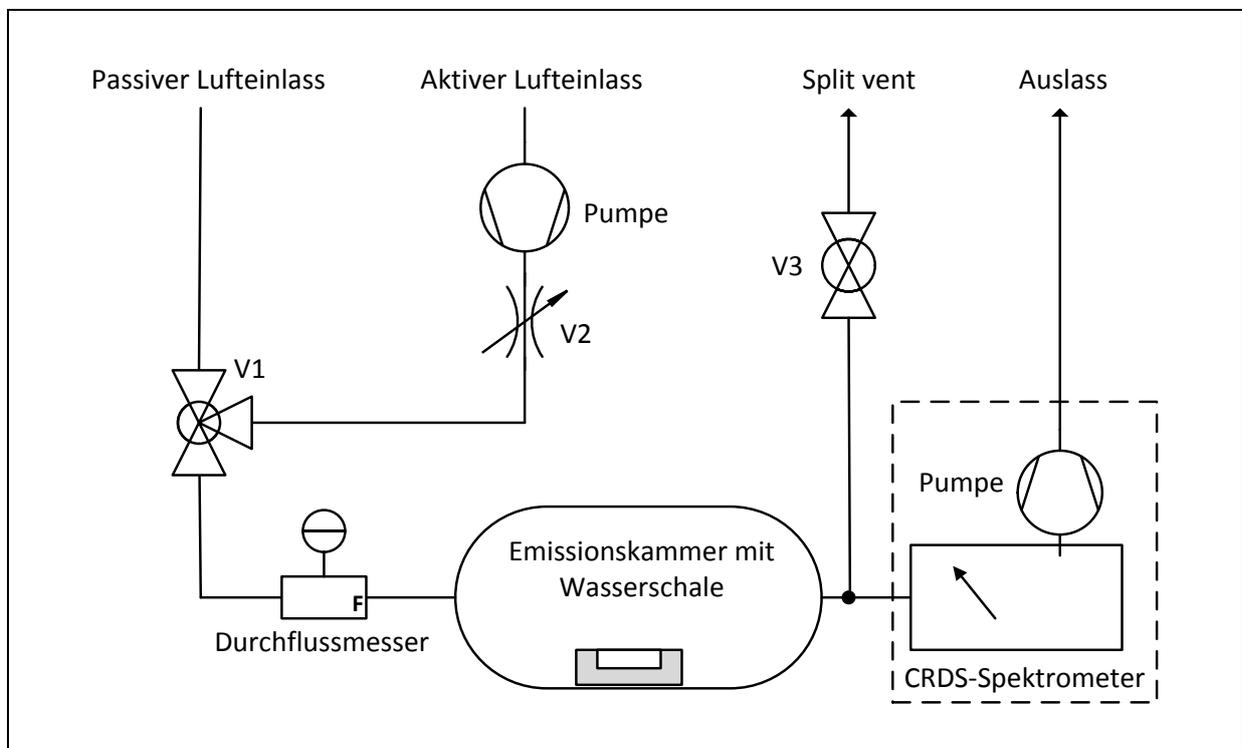


Abbildung 5-22 Schematischer Versuchsaufbau zur Verifikation des Simulationsmodells. V1: Kugelventil zum Umschalten zwischen passivem und aktivem Lufteinlass; V2 Nadelventil zur Volumenstromregelung des aktiven Lufteinlasses; V3 Kugelventil zum Öffnen oder Schließen des Splitausgangs vor dem Messgerät.

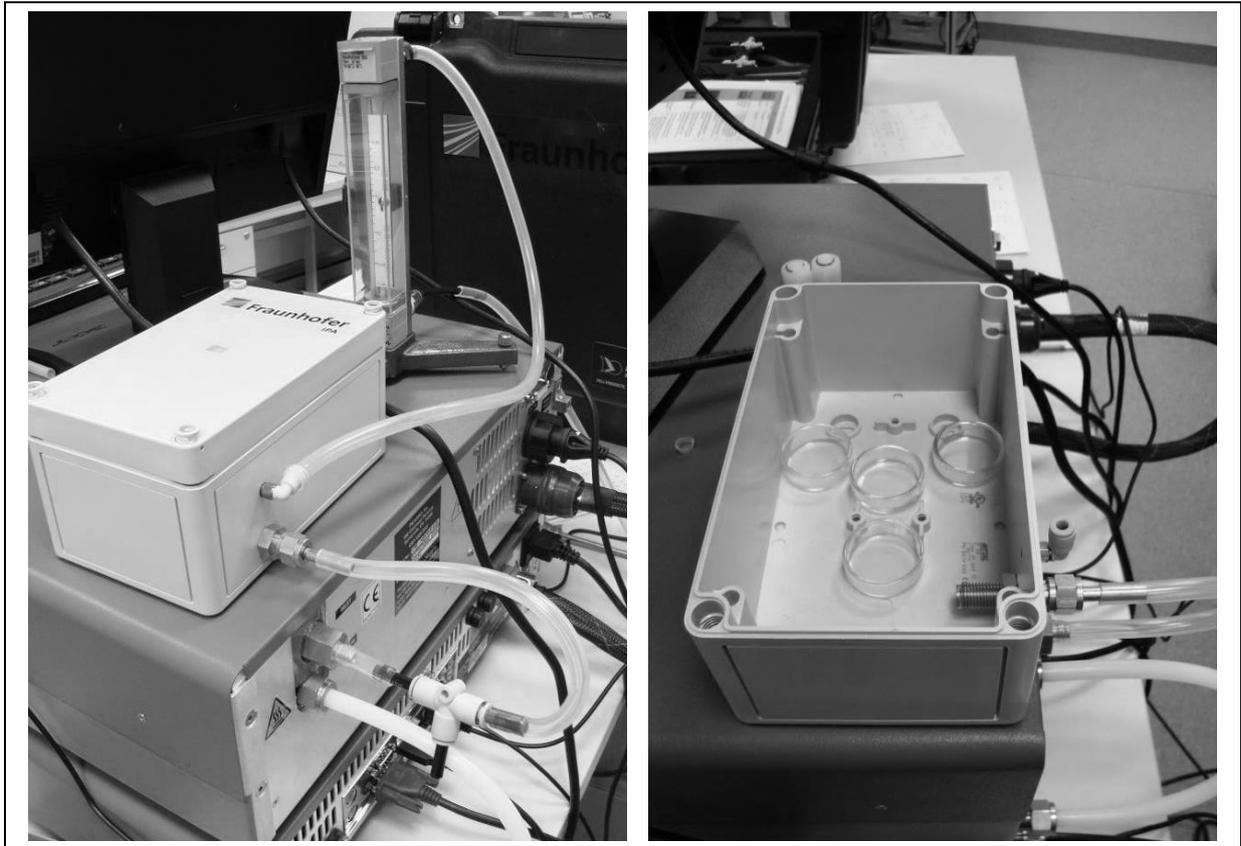


Abbildung 5-23 links: Geschlossene Emissionskammer mit einem oberen Einlass kommend vom Schwebkörper-Durchflussmesser und Auslass an der Kammer unten mit direkter Verbindung zum Spektrometer. Das eingebaute T-Stück dient als Ausblasöffnung (Split vent), welches mit einem Blindstopfen verschlossen werden kann. Rechts: Offene Emissionskammer mit vier identischen wassergefüllten Glas-Petrischalen als Wasserdampf-Quelle mit konstanter Evaporationsrate

Die Anzeige des CRDS-Spektrometers erfolgt in Volumenanteil x des Wasserdampfes im gesamten Gasgemisch. Die molare Masse von Wasser beträgt $M_{H_2O} = 18 \text{ g/mol}$ und das molare Volumen eines idealen Gases bei Normtemperatur beträgt $V_{m0} = 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$. Die Konzentration des Wasserdampfes in der gemessenen Luft c_{H_2O} berechnet sich nach Formel 5-26. Wird die berechnete Konzentration des Wasserdampfes anschließend logarithmiert, ergibt sich gemäß ISO 14644-8 die ISO-ACC-Klasse (H_2O) der analysierten Luft.

$$c_{H_2O} = \frac{x \cdot M_{H_2O}}{V_{m0}} \quad \text{Formel 5-26}$$

Folgende zwei Szenarien a) Variation des Massenflusses und b) Variation der Zulufrate werden simuliert und experimentell verifiziert:

a) Variation des Massenflusses

Eine Erhöhung des Massenflusses des Wassers \dot{m}_{Quelle} wird durch eine Erhöhung der insgesamt exponierten Wasseroberfläche erreicht (siehe Formel 5-9). Dies wird durch eine steigende Anzahl ($N = 0 - 4$) an identischen Glas-Petrischalen in der Emissionskammer erreicht. Die Emissionskammer wird direkt an das Spektrometer angeschlossen. Das Splitventil V3 ist geschlossen. Das Einlassventil V1 ist offen für den passiven Lufteinlass. Das CRDS-Spektrometer saugt das Gasgemisch mit einer konstanten Ansaugrate von $F = 6,7 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ durch den Messaufbau. Das zum passiven Lufteinlass offene Ventil V1 ermöglicht ein Durchströmen der Emissionskammer mit Umgebungsluft, welche durch das Spektrometer aktiv durch das System gesaugt wird. Der jeweilige Massenfluss des Wassers \dot{m}_{Quelle} wird experimentell nach dem Einstellen des Gleichgewichts in der Messkammer bestimmt und folgendermaßen berechnet:

$$\dot{m}_{Quelle} = \frac{F \cdot x \cdot M_{H_2O}}{V_{m0}} \quad \text{Formel 5-27}$$

b) Variation der Zulufrate

Mit Variation der Zulufrate F_{Zuluft} soll deren Einfluss auf der in einer kontrollierten Produktionsumgebung vorherrschenden ACC-Konzentration demonstriert werden. Für diesen Versuchsaufbau wird das Einlassventil V1 für den aktiven Lufteinlass geöffnet. Die erforderliche Zulufrate an Reinstluft wird mittels Nadelventil V2 und unter Zuhilfenahme des Schwebkörper-Durchflussmessers eingestellt. Das Splitventil V3 wird geöffnet, damit die überschüssige Abluftrate F_{Abluft} , welche aus der Differenz der Zulufrate F_{Zuluft} und der Ansaugrate F resultiert, abgeführt werden kann. Es werden drei mit Wasser gefüllte Petrischalen eingebracht und während des gesamten Versuchs in der Emissionskammer belassen. Es wird ausschließlich die Zulufrate F_{Zuluft} verändert. Aufgrund der unterschiedlichen Zulufraten ändert sich der Partialdruck des Wasserdampfes im Gas, was wiederum zu unterschiedlichen Massenflüssen des Wassers \dot{m}_{Quelle} trotz gleicher Anzahl an Petrischalen führt. Deshalb wird der jeweilige Massenfluss des Wassers \dot{m}_{Quelle} wiederum experimentell nach Einstellen des Gleichgewichts in der Messkammer bestimmt und gemäß Formel 5-27 berechnet. Nach Verschluss der Emissionskammer wird zum Einstellen eines stabilen Gleichgewichts die Kammer für 15 min ohne Zuluftvolumenstrom belassen. Erst danach startet die eigentliche Messung. Die jeweilige für die Simulation notwendige Anfangskonzentration in der Messkammer c_0 wird analog zu Formel 5-26 aus dem entsprechenden Anfangswert $x_{(t=0)}$ des Messgeräts nach Änderung der Zulufrate F_{Zuluft} mit Formel 5-28 errechnet.

$$c_0 = \frac{x_{(t=0)} \cdot M_{H_2O}}{V_{m0}} \quad \text{Formel 5-28}$$

5.10 VOC-Raumluftmessungen

Zur VOC-Raumluftmessung wird eine aktive Probenahme gemäß ISO 16017-1 durchgeführt (ISO 16017-1). Dabei wird ein Tenax-Probenahmeröhrchen mit einer tragbaren Probenahmepumpe verbunden. Die eingesetzte flussgeregelte Probenahmepumpe GSA 350ex (GSA Messgerätebau, Neuss) schaltet sich selbstständig nach voreingestellter Probenahmezeit ab. Durch die Verwendung der SafeLok™-tubes (Markes International Ltd, Llantrissant) mit eingebauter Diffusionsperre (siehe Kapitel 5.3.2) kann ein Eindiffundieren von VOC vor Beginn und nach Ende der Probenahme effektiv verhindert werden (Woolfenden 2010a). Folgende Parameter werden für die VOC-Probenahmen verwendet:

Parameter	Wert
Fluss durch das Adsorptionsröhrchen F	6 L/h
Probenahmedauer t	4 h
Beprobtes Luftvolumen V	24 L
Detektionslimit (LOD) als ISO-ACC-Klasse (VOC)	-7,4
Quantifizierlimit (LOQ) als ISO-ACC-Klasse (VOC)	-6,4

Tabelle 5-7 Verwendete Parameter zur Probenahme für VOC

Die Probenahmeröhrchen werden anschließend im Labor gemäß Kapitel 5.4 qualitativ/quantitativ analysiert. Es wird die Gesamtmasse aller VOC ($\sum m_{VOC}$), welche sich auf dem Probenahmeröhrchen befinden, bestimmt. Daraus wird die TVOC-Konzentration in der beprobten Luft gemäß folgender Formel 5-29 berechnet:

$$TVOC = \frac{\sum m_{VOC}}{F \cdot t} \quad \text{Formel 5-29}$$

Das ermittelte Ergebnis entspricht der Gesamtausgasung aller VOC und wird als TVOC-Wert in der Einheit einer Konzentration (g/m^3) angegeben. Die Einordnung in eine ISO-ACC-Klasse (VOC) erfolgt gemäß ISO 14644-8 durch Logarithmieren der TVOC-Konzentrationsangabe, siehe Kapitel 2.3.

Zur Außenluftprobenahme wird ein spritzwasserdichtes und schnellverschließbares Gehäuse angefertigt, in welches die Probenahmepumpe zum Schutz vor Witterungseinflüssen eingebaut werden kann. Die Öffnungen der Zu- und Abluft sind jeweils vertikal nach unten gerichtet, sodass während der Messung Regenwasser nicht in das Probenahmeröhrchen und das Gehäuse eindringen kann. Für die mobile Probenahme wird ein passender Messkoffer mit allen notwendigen Gerätschaften zusammengestellt (Keller 2011a).

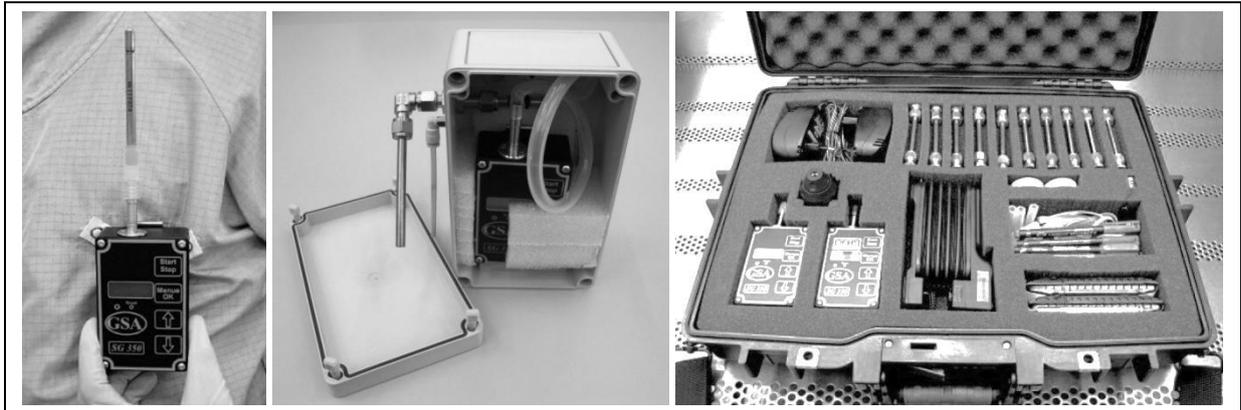


Abbildung 5-24 links: Fertige Probenahmeinheit für VOC, bestehend aus einer tragbaren Probenahmepumpe und einem Adsorberröhrchen. Mitte: Regendichtes Gehäuse zur Außenluftprobenahme. Rechts: VOC Probenahmekoffer (Keller 2011a)

5.11 Neu errichtete Reinraumumgebungen

Es ist bekannt, dass vorherrschende VOC-Konzentrationen in neu fertig gestellten Reinraumumgebungen ausgehend von einem initial hohen Wert über Monate deutlich asymptotisch abklingen. Werden besonders ausgasungsarme Materialien verwendet, fällt der initiale Wert deutlich geringer aus. Teilweise ist sogar kein Abklingvorgang mehr zu erkennen (Nonaka et al. 2000). Einige Materialien können aufgrund der Adsorption bestimmter gasförmiger Verbindungen als VOC-Senke wirken (Jorgensen et al 1999). Dieser Effekt scheint jedoch bei hohen Luftwechselraten von $n > 20 \text{ h}^{-1}$, wie sie in Reinraumumgebungen anzutreffen sind, vernachlässigbar zu sein (Deng et al. 2012). Ausgehend von firmenintern definierten VOC-Grenzwerten kann der Einsatz besonders ausgasungsarmer Materialien zu einer deutlichen Verkürzung der Periode zwischen Fertigstellung und Übergabe des Reinraums bis zum Produktionsbeginn ausgehend von mehreren Monaten bis wenige Tage führen. Diesen Effekt wird an drei anschließend skizzierten Reinraumumgebungen demonstriert, welche vom Fraunhofer IPA hinsichtlich geringer VOC-Belastung konzipiert wurden. Folgende generelle Anforderung wurde in den jeweiligen Lastenheften festgelegt: keine Ausgasung kritischer Substanzen (insbesondere Siloxane und Phthalate) und möglichst geringe VOC-Emissionsraten. Dazu wurde den ausführenden Firmen für das jeweilige Pflichtenheft Materialempfehlungen basierend auf den Ergebnissen der hier vorgestellten Methode gegeben (siehe Abbildung 6-3 und Abbildung 6-4).

Zur Abgrenzung eines Reinraums mit turbulenzarmer Verdrängungsströmung (laminarer Reinraum) von einem Reinraum mit turbulenter Verdünnungsströmung (turbulenter Reinraum) soll folgende Abbildung dienen. Die Luftführung eines TAV-Reinraums geschieht ausgehend von einer komplett belegten Filterdecke durch den Doppelboden mit einer mittleren Strömungsgeschwindigkeit von $0,45 \text{ m/s}$. Die Luftführung eines Reinraums mit turbulenter Strömungsführung geschieht mit einer partial belegten Zu- und Abströmung entweder oben oder seitlich. Der Boden ist nicht integraler Bestandteil des Lüftungssystems.

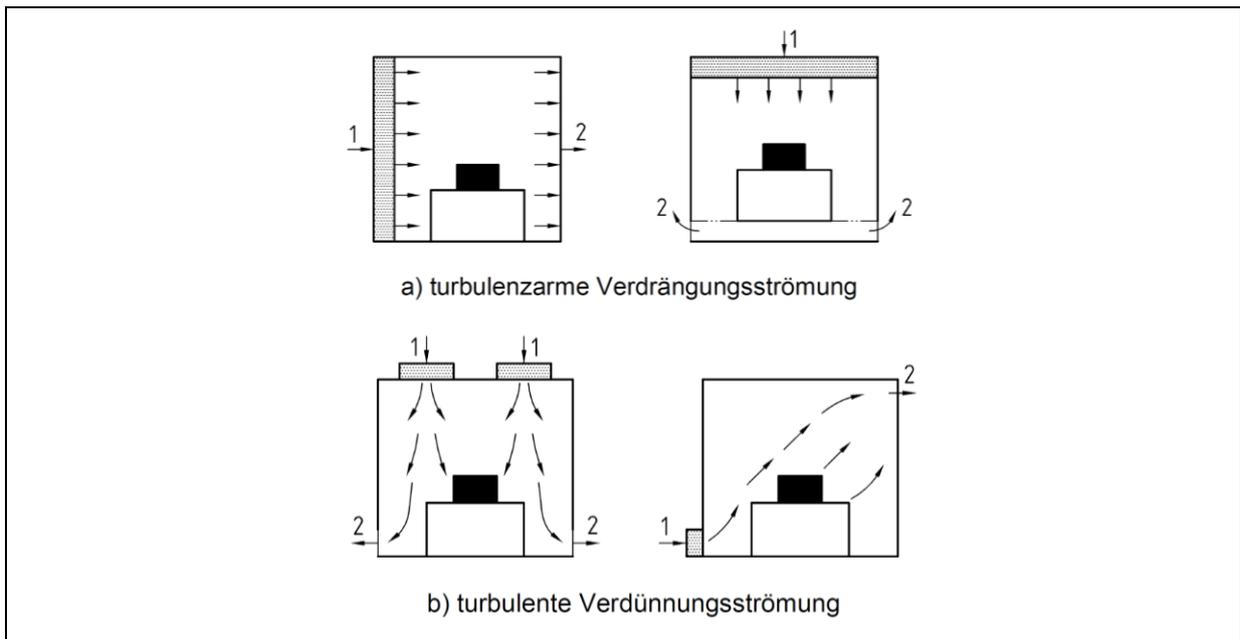


Abbildung 5-25 Luftströmungsprofile in Reinräumen. 1: Zuluft, 2: Rückluft. (ISO 14644-4 2001-04)

5.11.1 Laminarer Reinraum - Inland

Die laminaren Reinräume der ISO-Klasse 1 des Fraunhofer IPA wurden im Jahre 2008 – 2010 komplett saniert und erweitert. Anfang 2011 konnten die neuen Reinräume in Betrieb genommen werden. Die gesamte Klimatechnik wurde dabei neu installiert. Der vermessene Reinraum mit einer Höhe von 3 m wird bei 23 °C, 45 % rel. Feuchte und einer Luftströmungsgeschwindigkeit von $v = 0,45 \text{ m/s}$ betrieben. Der Luftwechsel der Umluft beträgt $n = 540 \text{ h}^{-1}$ bei einem Frischluftanteil von 2 %. Dies ergibt eine Luftwechsel der Frischluft von $n = 11 \text{ h}^{-1}$. Der aufgeständerte Doppelboden besteht aus Aluminium-Elementen, welche mit einem Vinyl-Bodensystem versehen sind. Teils wurden vorhandene Platten mit einer unbekanntem Vinyl-Deckschicht und einem Alter von mehreren Jahren verwendet. Die anteilig größte Bodenfläche wurde mit neuen Platten bestehend aus einem Schwerlast-Aluminiumträger und dem Vinyl-Bodenbelag Forbo Everest EC (siehe Nr. 17 aus Tabelle 6-1) ausgerüstet. Aufgrund des Alters der aus dem Bestand verwendeten Platten ist ein Ausgasen von VOC aus diesen Vinyl-Bodensystemen nicht mehr zu erwarten. Zur Beschichtung des unteren Doppelbodens wurde als Epoxid-Beschichtung Sikafloor-269 CR ECF gewählt (siehe Nr. 7 aus Tabelle 6-1). Die exponierten Oberflächen der Wandelemente bestehen aus Glas, pulverlackbeschichtetem Metall (siehe Nr. 2 aus Tabelle 6-1) und eloxiertem Aluminium. Als Filtermedium zur endständigen U16-Filtration wurden extrem ausgasungsarme MEGAcel Filter mit PTFE-Filtermembran der Firma AAF International, Luisville verwendet (AAF International 2009).

5.11.2 Turbulenter Reinraum - Inland

Der turbulente Reinraum der ISO-Klasse 7 des Fraunhofer IPA wurde 2010 komplett neu aufgebaut und ebenfalls Anfang 2011 in Betrieb genommen. Die Raumhöhe beträgt 3 m bei einer Grundfläche von 17 m^2 . Er wird mit einer turbulenten Mischströmung bei 23 °C und 45 % rel. Feuchte betrieben. Die Umluftwechselrate beträgt $n = 30 \text{ h}^{-1}$ bei einem Frischluftanteil von 2 %. Als Bodenbelag wurde ebenfalls das Vinyl-Bodensystem Forbo Everest EC der Firma Forbo, Baar

verwendet (siehe Nr. 17 aus Tabelle 6-1). Die Beschichtung der Wände erfolgte gemäß Lastenheft mit ausgasungsarmen Materialien.

5.11.3 Laminarer Reinraum - Küste

Der sich direkt an der niederländischen Nordseeküste befindende laminare Reinraum der ESA-ESTEC am European Space Research & Technology Center wurde konsequent hinsichtlich möglichst niedriger Ausgasung an ACC und einer partikulären Reinheit der ISO Klasse 1 gemäß ISO 14644-1 geplant und errichtet. Der Reinraum mit einer Grundfläche von 59 m² und eine Höhe von 2,8 m wird mit einer Luftströmungsgeschwindigkeit von $v = 0,45$ m/s betrieben. Der Luftwechsel der Umluft beträgt $n = 650$ h⁻¹ bei einem Frischluftanteil von 2 %. Dies ergibt eine Luftwechsel der Frischluft von $n = 13$ h⁻¹. Im Lastenheft wird ausdrücklich eine durchgängige Verwendung von extrem ausgasungsarmen Materialien vorgeschrieben. Daraufhin wurden ausschließlich Glas, pulverbeschichtete oder metallische Oberflächen an Wänden, Decken und Klimatechnik verwendet. Ein hoher Anteil an Verglasung soll eine durchgängige Sichtbarkeit der später im Reinraum durchgeführten Montageschritte der Arbeiter von außen ermöglichen. Dieser hohe Glasanteil trägt weiter zur Reduktion der ACC-Belastung bei. Für Fenster und Filtereinfassungen wurde anodisiertes Aluminium verwendet. Als Bodenbeschichtung wurde das im Rahmen der vorliegenden Arbeit vermessene System Sikafloor-269 CR ECF gewählt (siehe Nr. 7 aus Tabelle 6-1). Dieses System zeigte bei den Klassifizierungsmessungen 30 Tage nach Applikation keinerlei detektierbare VOC-Emissionen. Die Doppelbodenplatten werden mit einer ausgasungsarmen Polyester-Beschichtung belegt. Als Filtermedium zur endständigen U16-Filtration werden ebenfalls die extrem ausgasungsarmen MEGAcel Filter mit PTFE-Filtermembran der Firma AAF International, Louisville verwendet (AAF International 2009).



Abbildung 5-26 Reinraum der ESA am European Space Research & Technology Center direkt nach Fertigstellung

6 Versuche und Verifikation

6.1 Schematischer Ablauf einer Materialklassifizierung

Die beiden folgenden Grafiken zeigen schematisch den gesamten Ablauf beginnend bei der Probenpräparation (Abbildung 6-1) über die Probenahme und Analytik und letztendlicher Materialklassifizierung (Abbildung 6-2) der hier vorgestellten ganzheitlichen Methode zur Klassifizierung gasförmiger Emissionen reinraumtauglicher Materialien:

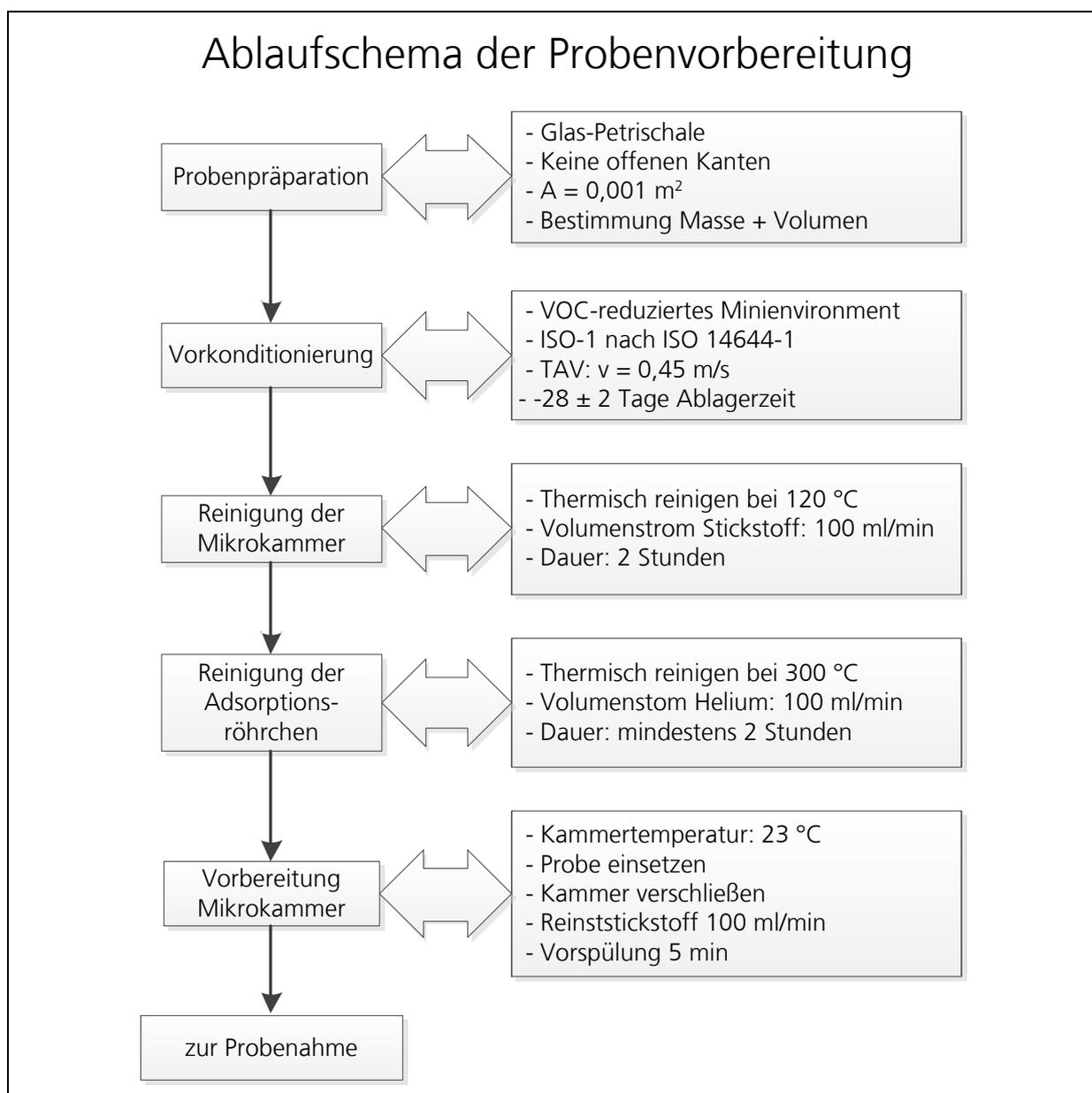


Abbildung 6-1 Ablaufschema der Probenvorbereitung

Ablaufschema der Probenahme

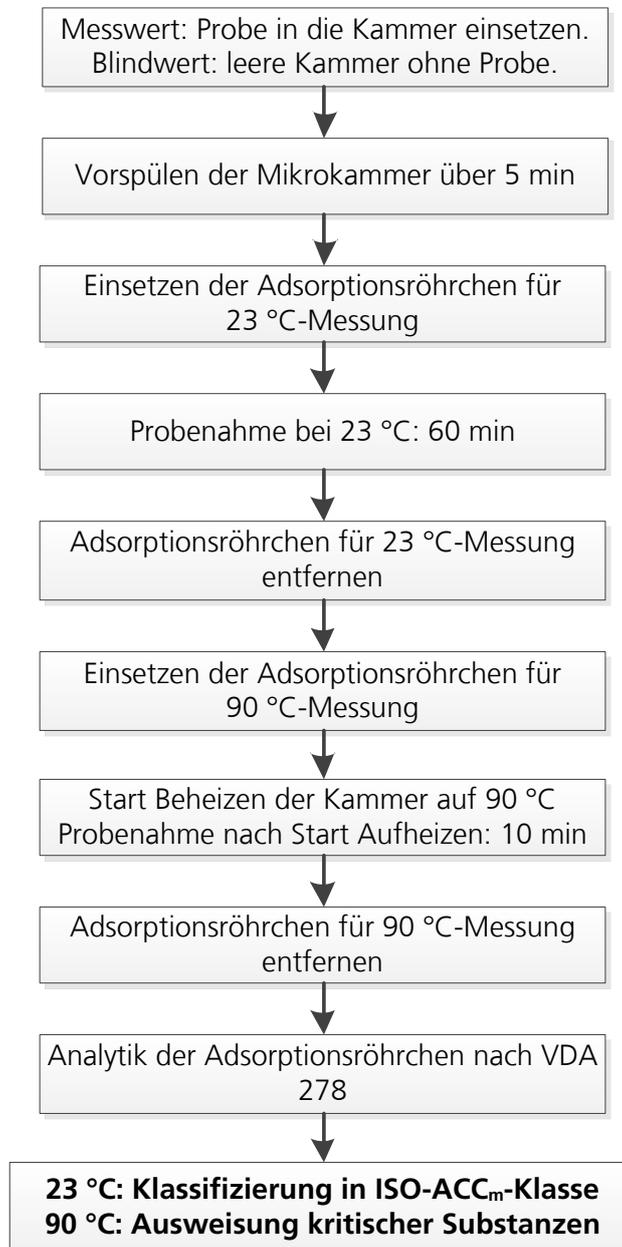


Abbildung 6-2 Ablaufschema der Probenahme, Analytik und Klassifizierung

6.2 Untersuchte Materialien

Es werden zahlreiche Materialien der in Kapitel 3.1.1 definierten verschiedenen Materialkategorien gemäß dem Schema aus Kapitel 6.1 untersucht. Alle Materialien sind kommerziell verfügbar und werden vom jeweiligen Hersteller speziell für den Reinraumbau empfohlen. Materialien für das allgemeine Baugewerbe werden nicht vermessen. Die jeweils von den Herstellern ausgesprochene generelle Eignungsempfehlung wird hinterfragt und gegebenenfalls eingeschränkt. Bodenbeläge und Beschichtungen müssen aufgrund des großen Flächenanteils generell bei der Materialauswahl für eine VOC-reduzierte Produktionsumgebung besonders berücksichtigt werden. Dies betrifft ebenfalls stark emittierende Materialien wie Kleb- und Dichtungsstoffe.

Zur einfacheren Darstellung in den folgenden Abbildungen wird jedem untersuchten Material ein Index zugeordnet. Alle im Rahmen dieser Arbeit aufgeführten Produktbezeichnungen und Ergebnisse sind in die Tested-Device-Datenbank eingepflegt worden und öffentlich zugänglich (Fraunhofer IPA 2013). Die Zuordnung für Bodenbeläge und Beschichtungen ist in Tabelle 6-1 aufgeführt. Tabelle 6-2 listet die untersuchten Dichtungsstoffe, Schmierstoffe, Kunststoffe, Klebebänder und Kabel. Erfolgt von den entsprechenden Firmen keine Freigabe der eindeutigen Produktbezeichnung (meist aufgrund Messungen während der Entwicklungsphase eines Materials), wurde eine anonymisierte Bezeichnung verwendet. Klebebänder und einige Dichtungsstoffe werden aufgrund mangelnder Materialbeständigkeit bei 90 °C ausschließlich bei 23 °C vermessen. Falls jedoch bei diesen stark emittierenden Materialien kritische VOC-Verbindungen anzutreffen sind, können diese selbst bei 23 °C sicher detektiert werden.

Materialgruppe	Nr.	Materialbezeichnung
Epoxid	1	Sikafloor-141
Lack	2	pulverbeschichtete Oberfläche
Wässriges Epoxid	3	Sikagard Wallcoat N/T
Epoxid	4	Sikafloor-2540 W
	5	Sikafloor-269 CR
	6	Epoxid-Beschichtung 6
	7	Sikafloor-269 ECF CR
	8	Sikafloor-381
	9	Sikafloor-381 AS
	10	Sikafloor-390
	11	Sikafloor-390 AS
	12	Sikafloor-390 ECF
Polyvinylchlorid	13	Tarkett iQ Granit
	14	Tarkett iQ Optima
Wässriges Epoxid	15	Sikagard-183 W CR
	16	StoPox WL 100
Polyvinylchlorid	17	Forbo Everest EC
	18	Gerflor Mipolam Biocontrol
	19	Tarkett Primo Premium

Tabelle 6-1 Untersuchte Bodenbeläge und Beschichtungen. Epoxid steht dabei stellvertretend für polymerisierte Epoxid-Harze.

Materialgruppe	Nr.	Materialbezeichnung
Epoxid	20	Epoxid-Beschichtung 20
Polyvinylchlorid	21	Tarkett Standard Plus
Epoxid	22	Sikafloor-266 CR
	23	StoPox KU 601
	24	Sikafloor-266 CR ECF
Polyvinylchlorid	25	Gerflor GTI EL
Polyurethan-Hybrid	26	Sikafloor-21 N PurCem (wässriges Polyurethan/Zement)
Polyvinylchlorid	27	Gerflor Mipolam Biocontrol Performance
Epoxid	28	Epoxid-Beschichtung 28
Polyurethan	29	Sikafloor-326 SL
	30	PU-Beschichtung 30
	31	Sikafloor-325
Polyvinylchlorid	32	Tarkett iQ Toro SC
Epoxid	33	Sikafloor-235 ESD
Lack	34	lösemittelbasierter Lack
Epoxid	35	Epoxid-Beschichtung 35
Polyvinylchlorid	36	Planex PVC Wandvorhang
	37	Tarkett iQ Granit SD
Epoxid	38	Epoxid-Beschichtung 38
	39	Sikafloor-261
	40	StoPox WHG Deck 100
	41	StoPox BB OS
	42	Sikafloor-263 SL
	43	Sikafloor-264
Kautschuk	44	noraplan mega ed
	45	norament 928 grano
	46	noraplan astro ec

Tabelle 6-1 (cont.) Untersuchte Bodenbeläge und Beschichtungen. Epoxid steht dabei stellvertretend für polymerisierte Epoxid-Harze.

Materialgruppe	Nr.	Materialbezeichnung
Dichtungsstoffe	a	Fischer Beleuchtungssysteme - Dichtung
	b	1-K-Polyurethan: Sikaflex Pro 3 (i-Cure)
	c	1-K-Polyurethan: Sikaflex Pro 3 SL
	d	Pfennig Silpuran 6000/70
	e	Silikondichtstoff: Dow Corning SE 5088, *)
	f	Silikondichtstoff: EVT HPCR, *)
	g	Silan-modifiziertes Polymer: Henkel Terostat MS 930, *)
	h	Silikondichtstoff: Wacker Elastosil 7000, *)
	i	Silikondichtstoff: Ottoseal S72, *)
	j	Polyoxypropylen-Dichtstoff: Clolandis Cleanseal T1
	k	1-K-Polyurethan: Sikaflex Pro3 WF
	l	Belagskleber I
	m	1-K-Polyurethan: Sikaflex 221 RLT Uniwhite, *)
	n	Polyurethan-Hybrid: Sikaflex AT Connection
Materialgruppe	Nr.	Materialbezeichnung
Schmierstoffe	o	Schmierstoff o *)
	p	Klüber Barierrta KM 152 *)
	q	Schmierstoff q *)
	r	Klüber Isoflex Topas NCA *)
	s	Schmierstoff s *)
Kunststoffe	t	Polybutylen-Terephthalat t
	u	Polybutylen -Terephthalat u
	v	Polybutylen-Terephthalat v
	w	Polyamid w
	x	Glasfaserverstärktes Polypropylen x
	y	glasfaserverstärktes Polyamid y
	z	Polypropylen z
Klebebänder	aa	zweiseitiges Klebeband aa *)
	ab	zweiseitiges Klebeband ab *)
	ac	zweiseitiges Klebeband ac *)
	ad	zweiseitiges Klebeband ad *)
	ae	einseitiges Klebeband ae *)
	af	zweiseitiges Klebeband af *)
Kabel	ag	Helukabel CLEANFLEX-HF UL *)
	ah	Helukabel CLEANFLEX-HF-C UL *)
	ai	Leoni ON EBK 37504
	aj	MegaLine D1-20 S/U superflex 4P 11Y

Tabelle 6-2 Untersuchte Dichtungsstoffe, Schmierstoffe, Kunststoffe, Klebebänder und Kabel.
 *) diese Werkstoffe wurden nur bei 23 °C untersucht. Eine Untersuchung bei 90 °C wurde nicht durchgeführt.

6.3 Ergebnisse bei 23 °C – Bestimmung der ISO-ACC_m-Klasse (VOC)

Aufgrund eines LOQ-Werts von 1 ng absoluter Masse für VOC, einer Probenahmezeit von einer Stunde und einer exponierten Probenoberfläche von 0,001 m² liegt die Bestimmungsgrenze gemäß Formel 5-3 und Formel 5-4 bei $SE_{R_a} = 2,8 \cdot 10^{-10}$ g/m²s oder ISO-ACC_m-Klasse -9,6 (VOC).

Mit den festgelegten Parametern aus Kapitel 5.3.12 können alle Materialien nach dem Ablaufschema aus Kapitel 6.1 vermessen und gemäß Kapitel 5.4.6 klassifiziert werden. Folgende Abbildung 6-3 zeigt publizierte Ergebnisse der ISO-ACC_m-Klassifizierung für Bodenbeläge und Beschichtungen (Keller und Gommel 2013). Abbildung 6-4 zeigt die Ergebnisse der ISO-ACC_m-Klassifizierung aller untersuchter Dichtungstoffe, Schmierstoffe, Kunststoffe, Klebebänder und Kabel. Der jeweils eingetragene Fehlerbalken entspricht der in Kapitel 6.6.1 ermittelten Standardabweichung von 0,1 ISO-ACC_m-Klassen (VOC).

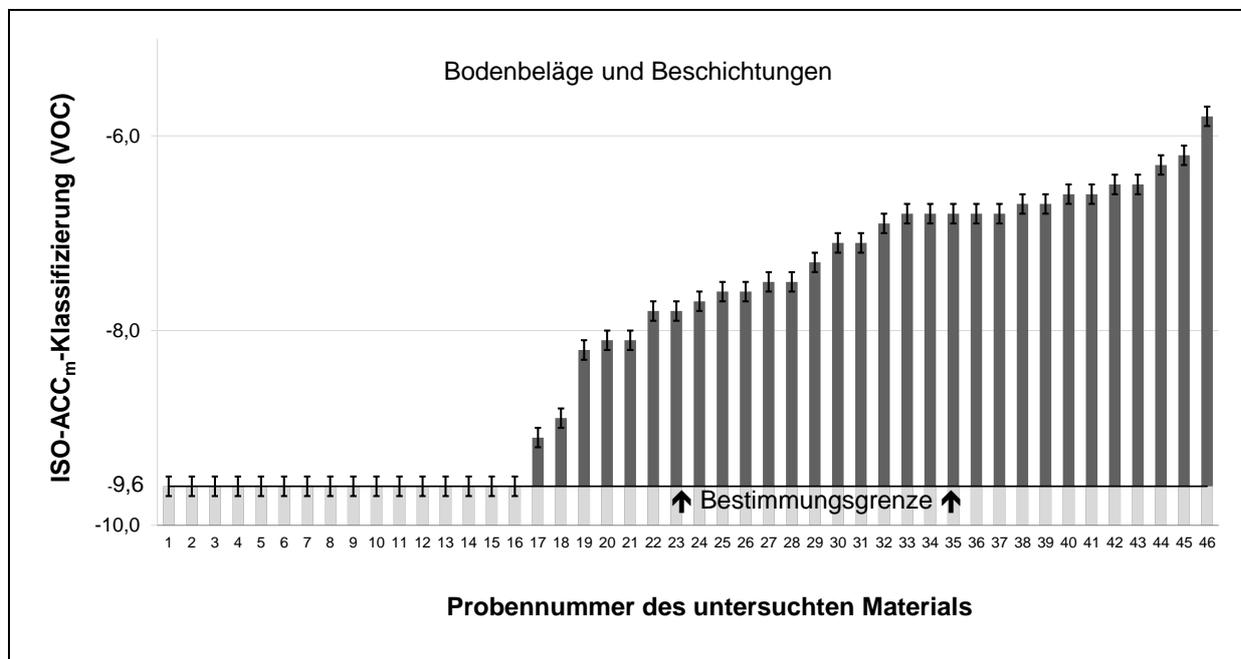


Abbildung 6-3 ISO-ACC_m-Klassifizierung (VOC) aller untersuchter Bodenbeläge und Beschichtungen

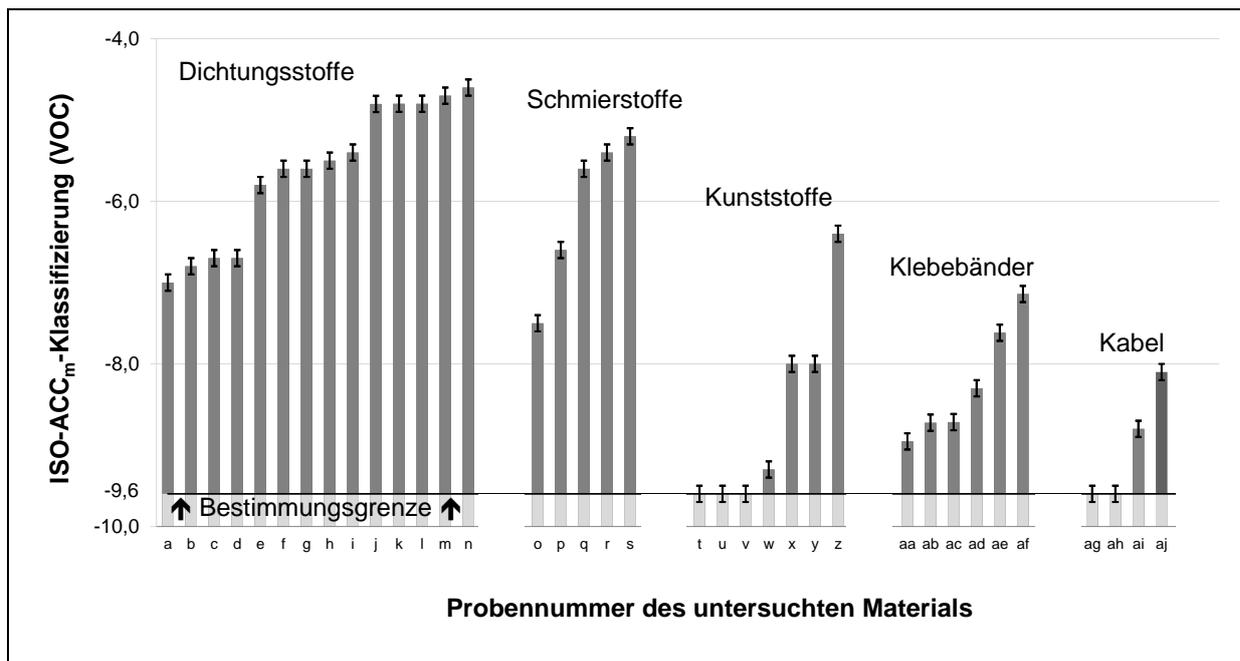


Abbildung 6-4 ISO-ACC_m-Klassifizierung (VOC) aller untersuchter Dichtungsstoffe, Schmierstoffe, Kunststoffe, Klebebänder und Kabel

Basierend auf den getesteten Materialien können folgende Aussagen getroffen werden:

- Die Gesamtheit aller untersuchten Materialgruppierungen zeigt eine Variation der ISO-ACC_m-Klasse (VOC) um über fünf Dekaden: Die oberflächenspezifische Emissionsrate SER_a von Material n aus Abbildung 6-4 ist im Vergleich zu Material 1 bis 16 aus Abbildung 6-3 über 100.000-fach größer.
- Aus vielen Reaktivsystemen für Beschichtungen können 30 Tage nach Applikation keinerlei VOC-Emissionen mehr detektiert werden (Materialien 1 bis 16). Diese können für den Reinraumbau bezüglich geringer Belastung an luftgetragenen organischen Verunreinigungen uneingeschränkt empfohlen werden.
- Dichtungsstoffe zeigen im Vergleich zu Beschichtungen eine deutlich stärkere VOC-Emission.
- Aus den vom Hersteller als reinraumtauglich bezeichneten Kabelsystemen emittierten nur Spuren an VOC. Die Aussage der Kabelhersteller bezüglich der Reinraumtauglichkeit kann somit bestätigt werden.
- Die Kunststoffe t, u und v haben als Greifer direkten Kontakt zu Wafern während kontaminationskritischer Prozesse. Bei diesen Kunststoffen konnte keinerlei Emission an VOC detektiert werden. Somit besteht bei Verwendung dieser Kunststoffe keinerlei Gefahr einer Kontamination durch flüchtige organische Verbindungen.
- Die exponierte Oberfläche von Schmierstoffen ist im Vergleich zu Boden- und Wandbeschichtungen vernachlässigbar, sodass deren detektierte VOC-Emissionen bei Raumtemperatur keinen signifikanten Einfluss auf die chemische Luftqualität eines Reinraums haben werden.

6.4 Ergebnisse bei 90 °C – Nachweis kritischer Kontaminantengruppen

Aufgrund der reduzierten Messzeit von zehn Minuten, einem LOQ-Wert von 1 ng absoluter Masse für VOC und einer exponierten Probenoberfläche von 0,001 m² liegt die Bestimmungsgrenze für die 90 °C-Messung gemäß Formel 5-3 und Formel 5-4 bei $SE_{Ra} = 1,7 \cdot 10^{-9} \text{ g/m}^2\text{s}$.

In Abbildung 6-5 und Abbildung 6-6 sind die untersuchten Emissionen der kritischen Kontaminantengruppen Amine, Siloxane und Phthalate der bei 90 °C untersuchten Materialien gelistet. Da bei keinem Material eine Emission von Organophosphaten nachgewiesen werden kann, entfällt die grafische Darstellung dieser kritischen Kontaminantengruppe. Nicht alle bei 23 °C untersuchten Materialien werden einer Untersuchung bei 90 °C unterzogen. Zum einen liegt es an der mangelnden Materialbeständigkeit (Klebebänder), zum anderen an den rezepturbedingt nicht vorhandenen kritischen Verbindungen (Schmierstoffe).

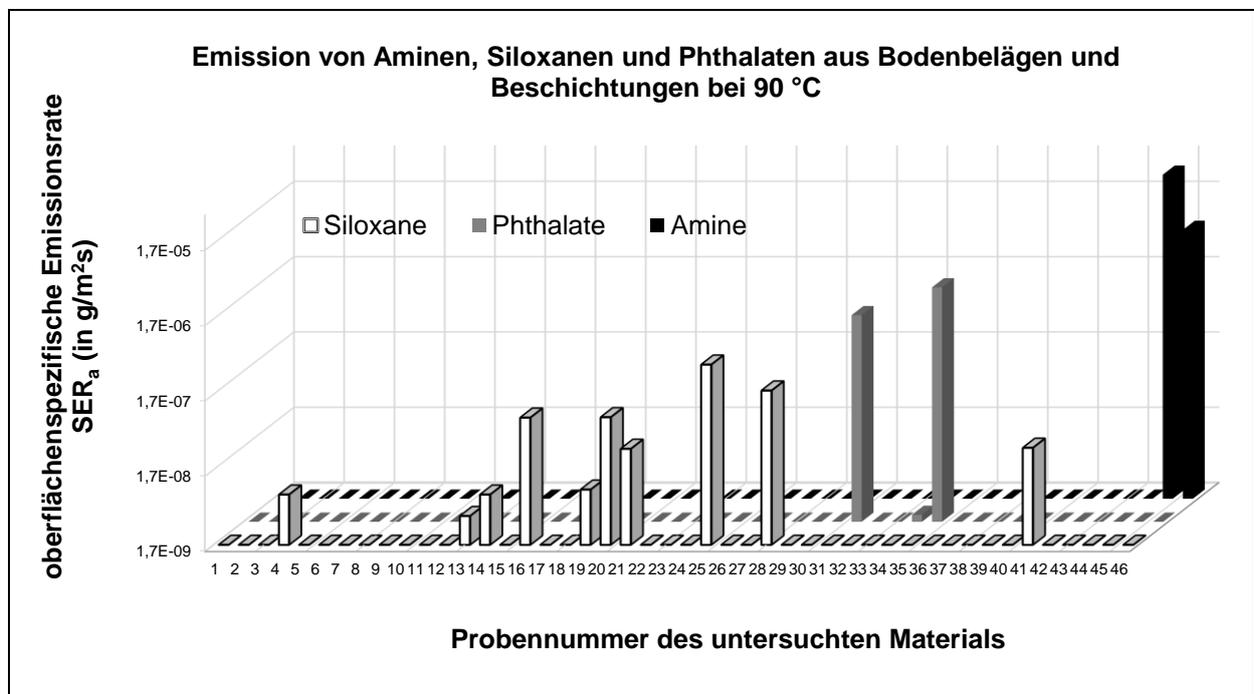


Abbildung 6-5 Oberflächenspezifische Emissionsrate SE_{Ra} von Aminen, Siloxanen und Phthalaten aus Bodenbelägen und Beschichtungen bei 90 °C

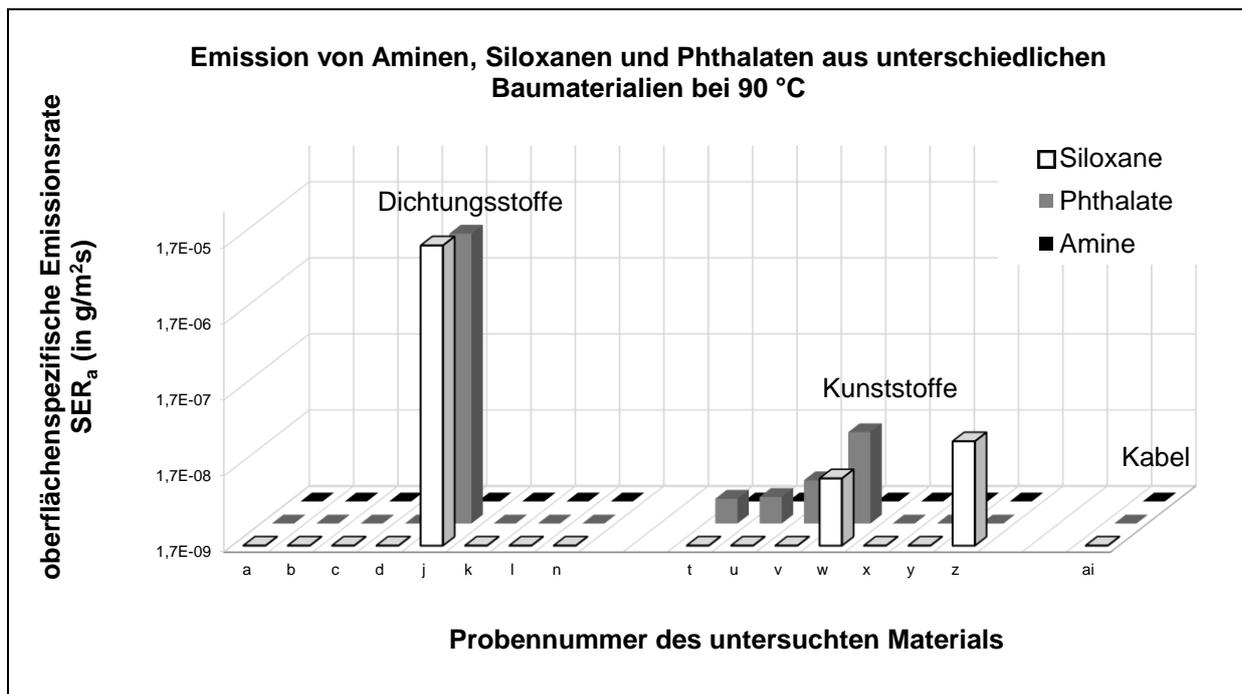


Abbildung 6-6 Oberflächenspezifische Emissionsrate SER_a von Aminen, Siloxanen und Phthalaten aus unterschiedlichen Dichtungsstoffen, Kunststoffen und Kabel bei 90 °C

Trotz der jeweiligen Eignungsbestätigung der Hersteller betreffend der Reinheitstauglichkeit zeigen einige Materialien Emissionen der kritischen Verbindungsklassen Amine, Phthalate und Siloxane. Emissionen von Siloxanen können am häufigsten nachgewiesen werden. Eine Ausgasung von Aminen kann nur bei den beiden Kautschuk-Fußbodenbelägen 31 und 32 nachgewiesen werden. Phthalate gasen bei 90 °C aus allen Terephthalat-Kunststoffen (Materialien t – w) sowie aus dem Dichtungstoff j und zweier Epoxid-Beschichtungen (Materialien 20-21) aus.

→ **Diese Materialien können bei Nennung der analysierten kritischen Verbindungsklassen als prinzipielles Ausschlusskriterium trotz ihrer herstellerseitigen Eignungsempfehlung nicht eingesetzt werden.**

Anstatt prinzipieller Ausschlusskriterien kann auch eine **Risikobetrachtung** herangezogen werden. Mit den qualitativen Ergebnissen der 90 °C-Messung wird dabei gezielt die entsprechende Emission bei der 23 °C-Messung über einen Vergleich der Retentionszeiten und der Massenspektren beider Messungen gesucht. Ist damit die Emission einer kritischen Verbindung bei 23 °C detektier- und quantifizierbar, kann dieses Ergebnis einer Risikobetrachtung unterzogen werden. Dabei muss die exponierte Oberfläche des Materials im Reinraum in Verbindung mit der gemessenen oberflächenspezifischen Emissionsrate der jeweiligen kritischen Substanzklasse bei Raumtemperatur mit entsprechend definierten Grenzwerten abgeglichen werden. Diese Grenzwerte sind jedoch prozessspezifisch und können daher nicht allgemeingültig festgelegt werden.

Sofern bei den untersuchten Materialien keine Ausgasung kritischer Verbindungen detektiert werden kann, können diese unter Beachtung einer definiert zu erreichenden ISO-ACC-Klasse für den Reinraumbau für Halbleiteranwendungen empfohlen werden.

6.5 Vergleich der SER_a-Werte für VOC bei 23 °C und 90 °C

Eine mögliche Korrelation der oberflächenspezifischen Emissionsraten wird folgend gemäß der formulierten Anforderung aus Kapitel 3.2.3 überprüft. Es werden die jeweils aufsummierten SER_a-Wert aller VOC bei 23 °C und 90 °C gemäß Kapitel 5.4.7 bestimmt und in folgendes Streudiagramm eingetragen (Abbildung 6-7):

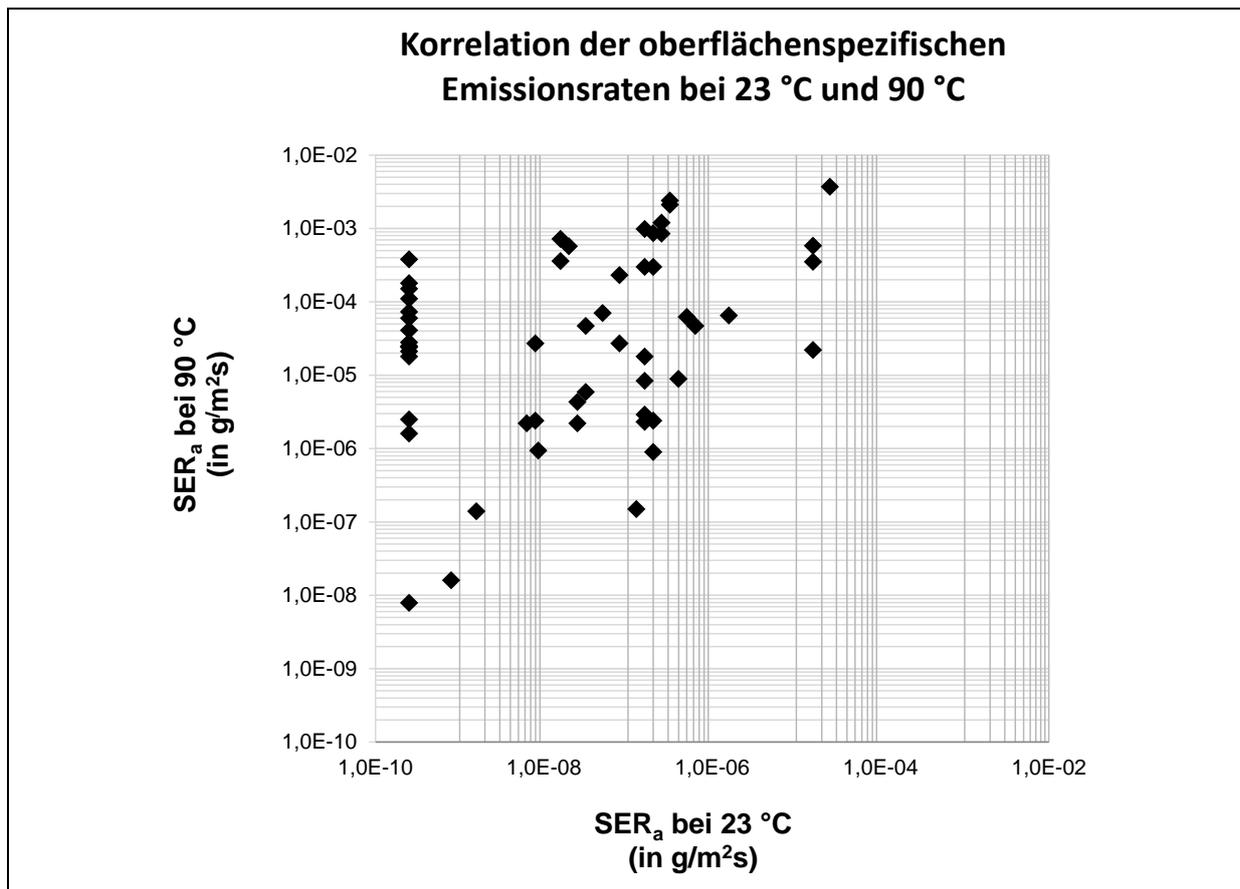


Abbildung 6-7 Streudiagramm: Auftragung der SER_a-Werte bei 23 °C gegen die zugehörigen SER_a-Werte bei 90 °C für jedes getestete Material

Eine Auftragung der beiden SER_a-Werte bei 23 °C und 90 °C der jeweils getesteten Materialien zeigt keine signifikante Korrelation beider Messwerte.

→ Es besteht kein modellierbarer Zusammenhang zwischen den spezifischen Emissionsraten bei unterschiedlichen Beprobungstemperaturen.

Für eine Aussage des Materialverhaltens unter Normbedingungen und über das Vorhandensein kritischer Kontaminantengruppen müssen beide Messungen bei 23 und 90 °C durchgeführt werden. Liegen nur Emissionswerte bei einer der beiden Beprobungstemperaturen vor, können daraus keine Rückschlüsse auf das später zu erwartende Ausgasungsverhalten des Materials bei Raumtemperatur oder einem möglichen Ausgasen von Spuren kritischer Verbindungen gezogen werden.

6.6 Absicherung der Methode

6.6.1 Reproduzierbarkeit der Ergebnisse eines Labors

Zur Bestimmung der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse eines Labors werden die Standardabweichungen mehrerer Parallelmessungen ermittelt. Sechs beziehungsweise drei Materialproben werden jeweils identisch präpariert, gelagert und in der Mikrokammer parallel vermessen.

Nach der jeweiligen Auswertung aller Parallelmessungen ergeben sich qualitativ fast identische Chromatogramme. Es kann keine überrepräsentierte oder unterrepräsentierte Emission einer Einzelsubstanz bei einer der parallel vermessenen Proben identifiziert werden. Abbildung 6-8 zeigt das Ergebnis der 6-fach-Messung.

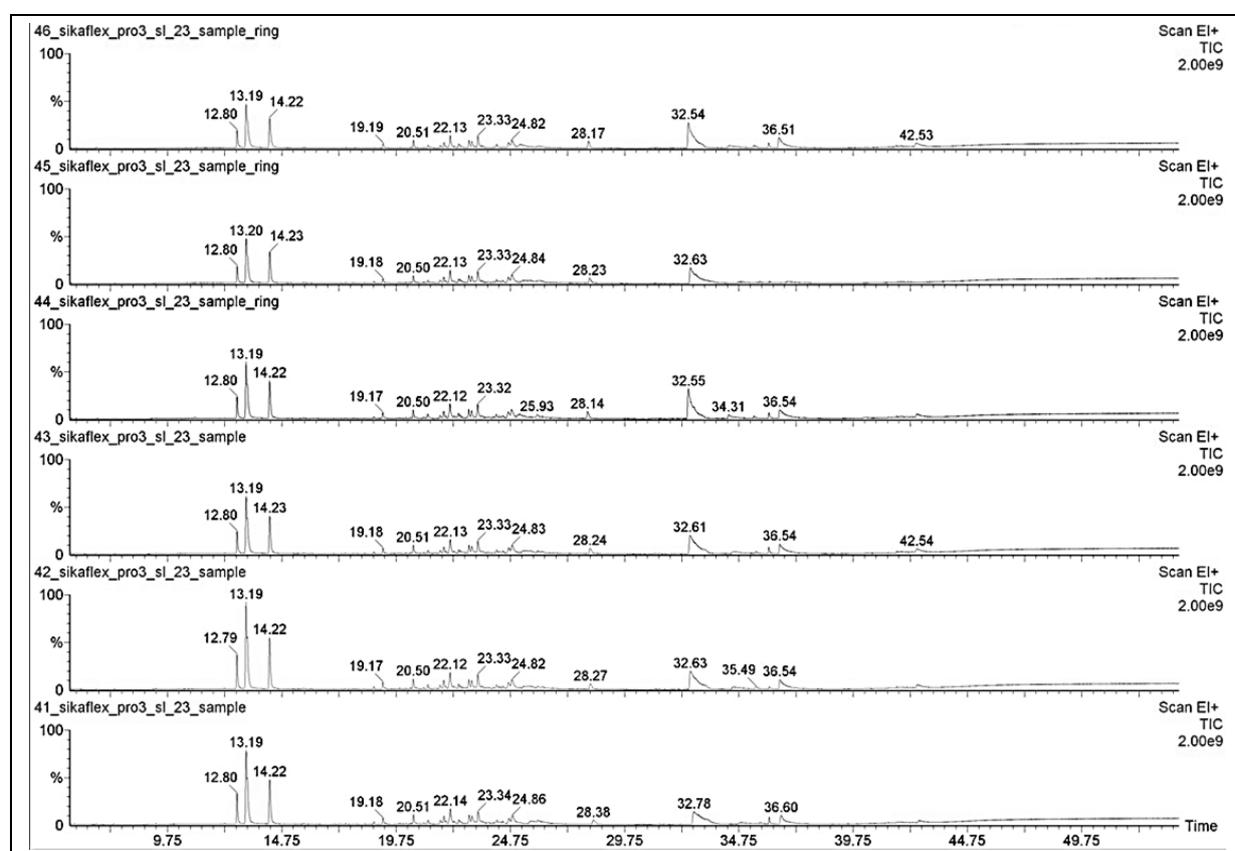


Abbildung 6-8 Chromatogramme von sechs Vergleichsmessungen identischer Proben

In Tabelle 6-3 sind die ermittelten Werte aufgelistet. Basierend auf der Probenoberfläche von 0,001 m² und der Probenahmedauer von einer Stunde wurden die einzelnen ISO-ACC_m-Klassen (VOC) gemäß Kapitel 5.4.6 berechnet, deren Durchschnitt ermittelt und die zugehörige Standardabweichung bestimmt.

Probe	ID	ISO-ACC _m -Klasse		
		Einzelwert	Durchschnitt	Standardabweichung
Sikaflex Pro3 SL	a	-5,72	-5,76	0,05
	b	-5,68		
	c	-5,76		
	d	-5,75		
	e	-5,83		
	f	-5,81		
Sikafloor 21 PurCem FM	a	-6,25	-6,14	0,10
	b	-6,13		
	c	-6,05		

Tabelle 6-3: Reproduzierbarkeit der Ergebnisse eines Labors bei zwei Parallelmessungen jeweils identischer Materialproben.

Nach der quantitativen Auswertung beider Parallel-Messungen ergab sich über die gesamte Methode eine Standardabweichung von $\leq 0,1$ ISO-ACC_m-Klassen. Weitere Parallelmessungen führten zu vergleichbaren Werten (Keller und Gommel 2012a). Bei einer Probenanzahl von $n = 6$ entspricht das Konfidenzintervall für ein Konfidenzniveau von 95% dem Wert der Standardabweichung (Burgess 2014). Das bedeutet, dass bei 100 Messungen der Materialprobe Sikaflex Pro 3 SL 95 Messergebnisse zwischen ISO-ACC_m-Klasse -5,71 und -5,81 liegen. Die Angabe der Materialklasse mit einer Nachkommastelle gemäß Kapitel 5.5 wird mit der hier dargestellten Genauigkeit der Methode bestätigt.

6.6.2 Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zwischen verschiedenen Labors

Das Fraunhofer IPA und der Industriepartner Sika Deutschland GmbH verfügen über zwei identische Emissionsmessplätze, welche den Vorgaben dieser Dissertation entsprechen. Zur Ermittlung der Reproduzierbarkeit zwischen beiden Labors werden in jedem Labor unabhängig fünf Materialproben zeitgleich präpariert, gelagert und vermessen. Die Ergebnisse der beiden Labors werden grafisch in einem Streudiagramm gegenübergestellt.

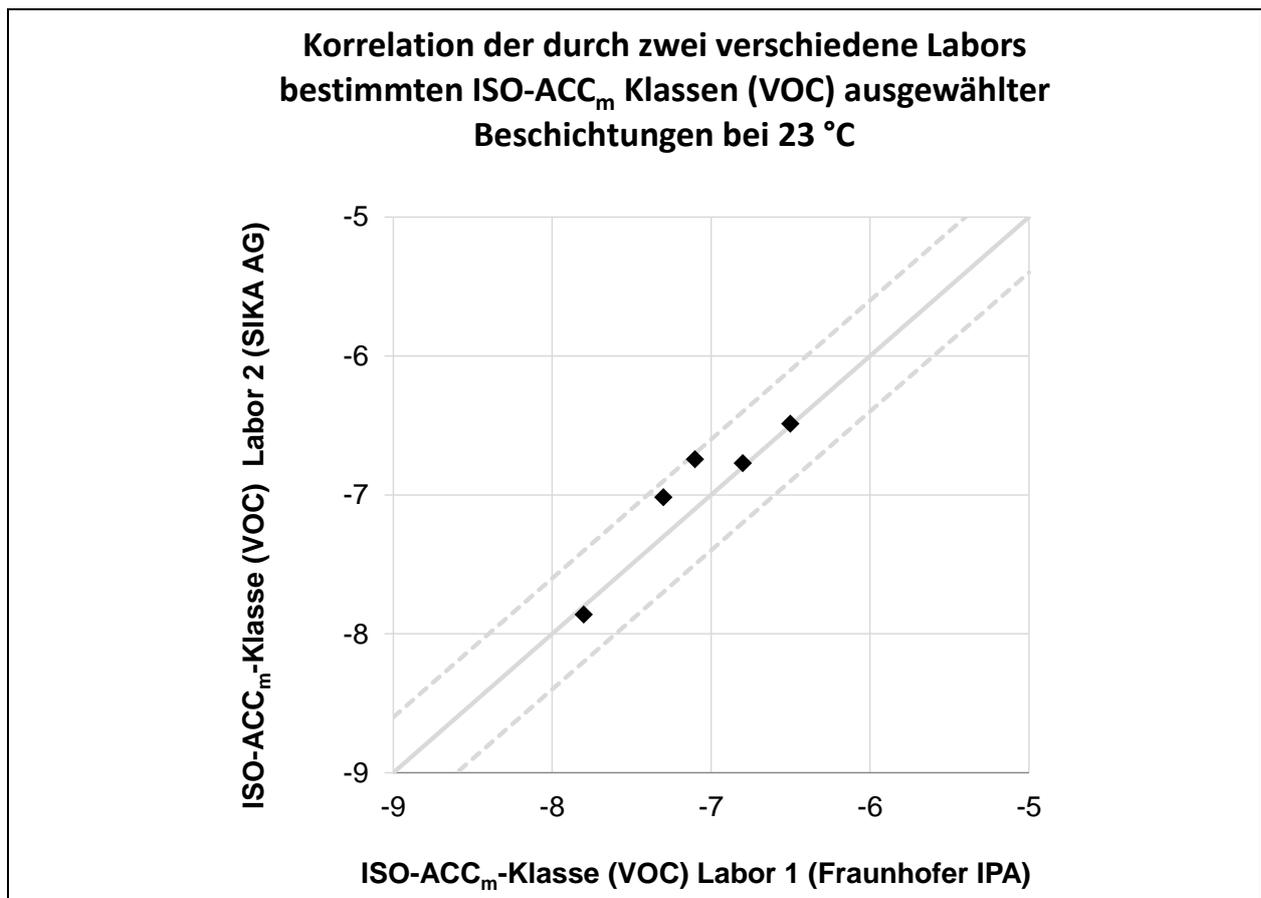


Abbildung 6-9 Korrelation der Ergebnisse zweier verschiedener Labore zur Darstellung der Reproduzierbarkeit der Methode. Die jeweils obere und untere Grenze (gestrichelte Linie) entsprechen 0,5 ISO-ACC_m-Klassen (VOC).

Bei drei der fünf untersuchten Materialien wurde unabhängig voneinander eine fast identische Klassifizierung ermittelt (Material Nr. 22, 33 und 43). Bei zwei untersuchten Materialien wurde die Klassifizierung von Labor 2 um 0,3 ISO-ACC_m-Klassen (Material Nr. 29) und um 0,4 ISO-ACC_m-Klassen (Material 31) höher ermittelt. Die Korrelation der von zwei unterschiedlichen Laboren ermittelten Ergebnisse bestätigt die gestellte Anforderung der prinzipiellen Robustheit der Methode. Zur Absicherung dieser Aussage bedarf es jedoch weiterer Messungen mehrerer unterschiedlicher Labore, welche im Rahmen der vorliegenden Dissertation nicht durchgeführt werden.

6.7 Dynamisches Simulationsmodell: Experimentelle Verifikation

Die beiden folgenden modellhaften Experimente zeigen den Einfluss unterschiedlicher Material-Emissionsraten und Frischluftraten auf die letztendlich vorherrschende Reinraumklasse. Gleichzeitig wird das in Formel 5-18 aufgestellte Simulationsmodell durch Vergleich der experimentell ermittelten Zeitverläufe mit den entsprechend simulierten Verläufen verifiziert. Zur Simulation einer Material-Emissionsrate wird als einfache ACC-Quelle Wasserdampf verwendet.

6.7.1 Variation der Material-Emissionsrate

Der Massenfluss des Wassers wird in den folgenden Experimenten stellvertretend für eine Material-Emissionsrate \dot{m}_{Quelle} verwendet. Aufgrund der Änderungen des Wasserdampf-Massenflusses \dot{m}_{Quelle} bei gleichbleibender Frischluft rate F mit konstanter Feuchte verändert sich gemäß Formel 4-1 die Wasserdampfkonzentration c im Modellraum. Nach dem ersten Gesetz von Dalton führen veränderte Konzentrationsverhältnisse in Gasen immer direkt zu veränderten Partialdrücken der einzelnen Teilgase (Dalton 1803). Gemäß der Hertz-Knudsen-Formel hängt die spezifische Verdunstungsrate von Wasser von der Differenz des Partialdrucks des Wasserdampfs zum Sättigungsdampfdruck in der Gasphase ab (Koffman et al. 1984). Von einer größeren Wasseroberfläche verdunstet mehr Wasser. Dies führt zu einem erhöhten Partialdruck des Wasserdampfs und somit zu einer Verringerung der oberflächenspezifischen Verdunstungsrate. Somit korrelieren die jeweiligen Massenflüsse des Wassers \dot{m}_{Quelle} nicht linear mit der Anzahl der Glaspetrischalen und können demnach nicht rechnerisch bestimmt werden. Deswegen werden die Massenflüsse unter Zuhilfenahme von Formel 5-27 und den ermittelten Messwerte x für den Volumenanteil des Wassers in der Prüfraumluf t nach Einstellung des Gleichgewichts experimentell bestimmt.

Anzahl Petrischalen	0	1	2	3	4
Massenfluss Wasser (in 10^{-5} g/s)	1,7	4,2	5,5	6,9	7,9

Tabelle 6-4 Experimentell ermittelte Massenflüsse des Wassers \dot{m}_{Quelle} durch den verwendeten Versuchsaufbau in Abhängigkeit der Anzahl der eingesetzten Glas-Petrischalen

Diese Gesetzmäßigkeit gilt prinzipiell auch für VOC-Materialausgasungen. Die in Kapitel 6.9 durchschnittlichen TVOC-Konzentrationen liegen jedoch um mehrere Dekaden unter dem Sättigungsdampfdruck, sodass gemäß der Hertz-Knudsen-Formel die Differenz des Partialdrucks zum Sättigungsdampfdruck auch bei unterschiedlichen Ausgasungsraten quasi konstant bleibt. Somit haben unterschiedliche praxisrelevante TVOC-Konzentrationen in der Umgebungsluft keinen messbaren Einfluss auf die Materialemissionsrate.

Ohne mit Wasser gefüllte Glaspetrischalen im Modellraum ist der Wasser-Volumenanteil in der Modellraumluft identisch mit dem Volumenanteil in der Umgebungsluft. Der gemessene Wasser-Volumenanteil von 0,32 % entspricht einer Außenluftkonzentration $c_{au\beta en} = 2,57 \text{ g/m}^3$ und einer relative Luftfeuchte von 12 % bei 23 °C. Diese geringe relative Luftfeuchte ergab sich aufgrund der Tatsache, dass die Messungen an einem extrem kalten und klaren Wintertag durchgeführt wurden. Gemäß Formel 5-16 errechnet sich ein Massenfluss Wasser durch den Modellraum ohne mit Wasser gefüllte Glaspetrischalen von $1,7 \cdot 10^{-5} \text{ g/s}$.

Da die Messung sofort nach Verschluss der Emissionskammer startete, entsprach die Anfangskonzentration in der Messkammer c_0 der vorherrschenden Wasserdampfkonzentration der Umgebungsluft $c_{au\beta en}$. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache und Formel 5-9 in Formel 5-18 ergibt sich folgende vereinfachte Formel 6-1:

$$c(t) = \left[\frac{\dot{m}_{Quelle}}{F} \right] e^{-\frac{F}{V}t} + c_{au\beta en} + \frac{\dot{m}_{Quelle}}{F} \quad \text{Formel 6-1}$$

Die in Tabelle 6-4 ermittelten Werte für den Massenfluss des Wassers und die in Kapitel 5.8 beschriebenen festen Variablen werden zur Simulation mit Hilfe der Formel 6-1 in das Tabellenkalkulationsprogramm Excel 2007 überführt. Durch Logarithmieren ergibt sich der simulierte zeitliche Verlauf der ISO-ACC-Klasse (Wasser), welche in Abbildung 6-10 als schwarze gestrichelte Linie ab dem Zeitpunkt $t_0 = 0$ s nach Verschluss der Emissionskammer dargestellt ist.

Die theoretisch maximal erreichbare Wasserdampfkonzentration ergibt sich aus einer gesättigten Atmosphäre mit 100 % relativer Feuchte in der Messkammer bei einer Wasserdampfkonzentration von 21 g/m^3 . Dies entspricht einer ISO-ACC-Klasse (Wasser) = 1,3 und einem Massenfluss von $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ g/m}^3$. Die experimentell bestimmten Messwerte werden in Abbildung 6-10 zeitdiskret als graue Punkte dargestellt.

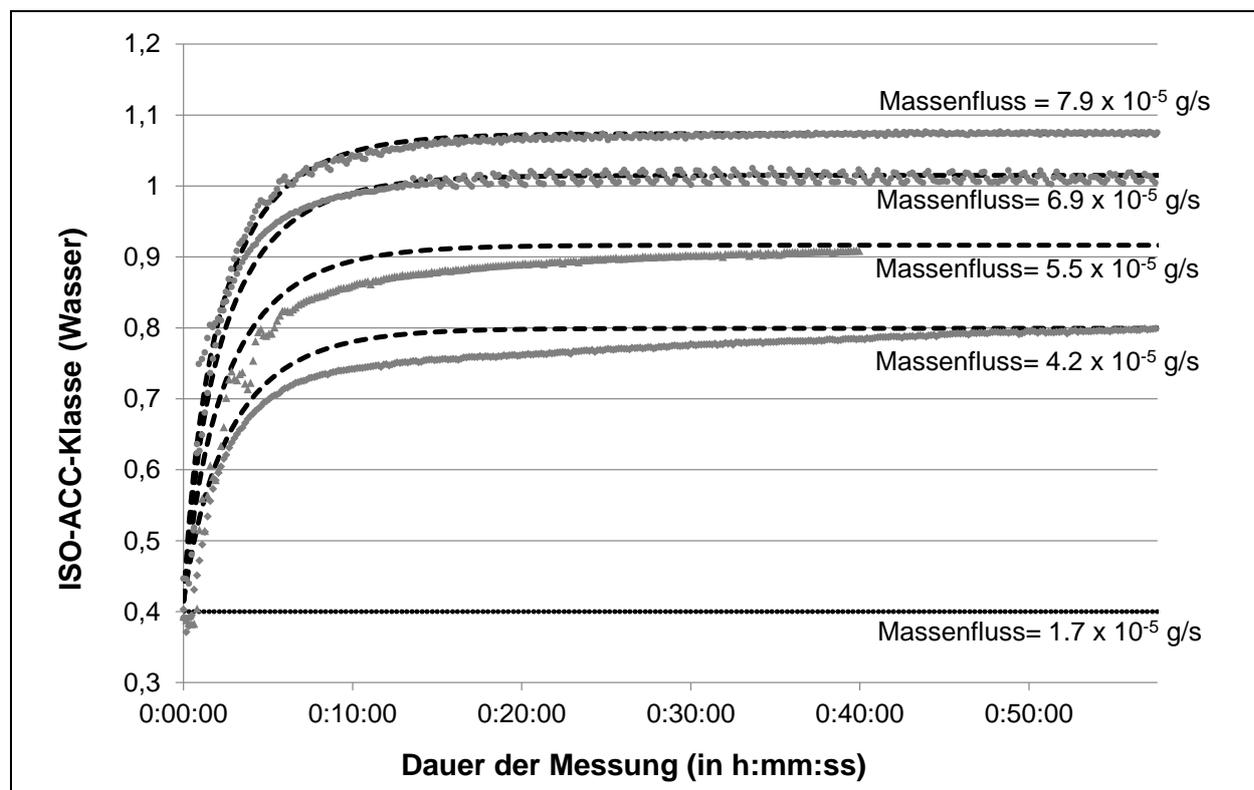


Abbildung 6-10 Zeitlicher Verlauf der ISO-ACC-Klasse (Wasser) ab dem Zeitpunkt $t_0 = 0$ s nach Verschluss der Emissionskammer. Schwarz gestrichelte Linie: Simulation; grau gepunktete Linie: experimentell ermittelte Daten.

Der jeweilige experimentell ermittelte Verlauf der ISO-ACC-Klasse (Wasser) stimmt sehr gut mit den simulierten Werten überein. Das simulierte Gleichgewicht stellt sich jeweils nach etwa 20 Minuten ein. Für die experimentellen Verläufe dauert es etwa doppelt so lange. Gründe hierfür können in der Kondensation von Wasserdampf auf den Materialoberflächen oder Wasserdampf-Adsorption der Polymermaterialien sein. Ein höherer Massenfluss des Wassers resultiert in einer Verschlechterung der ISO-ACC-Klasse (Wasser) bei sonst gleichbleibenden Betriebsbedingungen. Dies kann direkt auf die ACC-Emission von Materialien übertragen werden:

- Stärker ausgasende Materialien resultieren in einer schlechteren Reinraumklasse bezüglich der jeweiligen betrachtenden Gase bei identischer Frischluftrate und Außenluftkonzentration.

6.7.2 Variation der Frischluftrate F

In diesem Experiment verbleiben drei mit Wasser gefüllte Petrischalen permanent im verschlossenen Modellraum. Es wird nur die Frischluftrate variiert. Als Frischluft wird getrocknete Reinstdruckluft verwendet. Änderungen der Frischluftrate resultieren wiederum in Änderungen der Partialdrücke, was wiederum zu unterschiedlichen Massenflüssen an Wasserdampf \dot{m}_{Quelle} analog zu Kapitel 6.7.1 führt. Somit muss die Wasserdampfkonzentration c im Modellreinraum wiederum experimentell bestimmt werden. Zur Berechnung des Wasser-Massenflusses mit Formel 5-27 für die jeweils eingestellte Frischluftrate wird der vom Messgerät angezeigte Volumenanteil x des Wasserdampfs im gesamten Gasgemisch nach Einstellen des Gleichgewichts verwendet. Die Anfangskonzentration des Wasserdampfs c_0 der darauffolgenden Messung ist die jeweilige Endkonzentration c_∞ der vorigen Messung. Folgende Massenflüsse des Wassers \dot{m}_{Quelle} und Anfangskonzentrationen des Wasserdampfs c_0 ergeben sich durch Variation der Frischluftrate in der Emissionskammer:

Frischluftrate F (in L/h)	24	100	150	200	300	400	500
Massenfluss Wasser (in 10^{-5} g/s)	7,0	21	28	34	44	52	59
Anfangskonzentration c_0 (in g/m^3)	13	11	7,8	6,6	5,7	5,1	4,6

Tabelle 6-5 Ermittelte Massenflüsse des Wassers \dot{m}_{Quelle} durch den verwendeten Versuchsaufbau in Abhängigkeit der Frischluftrate F

Durch die Verwendung von getrockneter Reinstluft beträgt die Wasserdampfkonzentration der Frischluft $c_{au\beta en}$ generell $0 g/m^3$. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache und Formel 5-9 in Formel 5-18 ergibt sich folgende vereinfachte Formel 6-2:

$$c(t) = \left[c(0) + \frac{\dot{m}_{Quelle}}{F} \right] e^{-\frac{F}{V}t} + \frac{\dot{m}_{Quelle}}{F} \quad \text{Formel 6-2}$$

Die in Tabelle 6-5 ermittelten Werte für den Massenfluss des Wassers und die in Kapitel 5.8 beschriebenen festen Variablen werden zur Simulation mit Hilfe der Formel 6-1 ebenfalls in das Tabellenkalkulationsprogramm Excel 2007 überführt. Durch Logarithmieren ergibt sich der simulierte zeitliche Verlauf der ISO-ACC-Klasse (Wasser), welche in Abbildung 6-11 als schwarze gestrichelte Linie ab dem Zeitpunkt $t_0 = 0$ s nach Verschluss der Emissionskammer dargestellt ist.

Der Startzeitpunkt t_0 beginnt etwa 15 min nach Verschluss der Kammer. Die Konditionierzeit von 15 min wird für das Einstellen des Gleichgewichts Wasser/Wasserdampf für eine initial hohe Wasserdampfkonzentration von ISO-ACC-Klasse 1,15 (Wasser) ohne Zuluft gewählt. Die Messwerte des Experiments sind in Abbildung 6-11 als grau gepunktete Linie dargestellt.

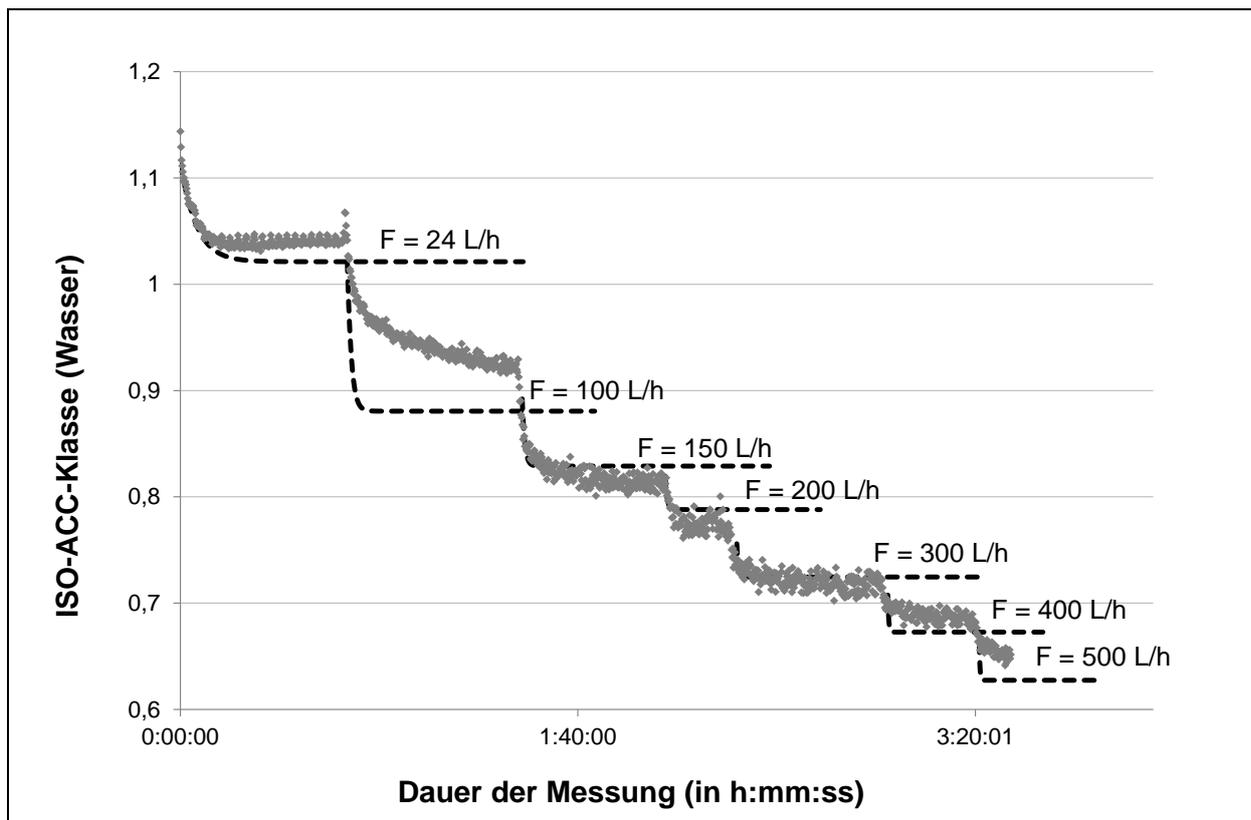


Abbildung 6-11 Zeitlicher Verlauf der ISO-ACC-Klasse (Wasser) ab dem Zeitpunkt $t_0 = 0$ s nach Verschluss der Emissionskammer. Schwarz gestrichelte Linie: Simulation; grau gepunktete Linie: experimentell ermittelte Daten.

Der experimentell ermittelte Verlauf der ISO-ACC-Klasse (Wasser) stimmt meist sehr gut mit den simulierten Werten überein. Bei der eingestellten Frischluft rate $F = 100 \text{ L/h}$ weicht jedoch der zeitliche Verlauf stark von der Simulation ab. Aufgrund der Tatsache, dass die anderen aufgenommenen zeitlichen Verläufe mit denen der Simulation sehr gut übereinstimmen, ist die Kinetik bei $F = 100 \text{ L/h}$ auf einen experimentellen Fehler und nicht auf einen systematischen Fehler des Simulationsmodells zurückzuführen. Eine höhere Frischluft rate resultiert in dem Experiment in einer Verbesserung der ISO-ACC-Klasse (Wasser) bei sonst gleichbleibenden Bedingungen. Dies kann direkt auf Reinraumumgebungen übertragen werden:

- ➔ Eine höhere Frischluft rate führt bei gleichbleibender ACC-Außenluftkonzentration zu einer Verbesserung der ISO-ACC-Reinraumklasse.

6.7.3 Ergebnisbeurteilung

Die experimentell ermittelten Daten stimmen sehr gut mit den errechneten Simulationen überein. Das aufgestellte Simulationsmodell kann zur Abschätzung einer zu erwartenden ISO-ACC-Klasse (x) bei Kenntnis aller relevanten Emittenten und Abwesenheit möglicher ACC-Senken verwendet werden.

6.8 Grenzfallbetrachtungen

Aufgrund energetischer Einsparmaßnahmen beim Betrieb von Reinräumen wird die Frischlufttrate immer weiter reduziert. Sie wird meist nur noch zum Aufrechterhalten der Druckdifferenz des Reinrauminnen zur Umgebung verwendet. Der Frischluftanteil von aktuell neu erbauten Reinräumen beträgt nur noch etwa 2 %. Dadurch steigt der Einfluss von Materialemissionen auf die Luftqualität im Reinraum deutlich an. Um die erforderliche Luftqualität aufrecht zu erhalten, müssen einhergehend mit der Reduktion der Frischlufttrate immer emissionsärmere Materialien für den Reinraumbau verwendet werden. In Abhängigkeit der Bauart und den Betriebsparametern einer VOC-kontrollierten Reinraumumgebung kann zur gezielten Materialauswahl mit einer Grenzfallbetrachtung eine untere Materialklassifizierungsgrenze errechnet werden. Die Verwendung von Materialien bis zu dieser Klassengrenze führt zu keiner signifikanten Verschlechterung der Luftqualität.

Wird für eine reine Fertigungsumgebung eine ISO-ACC-Klasse (VOC) vorgeschrieben, müssen neben einer sorgfältigen Standortwahl in Abhängigkeit der Vorgaben geeignete Materialien mit bekannter Ausgasungscharakteristik verbaut werden. Der Ansatz „das Beste ist gerade gut genug“ ist für eine Kosten-Nutzen-Optimierung wenig zielführend. Je nach Umgebungsbedingungen, geplanter Lüftungstechnik und Betriebsparametern kann eine bestimmte ISO-ACC Reinraumklasse selbst bei Verwendung extrem ausgasungsarmer Materialien nicht unterschritten werden. Nun stellt sich die Frage, bis zu welcher Materialklassifizierung ausgasende Materialien einen Einfluss auf die Raumluftqualität haben? Kann eine Klassengrenze festgelegt werden, ab welcher ein Verbauen immer ausgasungsärmerer Materialien zu keiner weiteren Verbesserung der Reinraumklasse führt?

6.8.1 Referenz-Reinraum als Modell

Für folgende Beispielrechnungen wird der in CEN/TC351/WG2 erarbeitete zukünftige europäische Referenzraum als Modell verwendet (prCEN/TS 16516 2013). Dieser entspricht mit einer Bodenfläche von 12 m², einer Raumhöhe von 2,5 m und einem Volumen von 30 m³ den Abmessungen dem Referenzraum des deutschen AgBB-Schemas (AgBB-Schema 2012). Ausgehend vom europäischen Referenzraum werden folgende reinraumspezifische Annahmen getroffen (folgend als Referenz-Reinraum bezeichnet):

- Boden: quadratische Bodenplatten mit jeweils 1 m² Fläche
- Wände: raumhohe Rasterbauteile mit 1 m Breite
- Fugenlänge bei kompletter Verfüzung aller Stoßkanten: 66 m
- Fugenbreite: 1 cm
- Oberfläche des Fugenmaterials: 0,66 m²
- Frischluftqualität: ISO-ACC-Klasse -4,0 (VOC)
- Keine VOC-Filtration der Frisch- und Umluft durch entsprechende Filtersysteme

Diese Werte werden in folgender Abbildung 6-12 grafisch dargestellt und werden für die in Kapitel 6.8.2 und 6.8.3 durchgeführten Grenzwertbetrachtungen herangezogen.

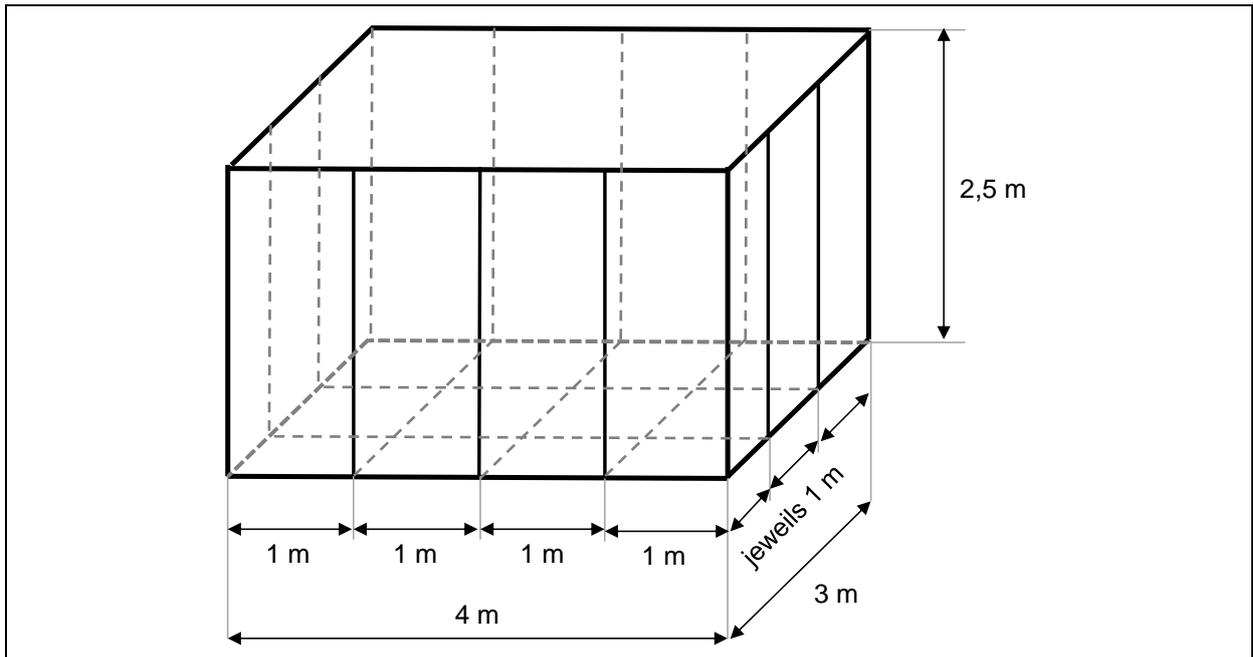


Abbildung 6-12 Abmessungen des Referenz-Reinraums als Basis für vergleichende Modellrechnungen

6.8.2 Referenz-Reinraum mit turbulenzarmer Verdrängungsströmung

Der Referenz-Reinraum aus Kapitel 6.8.1 soll mit turbulenzarmer Verdrängungsströmung (TAV) mit der dazu entsprechend notwendigen laminaren Strömungsgeschwindigkeit $v = 0,45 \text{ m/s}$ betrieben werden. Dies entspricht einem Luftwechsel der Umluft von $n = 650 \text{ h}^{-1}$. Es ergeben sich basierend auf der Formel 4-1 und der Klassifizierung gemäß Formel 2-1 folgende Grenzwertszenarien, ab der sich die Luftqualität im Reinraum bei der Betrachtung der genannten Materialflächen verschlechtert:

Betriebsparameter	Szenario 1 (zukünftig)	Szenario 2 (aktuell)	Szenario 3 (historisch)
Frischluftrate F (in m^3/s)	0,05	0,11	0,54
Frischluftrate n (in h^{-1})	6,5	13	65
Betrachtete Materialflächen	Einfluss auf die Luftqualität ab der Verwendung eines Materials mit folgender ISO-ACC _m -Klasse (VOC)		
Nur Wandfläche	> -7,8	> -7,5	> -6,8
Nur Bodenfläche	> -7,3	> -7,0	> -6,3
Nur Fugendichtstoffe	> -6,0	> -5,7	> -5,0

Tabelle 6-6 Grenzwerte der jeweiligen ISO-ACC_m-Klasse (VOC) für einen Einfluss auf die Luftqualität eines Reinraums mit turbulenzarmer Verdrängungsströmung in Abhängigkeit der betrachteten Materialien und Betriebsparameter

- Bei einem Frischluftanteil aktuell errichteter turbulenzarmer Reinräume von 2 % und in Abhängigkeit der betrachteten Materialflächen würde sich die Reinraumklasse schon ab der Verwendung von Material 29 (Wandflächen), Material 32 (Bodenflächen) und Material f (Fugendichtstoffe) aus Tabelle 6-1 im Vergleich zur Frischluft signifikant verschlechtern.

6.8.3 Referenz-Reinraum mit turbulenter Mischströmung

Der Referenz-Reinraum aus Kapitel 6.8.1 soll mit turbulenter Mischströmung bei einer Luftwechsel der Umluft von $n = 30 \text{ h}^{-1}$ betrieben werden. Es ergeben sich basierend auf der Formel 4-1 und der Klassifizierung gemäß Formel 2-1 folgende Grenzszenarien, ab der sich die Luftqualität im Reinraum bei der Betrachtung der genannten Materialflächen verschlechtert:

Betriebsparameter	Szenario 1 (zukünftig)	Szenario 2 (aktuell)	Szenario 3 (historisch)
Frischluftanteil	1 %	2 %	10 %
Frischlufttrate F (in m^3/s)	0,0025	0,005	0,025
Frischluftwechsel n (in h^{-1})	0,3	0,6	3
Betrachtete Materialflächen	Einfluss auf die Luftqualität ab der Verwendung eines Materials mit folgender ISO-ACC _m -Klasse (VOC)		
Nur Wandfläche	> -9,1	> -8,8	> -8,0
Nur Bodenfläche	> -8,6	> -8,3	> -7,6
Nur Fugendichtstoffe	> -7,3	> -7,0	> -6,3

Tabelle 6-7 Grenzwerte der jeweiligen ISO-ACC_m-Klasse (VOC) für einen Einfluss auf die Luftqualität eines Reinraums mit turbulenter Mischströmung in Abhängigkeit der betrachteten Materialien und Betriebsparameter

- Bei einem Frischluftanteil von 2 % und in Abhängigkeit der betrachteten Materialflächen würde sich die Reinraumklasse schon ab der Verwendung von Material 19 (Wand oder Bodenflächen) und bei allen Fugendichtstoffen aus Tabelle 6-1 im Vergleich zur Frischluft signifikant verschlechtern.

6.8.4 Zusammenfassung

Neu errichtete Reinräume werden aktuell mit etwa 2 % Frischluftanteil betrieben. Bei diesem geringen Frischluftanteil entspricht nur bei Verwendung sehr ausgasungsarmer Materialien die ISO-ACC-Klasse (VOC) im Reinraum derjenigen der Außenluftqualität. Aufgrund weiterer energetischer Optimierung ist zukünftig zu erwarten, dass der Frischluftanteil noch weiter reduziert wird. Dabei kann die chemische Luftreinheit im Reinraum nur durch den Einsatz noch ausgasungsärmerer Materialien auf demselben Wert wie die Außenluftqualität gehalten werden.

6.9 VOC-Messungen neu errichteter Reinräume

Die gemäß den abgeleiteten Anforderungen nach Kapitel 3.2.8 durchgeführten VOC-Messungen zur experimentellen Verifikation des Modells sollen die Abklingkinetik der Konzentrationen einiger ausgewählter Verbindungen in neu erstellter Reinraumumgebungen erfassen. Folgende Fragestellungen werden damit in Kapitel 6.9.3 beantwortet:

- Ist ein zeitliches Abklingen der gemessenen VOC-Konzentrationen direkt nach Fertigstellung in den entsprechenden Reinraumumgebungen zu beobachten?
- Wie lange dauert es, bis eine stabile ISO-ACC-Klasse (VOC) zu erwarten ist?
- Wie groß ist der Einfluss auf die VOC-Luftqualität einer Reinraumumgebung durch Personalverkehr und der VOC-Konzentration der eingebrachten Außenluft?
- Bestätigt sich die Annahme, dass aufgrund der Auswahl stark emissionsreduzierter Werkstoffe deren Einfluss auf die vorherrschende ISO-ACC-Klasse (VOC) minimal ist?
- Führt eine erhöhte Frischluftwechselrate tatsächlich zu einer besseren VOC-Luftqualität in einer Reinraumumgebung?

Als VOC-Quellen kommen folgende extrinsische und intrinsische Faktoren in Frage:

- Extrinsisch (von außen kommend): VOC-Belastung der Frischluft, VOC-Emissionen von Personen, eingebrachten Chemikalien und Maschinen
- Intrinsisch (von innen kommend): VOC-Emissionen aus Materialien, welche im Reinraum und der Lüftungstechnik verbaut wurden

Reinräume ohne VOC-Filtration können maximal die Luftqualität der Zuluft erreichen. Sollte eine weitere Reduktion des TVOC-Wertes erzielt werden, kann dies nur durch zusätzliche VOC-Filtration der Zu- oder Umluft erreicht werden.

6.9.1 Laminarer und turbulenter Reinraum – Inland

In den Reinraumumgebungen am Fraunhofer IPA werden kurz nach deren Fertigstellung vom 6. April bis 14. Oktober 2011 über eine Zeitdauer von 187 Tagen regelmäßig Luftproben hinsichtlich der VOC-Belastung qualitativ/quantitativ analysiert. Zuerst wurde der turbulente Reinraum (Modul 7), danach der laminare Reinraum (Modul 1) beprobt. Die Messungen im laminaren Reinraum werden während des normalen Reinraumbetriebs vorgenommen. Mehrere Personen halten sich dabei täglich über einen längeren Zeitraum (> 30 min) im Reinraum auf. Der turbulente Reinraum wird erst nach Abschluss der Messungen regelmäßig durch Personen frequentiert. Davor wurde dieser Reinraum ausschließlich zur Installation und Deinstallation der Messvorrichtung kurzzeitig (< 5 min) betreten. Zusätzlich werden während einer Woche parallel zu den Messungen im turbulenten Reinraum Außenluftproben auf dem Dach des Reinraumgebäudes genommen und analysiert.

Folgende Diagramme zeigen die zusammengefassten Ergebnisse. Dabei wurden die Messungen im turbulenten Reinraum als schwarz umrahmte graue Säulen und die Messungen im laminaren Reinraum als schwarze Säulen dargestellt. Die vertikale graue Trennlinie verdeutlicht den Wechsel des Probenahmeortes vom turbulenten zum laminaren Reinraum. Den jeweiligen Messwerten aus Modul 7 ist die entsprechende Ausgleichskurve einer exponentiellen Funktion mit der Funktions-

beschreibung und dem Bestimmtheitsmaß R^2 hinterlegt. Die Ergebnisse der Außenluftmessungen sind als schwarz umrahmte Kreise symbolisiert.

Die Aufnahme eines zeitlichen TVOC-Verlaufs eines Raumes dient zur gesamtheitlichen Bewertung einer Raumluftbelastung basierend auf der Summe aller intrinsischer und extrinsischer VOC. In folgender Abbildung 6-13 ist der TVOC-Konzentrationsverlauf in Modul 1 und 7 und der Außenluft dargestellt:

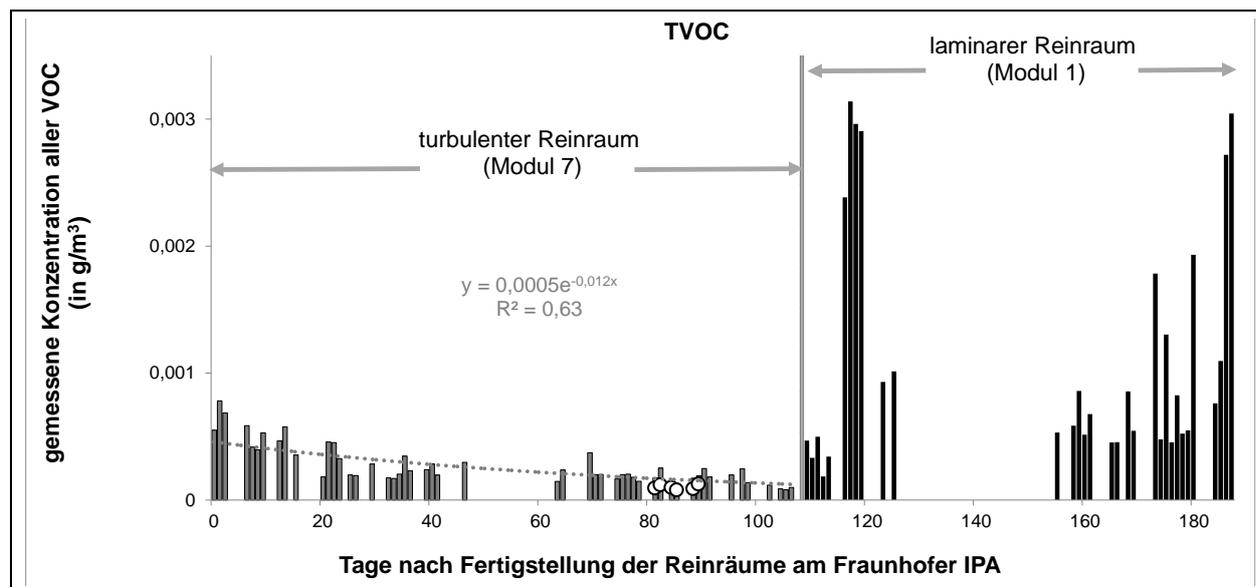


Abbildung 6-13 Ergebnisse der TVOC-Bestimmungen in Modul 1 und 7 und der Außenluft. Die weißen Kreise symbolisieren die Ergebnisse der Außenluftbestimmungen (○). Den jeweiligen Messwerten aus Modul 7 ist die entsprechende Ausgleichskurve einer exponentiellen Funktion mit der Funktionsbeschreibung und dem Bestimmtheitsmaß R^2 in grau zugeordnet (....).

TVOC-Konzentrationsverlauf im turbulenten Reinraum (Modul 7):

Der TVOC-Konzentrationsverlauf in Modul 7 zeigt einen klaren Abklingvorgang. Nach etwa 30 Tagen flacht der Abfall des TVOC-Werts deutlich ab. Die TVOC-Konzentration gegen Ende der Messungen nach 100 Tagen erreicht mit durchschnittlich $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (dies entspricht einer ISO-ACC-Klasse -4,0 für VOC) in etwa die ermittelte TVOC-Konzentration der Außenluft. Der anfängliche TVOC-Wert in Modul 7 ist über dreimal so hoch als am Ende der Messungen. Zu Beginn der Messungen findet somit eine Anreicherung der Reinraumluft mit VOC statt. Welche Ursache führt zu dieser VOC-Anreicherung?

Extrinsische Quellen:

- Aufgrund fehlender Frequentierung durch Personal scheidet diese VOC-Quelle als Ursache aus.
- Die VOC-Konzentrationen in der Außenluft ohne direkten industriellen Einfluss variieren bekanntlich mit der Jahreszeit aufgrund meteorologischer Einflüsse und der Sonnenscheindauer. Im Winter ist eine bis um den Faktor zwei höhere VOC-Belastung als während der Sommermonate anzutreffen. Im Verlauf Frühling → Sommer → Herbst beträgt

der Unterschied meist weniger als 20 % (Cheng et al. 1997). Da der anfängliche TVOC-Wert in Modul 7 jedoch über dreimal so hoch als am Ende der Messungen ist, kann eine jahreszeitliche Varianz der VOC-Konzentration während dem Verlauf der Messungen um 20 % in der Zuluft als Ursache ebenfalls ausgeschlossen werden.

Intrinsische Quellen:

- Als alleinige Ursache für das zeitliche Abklingen des TVOC-Werts in Modul 7 verbleiben die VOC-Emissionen aus den eingesetzten Baumaterialien.

TVOC-Konzentrationsverlauf im laminaren Reinraum (Modul 1):

Die gemessenen TVOC-Werte in Modul 1 sind deutlich höher als in Modul 7 und ändern sich von Tag zu Tag teils um ein Vielfaches des gemessenen Werts vom Vortag. Eine klare Tendenz der Messwerte ist nicht zu erkennen. Durchschnittlich wird ein TVOC-Wert von 1000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ erreicht. Der TVOC-Wert im Modul 1 ist somit fast 10-mal so hoch als in der Außenluft.

Welche Ursache führt zu diesem VOC-Verlauf?

Extrinsische Quellen:

- Die Zuluft scheidet aufgrund der gemessenen Werte von durchschnittlich 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ und möglicher Varianz von maximal 20 % als Ursache für die gemessenen TVOC-Werte im Bereich von 1000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ aus.
- Modul 1 war regelmäßig durch Personal frequentiert. Maschinen, Anlagen und Rechner liefen teils im Dauereinsatz. Der Hauptanteil des VOC-Eintrags kann somit ursächlich mit dem Personal und den betriebenen Ausrüstungsgegenständen zusammenhängen.

Intrinsische Quellen:

- Die VOC-Emissionen aus Materialien zeigen prinzipiell nur ein zeitliches Abklingen, jedoch keine starke zeitliche Fluktuation. Dadurch scheiden VOC-Materialemissionen aus Ursache der gemessenen stark variierenden TVOC-Werte aus.

Als Ursache der erhöhten und stark fluktuierenden TVOC-Werte in Modul 1 verbleibt das den Reinraum frequentierende Personal und laufende Maschinen und Anlagen als extrinsische Quelle. Bis auf VOC werden vom Menschen jedoch keine kritischen Kontaminantengruppen gemäß Kapitel 3.1.3 emittiert. Die meisten vom Menschen emittierten VOC sind Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Aldehyde und Ketone mit einem sehr niedrigen Siedepunkt (Moser et al 2005). Diese Verbindungen verbleiben somit in der Gasphase. Solange keine Adsorption oder Kondensation von VOC auf produkt- oder prozesskritischen Oberflächen stattfindet, geht von diesen gasförmigen Verbindungen kein Gefährdungspotential aus. Ein zusätzlicher Eintrag von VOC durch Kosmetika muss durch geeignete Personalanweisungen unterbunden werden (McFadden 2009).

Um gezielt den Einfluss von VOC-Emissionen aus Materialien auf die VOC-Belastung von Reinraumumgebungen aufzuzeigen, reicht die Betrachtung des zeitlichen TVOC-Verlaufs nicht aus. Vielmehr müssen spezifische VOCs untersucht werden, welche einerseits nicht in das Spektrum humaner und maschinenbezogener VOC und andererseits nur in Spuren in der Außenluft enthalten sind. Eine mögliche Zielsubstanz ist dabei Xylol. Diese aromatische Verbindung ist Bestandteil vieler Baumaterialien und Reaktivsystemen und Hauptbestandteil vieler Lösungsmittel. Darüber

hinaus dient Xylol zur Herstellung von Kunst- und Klebstoffen. Es gehört neben Benzol, Toluol und Ethylbenzol zu den sogenannten BTEX-Aromaten als Bezeichnung der technisch wichtigsten Aromaten. Die Jahresproduktion wird auf über 1 Million Tonnen geschätzt (LAI 1997). Eine Xylol-Kontamination der Luft stammt somit größtenteils von Ausgasungen der eingesetzten Baumaterialien, Beschichtungs- und Dichtstoffe und ist somit ein guter Marker für Ausgasungen aus Bauprodukten. Die durchschnittliche Xylol-Konzentration in ländlicher Außenluft beträgt etwa $2 - 4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Schneider et al. 2001). Am Standort des Fraunhofer IPA herrschen meist westliche Windströmungen ohne starken urbanen Einfluss, sodass dieser Wert an den Frischlufteinlässen der Klimatechnik für die Reinnräume des Fraunhofer IPA zu erwarten ist. In Ausatemluft von Menschen ist mit $12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ oder 2,7 ppb(V) Xylol nur in extrem geringen Spuren nachweisbar (Moser et al. 2005).

In folgender Abbildung 6-14 ist der Xylol-Konzentrationsverlauf als Summengemisch der Isomere ortho- und para-Xylol (o,p-Xylol) in Modul 1, Modul 7 und der Außenluft dargestellt:

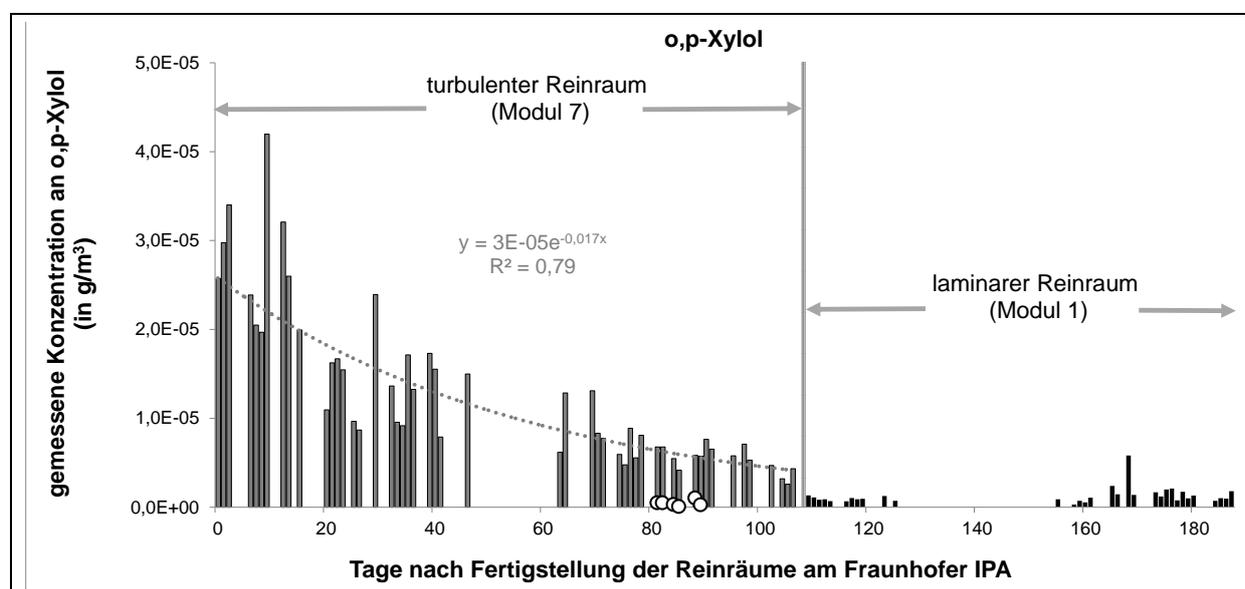


Abbildung 6-14 Ergebnisse der Bestimmungen von ortho- und para-Xylol (o,p-Xylol) in Modul 1 und 7 und der Außenluft. Die weißen Kreise symbolisieren die Ergebnisse der Außenluftbestimmungen (○). Den jeweiligen Messwerten aus Modul 7 ist die entsprechende Ausgleichskurve einer exponentiellen Funktion mit der Funktionsbeschreibung und dem Bestimmtheitsmaß R^2 in grau zugeordnet (....).

Xylol-Konzentrationsverlauf im turbulenten Reinraum (Modul 7):

Der Verlauf der ermittelten Xylol-Konzentrationen in Modul 7 zeigt einen klaren Abklingvorgang, welcher dem zeitlichen Verlauf der TVOC-Konzentration entspricht. Nach 100 Tagen wird eine Xylol-Konzentration von durchschnittlich $3,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ gemessen. Die Xylol-Konzentration der Außenluft ist mit durchschnittlich $0,45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ etwa zehnfach geringer als in Modul 7.

Extrinsische Quellen:

- Aufgrund fehlender Frequentierung durch Personal scheidet diese VOC-Quelle als Ursache aus.

- Aufgrund der zehnfach geringeren Xylol-Außenluftkonzentration scheidet die Frischluftzufuhr als Ursache der gemessenen Xylol-Konzentrationen in den Reinräumen ebenfalls aus.

Intrinsische Quellen:

- Als alleinige Ursache für die gemessene Xylol-Konzentration und dessen zeitliches Abklingen in Modul 7 verbleiben die Xylol-Emissionen aus den eingesetzten Baumaterialien.

Xylol-Konzentrationsverlauf in laminaren Reinraum (Modul 1):

Die gemessenen Xylol-Werte in Modul 1 sind deutlich niedriger als in Modul 7. Die meisten Werte in Modul 1 entsprechen in der Größenordnung den gemessenen Xylol-Konzentrationen in der Außenluft.

Extrinsische Quellen:

- Da Xylol in der Ausatemluft in sehr geringen Spuren nachweisbar ist, kann das Personal als ursächliche Xylol-Quelle in Betracht gezogen werden. Die Frequentierung war jedoch sehr gering.
- Aufgrund der vergleichbaren Xylol-Außenluftkonzentration kann die Frischluftzufuhr eine der Ursachen der gemessenen Xylol-Konzentrationen in Modul 1 sein.

Intrinsische Quellen:

- Eine weitere Ursache für die gemessene Xylol-Konzentration und dessen zeitliches Abklingen in Modul 1 können neben der Frischluftzufuhr die Xylol-Emissionen aus den eingesetzten Baumaterialien sein.

Auffällig ist die um den Faktor drei geringere gemessene Xylol-Konzentration direkt beim Wechsel des Probenahmeorts von Modul 7 zu Modul 1. Was ist die Ursache dieser Beobachtung?

Beide Module werden mit derselben Klimatechnik konditioniert. Bei beiden Modulen wurde derselbe Bodenbelag verbaut. Weiter wurden ausschließlich ausgasungsarme Bauprodukte verwendet. Es ist somit anzunehmen, dass die Emissionsrate aus den verwendeten Baumaterialien in derselben Größenordnung liegt.

Den einzigen signifikanten Unterschied findet man im Frischluftwechsel während des Betriebs.

Der laminare Reinraum wird mit einem über zwanzigfach höheren Frischluftwechsel von $n = 13 \text{ h}^{-1}$ im Vergleich zu $n = 0,6 \text{ h}^{-1}$ im Reinraum mit turbulenter Mischströmung betrieben.

Nimmt man Formel 4-1 zur Berechnung einer ACC-Konzentration in einer kontrollierten Produktionsumgebung, sinkt der Einfluss der Materialemissionen auf die ACC-Gesamtkonzentration bei zwanzigfacher Frischluftzufuhr um 95 %. Dies erklärt den Unterschied der gemessenen Xylol-Konzentrationen der beiden Module 1 und 7. Eine klare zeitlich abfallende Tendenz der Messwerte von Modul 1 ist nicht mehr zu erkennen, da die Xylol-Konzentration sich bereits der Xylol-Konzentration in der Außenluft angenähert hat, welche mit $3,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sehr gut mit Literaturwerten übereinstimmt (Schneider et al 2001).

Um die für Xylol getroffenen Aussagen zu verifizieren und für weitere VOC-Bestandteile zu verallgemeinern, werden als weitere hauptsächlich auf die Emission aus Bauprodukten zurückzuführen.

rende Zielsubstanzen Tetradekan und Essigsäure-Butylester betrachtet. Beide Substanzen sind Bestandteile vieler Baumaterialien und Reaktivsysteme. Sie können jedoch nicht in der Ausatemluft von Menschen nachgewiesen werden (Moser et al. 2005). Die Konzentration in der Außenluft ist als sehr gering einzuschätzen, was experimentell bestätigt werden soll.

Tetradekan ist ein langkettiger Kohlenwasserstoff der Reihe der höheren Alkane mit einem Siedepunkt von 253 °C. In den Reinnräumen des Fraunhofer IPA wurde es als einer der Hauptbestandteile der Gruppe der VOC detektiert. In vielen Schmiermitteln kann Tetradekan nachgewiesen werden. Es wird teils auch als Lösemittel eingesetzt. In Spektren humaner VOC-Emissionen findet man kein Tetradekan (Fenske und Paulson 1999). Bei den hier vorgestellten Emissionsmessungen an reinraumtauglichen Materialien wurden vermehrt höhere Alkane detektiert, sodass anzunehmen ist, dass die höheren Alkane größtenteils von Ausgasungen der eingesetzten Baumaterialien, Beschichtungs- und Dichtstoffen stammen und wie Xylol ebenfalls ein guter Marker für Ausgasungen aus Bauprodukten darstellen. In folgender Abbildung 6-15 ist der Tetradekan-Konzentrationsverlauf in Modul 1 und 7 und der Außenluft dargestellt:

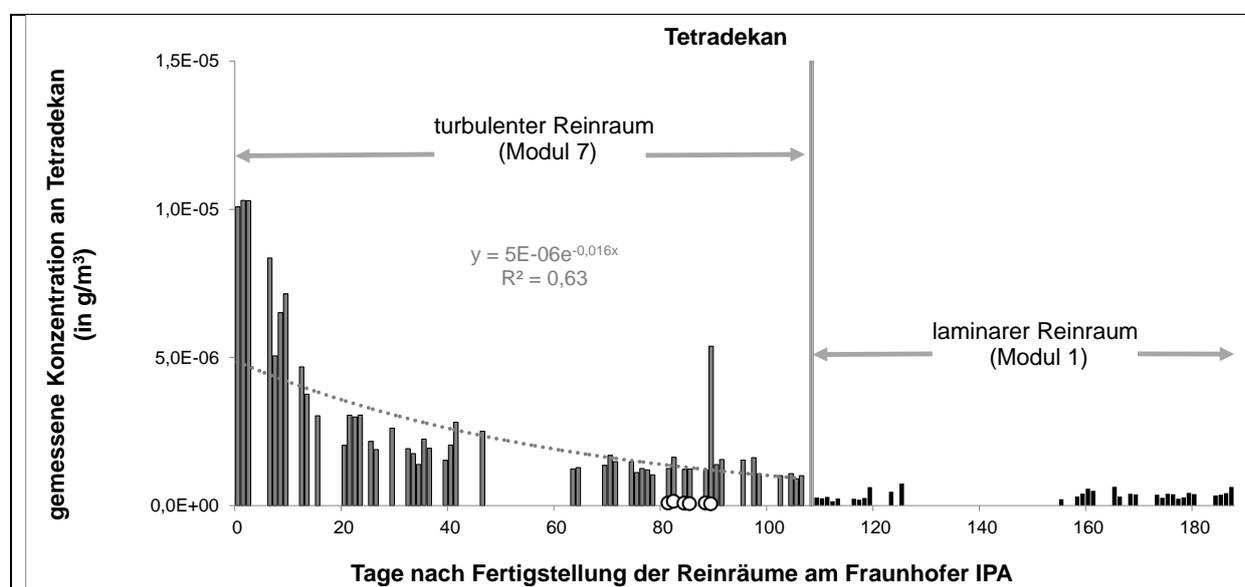


Abbildung 6-15 Ergebnisse der Bestimmungen von Tetradekan in Modul 1 und 7 und der Außenluft. Die weißen Kreise symbolisieren die Ergebnisse der Außenluftbestimmungen (○). Den jeweiligen Messwerten aus Modul 7 ist die entsprechende Ausgleichskurve einer exponentiellen Funktion mit der Funktionsbeschreibung und dem Bestimmtheitsmaß R^2 in grau zugeordnet (....).

Essigsäure-Butylester ist ein weit verbreitetes fruchtartig riechendes Lösungsmittel für die Verwendung in der Lackindustrie und im chemischen Labor und wird mit einer geschätzten Jahresproduktion von > 600.000 Tonnen hergestellt (Copestake und Malcom 2005). Somit stammt der detektierte Essigsäure-Butylester fast ausschließlich von Ausgasungen der eingesetzten Baumaterialien, Beschichtungs- und Dichtstoffen und ist somit ebenfalls ein guter Marker für Ausgasungen aus Bauprodukten. In folgender Abbildung 6-16 ist der Essigsäure-Butylester-Konzentrationsverlauf in Modul 1 und 7 und der Außenluft dargestellt:

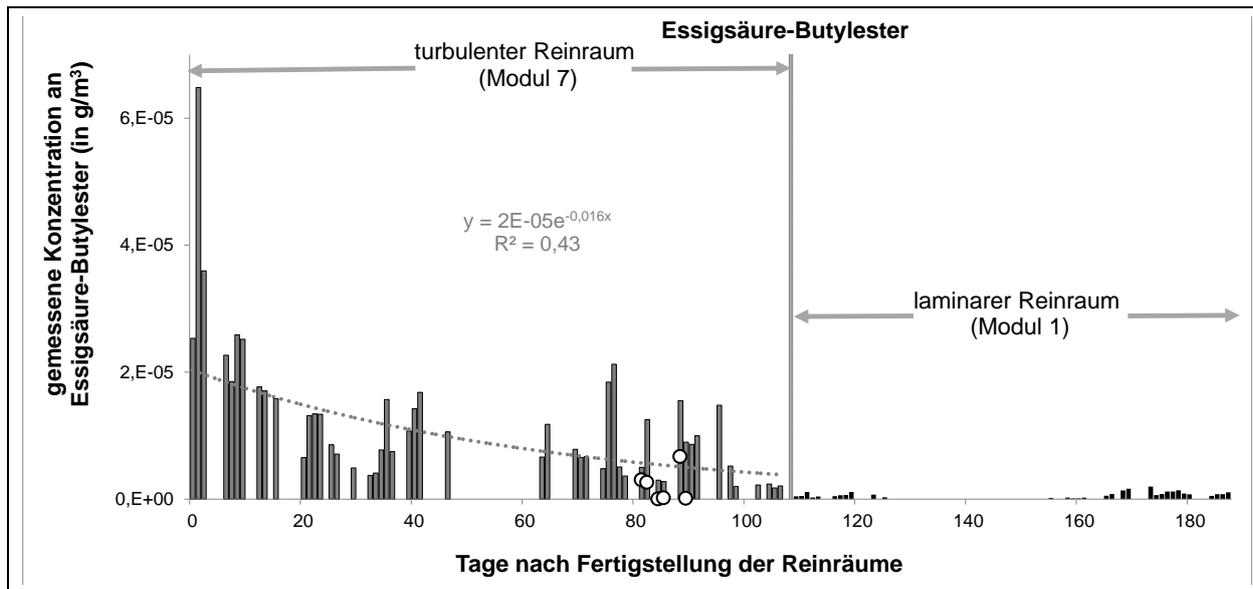


Abbildung 6-16 Ergebnisse der Bestimmungen von Essigsäure-Butylester in Modul 1 und 7 und der Außenluft. Die weißen Kreise symbolisieren die Ergebnisse der Außenluftbestimmungen (○). Den jeweiligen Messwerten aus Modul 7 ist die entsprechende Ausgleichskurve einer exponentiellen Funktion mit der Funktionsbeschreibung und dem Bestimmtheitsmaß R^2 in grau zugeordnet (....).

Die zeitlichen Verläufe der ermittelten Tetradekan- und Essigsäure-Butylester-Konzentrationen in Modul 1 und 7 sind identisch mit dem zeitlichen Verlauf der Xylol-Konzentration aus Abbildung 6-14. Die vorab diskutierten Gründe für den gemessenen Xylol-Verlauf in Modul 7 können aufgrund der identischen Zeitverläufe von Tetradekan und Essigsäure-Butylester bestätigt werden, da alle drei Substanzen fast ausschließlich aus den verwendeten Materialien als intrinsische Quelle stammen.

Anmerkungen:

Die Messung 89 Tage nach Fertigstellung des Moduls 7 zeigt einen dreifach höheren Konzentrationswert an Tetradekan als benachbarte Messwerte. Es stellte sich heraus, dass bei diesem Tag Personal kurzzeitig das Modul 7 betrat und Arbeiten an der installierten Anlage vornahm. Dies ist eine mögliche Erklärung für das kurzzeitige Ansteigen der Tetradekan-Konzentration in diesem Reinraum-Modul.

Die ermittelten Essigsäure-Butylester-Konzentrationen in den Reinnräumen und der Außenluft unterliegen trotz des abklingenden Verlaufes einer sehr starken Schwankung von Tag zu Tag um mehrere Größenordnungen. Dies ist höchstwahrscheinlich auf eine zeitlich begrenzte unbekannte lokale Essigsäure-Butylester-Emission in der Umgebung der Außenluftprobenahme zurückzuführen (Abluft aus Gebäuden oder zum Zeitpunkt der Probenahme vorherrschende Bauarbeiten auf und in der Nähe des Campus). Die gemessene stark erhöhte Außenluftkonzentration 88 Tage nach Fertigstellung der Reinnräume korreliert direkt mit dem stark erhöhten Messwert am selben Tag in Modul 7.

6.9.2 Laminarer Reinraum – Küste

Direkt nach Fertigstellung des vom Fraunhofer IPA geplanten Reinraums der ESA am European Space Research & Technology Center an der holländischen Nordseeküste in Noordwijk werden an sechs Probenahmepunkten MP1 bis MP6 die vorherrschende VOC-Konzentration gemäß Kapitel 0 bestimmt und die entsprechende ISO-ACC-Klasse (VOC) ermittelt. In Tabelle 6-8 sind die Ergebnisse der jeweiligen Messpunkte als TVOC-Wert und Klassifizierungszahl wiedergegeben. Die Lokalisierung der einzelnen Messpunkte ist aus Abbildung 6-17 zu entnehmen. Abbildung 5-26 zeigt eine Innenaufnahme des leeren Reinraums, in der die Luftrückführkanäle zwischen den Sichtscheiben zu sehen sind.

Messpunkt	TVOC (in g/m^3)	ISO-ACC-Klasse (VOC)
MP1	$8,1 \cdot 10^{-6}$	-5,1
MP2	$2,0 \cdot 10^{-6}$	-5,7
MP3	$4,0 \cdot 10^{-6}$	-5,4
MP4	$9,1 \cdot 10^{-6}$	-5,0
MP5	$7,8 \cdot 10^{-6}$	-5,1
MP6 (Außenluft)	$8,8 \cdot 10^{-6}$	-5,1

Tabelle 6-8 Reinraum der ESA am European Space Research & Technology Center: Ergebnisse der TVOC-Bestimmung und ISO-ACC-Klasse (VOC) der Messpunkte MP 1 bis MP 6

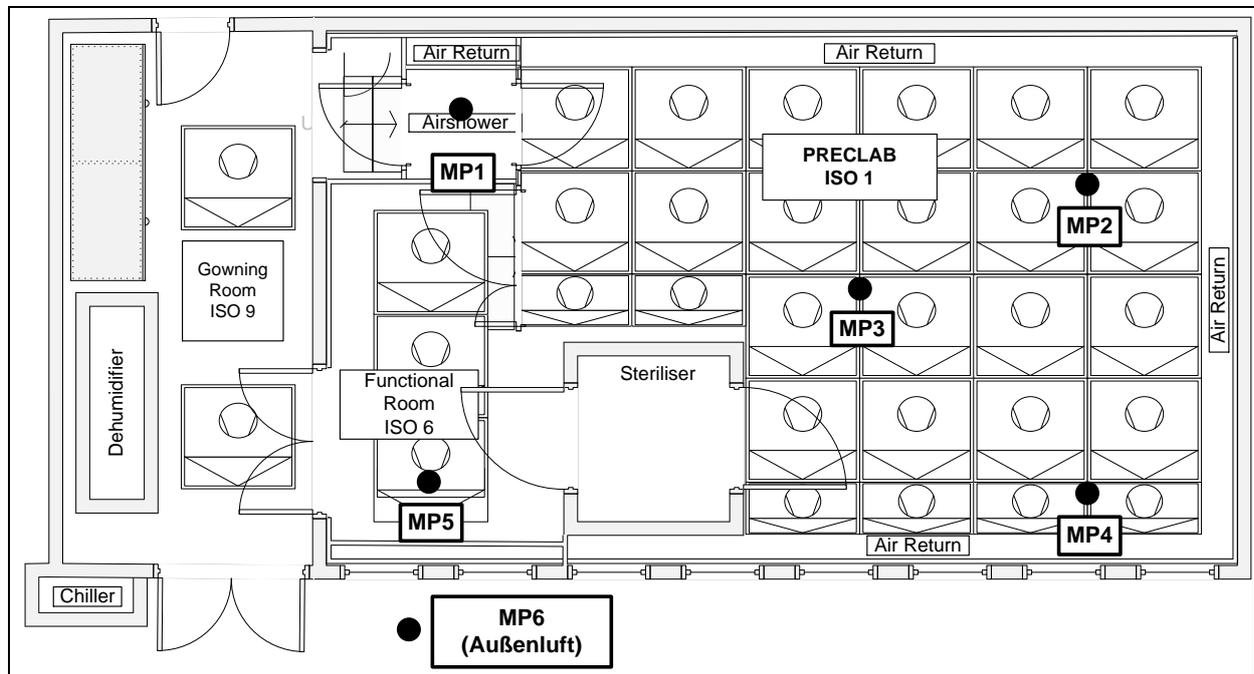


Abbildung 6-17 Reinraum der ESA am European Space Research & Technology Center: Lokalisierung der Messpunkte MP1 bis MP6 zur Bestimmung der ISO-ACC-Klasse (VOC)

Bei MP2 und MP3 wird eine signifikant bessere ISO-ACC-Klasse (VOC) als die der Außenluft (MP6) gemessen. Als einzige Ursache kommt dabei eine lokale VOC-Abreicherung der Reinraumluft in Frage. Dies kann unter anderem durch eine VOC-Adsorption an bestimmten Materialien, beispielsweise der endständigen Filter erklärt werden. Zur Klärung dieses Sachverhaltes bedarf es weiterer Messungen. Alle anderen Messpunkte entsprechen wie erwartet der ermittelten ISO-ACC-Klasse -5,1 (VOC) der Außenluft.

Die VOC-Belastung küstennaher Außenluft am Standort der ESA ist im Vergleich zum Standort des Fraunhofer IPA um eine Dekade niedriger. Somit ist die maximal erreichbare Klassifizierung des ESA-Reinraums bei Verwendung der identischen sehr ausgasungsarmen Bauprodukte und Betriebsparameter wie in den Reinräumen des Fraunhofer IPA ebenfalls um einen Zähler besser. An beiden Standorten ist eine weitere Verbesserung der ISO-ACC-Klasse (VOC) nur mit aufwändiger und kostspieliger VOC-Filtration möglich.

6.9.3 Ergebnisbeurteilung

VOC-Eintrag aufgrund Materialemissionen

Es konnte gezeigt werden, dass beim Reinraumbau eine umfassende gezielte Materialauswahl hinsichtlich geringer VOC-Emissionen zu einer der Außenluft entsprechenden VOC-Luftqualität innerhalb der entsprechenden Produktionsumgebung führt. Eine zusätzlich zur VOC-Frischluftqualität aufzuaddierende VOC-Belastung durch Emissionen aus Bauprodukten konnte durch die gezielte Materialauswahl vermieden werden. Gleich nach Fertigstellung einer Reinraumumgebung wurde ein initial hoher TVOC-Wert gemessen. Dieser hängt ursächlich mit dem Aushärten reaktiver Materialsysteme (Bodensysteme, Dichtungsmaterialien, Lacke, Klebstoffe) zusammen. 30 Tage später sinkt die TVOC-Konzentration deutlich auf ein anschließend in der Größenordnung gleichbleibendes Niveau. Nach dieser Zeitdauer ist das komplette Ausdampfen von Lösemitteln aus entsprechenden Materialien erfolgt. Dieser residuale TVOC-Wert wird folglich nur noch langsam geringer werden und kann als Betriebspunkt der Reinraumumgebung angesehen werden. VOC-Ausgasungen nach 30 Tagen und später sind als eine Materialeigenschaft auf das Endmaterial ansich zurückzuführen, welche mit der hier vorgestellten Methode bestimmt wird. Ein Abklingen über 30 Tage entspricht dem in dieser Arbeit verwendeten Wert der Dauer der Vorkonditionierung von Materialproben für die Emissionsmessungen.

- ➔ Ein zeitliches Abklingen der VOC-Konzentrationen ist zu beobachten.
- ➔ Etwa 30 Tage nach Fertigstellung erreicht eine Reinraumumgebung eine stabile ISO-ACC-Klasse (VOC), welche über die Zeit nur noch geringfügig sinkt.
- ➔ Werden ausschließlich ausgasungsarme Werkstoffe verbaut, ist deren Einfluss auf die Luftqualität vernachlässigbar.
- ➔ Eine weitere schnell wirkende Verbesserung der ISO-ACC-Klasse (VOC) ist nur durch geeignete VOC-Filtrationstechniken erreichbar.
- ➔ Alte Reinräume haben aufgrund der fortgeschrittenen Materialemissionen meist eine bessere ISO-ACC-Klasse (VOC).

VOC-Eintrag aufgrund des Personals

Regelmäßiger Personenverkehr kann die ISO-ACC-Klasse (VOC) aufgrund humaner Kohlenwasserstoff-Emissionen um mehrere Größenordnungen ansteigen lassen. Dies betrifft meist Alkohole, Aldehyde und einige aromatische Verbindungen. Prozesskritische Verbindungen wie Siloxane, Phthalate, Amine und Organophosphate werden nicht von Menschen emittiert. Muss eine generell niedrige VOC-Konzentration eingehalten werden, ist der Einfluss einer humanen Emissionsquelle zu berücksichtigen.

- ➔ Personen können eine starke VOC-Quelle darstellen.
- ➔ Sind nur einzelne kritische Verbindungen von Interesse, ist der Einfluss auf deren Konzentration durch das Personal meist vernachlässigbar bis nicht vorhanden.

VOC-Eintrag aufgrund der Frischluftzufuhr

Die Frischluftzufuhr ist bei durchgehender Verwendung ausgasungsarmer Materialien neben den Materialemissionen und dem Personal eine weitere wichtige Quelle für VOC. Die Standortauswahl spielt für die Errichtung von Reinräumen mit geringer VOC-Belastung eine wichtige Rolle. Standorte in Abluftfahnen von Fabriken und Großstädten gilt es zu vermeiden. Standorte mit vorherrschender Windrichtung aus ländlicher Gegend können aufgrund landwirtschaftlicher Stickstoff-Düngung beispielsweise extremen jahreszeitlich schwankenden Ammoniak-Werten ausgesetzt sein. Falls diese ACC-Kontaminante als kritisch zu betrachten ist, gilt dies schon bei der Standortwahl zu berücksichtigen. Andernfalls müssen kostenintensive Sekundärmaßnahmen eingeleitet werden, wie angefangen bei Filtrationstechniken bis zum gezielten Aufkauf standortnaher landwirtschaftlicher Nutzflächen und darauffolgender Brache oder extensiver Bewirtschaftung ohne Düngung. An küstennahen Standorten bei entsprechend vorherrschender Windrichtung von See her werden viel geringere VOC-Werte gemessen als im Landesinneren.

- ➔ Eine erhöhte Frischlufttrate verdünnt VOC-Materialemissionen und verbessert die Luftqualität in den entsprechenden Reinräumen.
- ➔ Ohne ACC-Filtration kann in Reinräumen maximal die Qualität der Frischluftzufuhr erreicht werden.
- ➔ Aufgrund des hohen Frischluftwechsels besonders bei laminar betriebenen Reinräumen sind Konzentrationsspitzen in der Frischluft sofort im Reinraum bemerkbar.
- ➔ Höhere Frischlufttraten verringern den Einfluss intrinsischer VOC-Emissionen auf die letztendlich erreichbare Reinraumklasse.

6.10 Bewertung der industriellen Anwendbarkeit der Methode

Die hier vorgestellte Methode ermöglicht es der Industrie, Produkte hinsichtlich VOC-Emissionen und deren Tauglichkeit für Reinraumanwendungen vergleichend zu prüfen. Viele Unternehmen begleiten interne Produktentwicklungen mit eigenen Prüflabors. Bereits dafür bestehende hauseigene analytische Labore können die Methode einfach und kostengünstig etablieren. Dies führt zur gezielten und beschleunigten Produktoptimierung hinsichtlich der Emission flüchtiger organischer Verbindungen.

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellte ganzheitliche Methode erfüllt die von der Industrie geforderte vergleichbare Bestimmung von Materialemissionen und kann für eine unabhängige Zertifizierung herangezogen werden (siehe Analyse des Industriebedarfs in Kapitel 3.1.2). Die Einstellung der Ergebnisse in eine öffentlich verfügbare Datenbank ermöglicht dem Planer und Erbauer von reinen Produktionsumgebungen eine gezielte vergleichende Materialauswahl unabhängig von bestimmten Herstellern (Fraunhofer IPA 2013). Die wichtigsten Materialkennzahlen können in einem einfach zu kommunizierenden Prüfsiegel und einer Materialurkunde integriert werden.

Folgende Abbildung 6-18 zeigt ein beispielhaftes Prüfsiegel und den dazugehörigen Auszug aus der Prüfurkunde (Fraunhofer IPA 2013):



**Cleanroom[®]
Suitable
Materials**

Sika AG
Report No. SI 1212-624

Sikafloor-2540 W
Outgassing VOC (23°C/90°C):
ISO-AMC_m class -9.6 / tested

Flooring & Coating

Sikafloor-2540 W (RAL 7032) was tested regarding outgassing at various temperatures according to VDI 2083-17. The tested material obtained the following classification:

Test temperatures	Family of contaminants	Specific emission rate [g/m ² s]	ISO-AMC _m Class (x)
23 °C / 73 °F	VOC	2.8 x 10 ⁻¹⁰	-9.6
90 °C / 194 °F	Amines	not detectable	--
	Organo-phosphates	not detectable	--
	Siloxanes	7.9 x 10 ⁻⁹	--
	Phthalates	not detectable	--

Abbildung 6-18 Englischsprachiges CSM-Logo des getesteten Produkts Sikafloor-2540 W und Auszug der entsprechenden Urkunde als beispielhafte Umsetzung der im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Methode zur Auslegung von Reinräumen mit definierter organischer Luftreinheit (Fraunhofer IPA 2013).

Die an die Methode zur Klassifizierung gasförmiger Emissionen reinraumtauglicher Materialien gestellten Anforderungskriterien konnten vollständig erfüllt werden. In zahlreichen Industrieprojekten kam diese neue Methode bereits zur Anwendung. Mehrere Firmen etablierten die Methode bereits in ihren Labors für entwicklungsbegleitende Messungen. Weitere Materialhersteller und Analyselabors planen eine zeitnahe Integration der Methode. Der in dieser Arbeit vorgestellte Messkoffer zur VOC-Probenahme von Reinraumumgebungen kann mittlerweile als kommerziell verfügbares Produkt erworben werden (Davis 2013).

6.11 Abgleich der Anforderungen mit den Detaillierungen der neu entwickelten Methode

Die an die neue Methode gestellten Anforderungen (siehe Kapitel 3.2) sowie deren Detaillierung und Erfüllung sind in Tabelle 6-9 zusammenfassend dargestellt. Die durchgeführte Gruppierung gliedert die jeweiligen Einzelschritte der ganzheitlichen Methode:

Anforderungen	Detaillierung	Erfüllung durch die neue Methode
Ganzheitliche Methode	→ Alle Schritte beginnend von der Probenpräparation über die Probenahme, Analytik, Klassifizierung und Berechnung zur Auslegung einer Reinraumumgebung sind in der neuen Methode berücksichtigt.	√
Realitätsnahes Modell	→ Die verwendeten Mikrokammermessungen sind mit den Ergebnissen realitätsnaher großvolumiger Emissionskammern vergleichbar. Dadurch ist eine Skalierung auf reale Reinraumumgebungen möglich.	√
Probenvorbereitung und –Lagerung		
Einheitliche Probengeometrie	→ Die während der Kammermessungen exponierte Oberfläche ist eindeutig festgelegt. Durch die Verwendung geeigneter Probenträger sind verschiedenste feste, viskose und flüssige Proben vermessbar.	√
Maßnahmen zum Verhindern von Fremd- und Querkontaminationen	→ Durch den Einsatz einer ACC/VOC-reduzierten und partikelfreien Lagerumgebung mit strömungstechnischer Trennung der einzelnen Proben wird eine Fremd- und Querkontamination ausgeschlossen.	√
Standardisierter Probenahmezeitpunkt	→ Alle Materialproben werden 28±2 Tage nach deren Herstellung/Applikation vermessen.	√
Materialemissionsmessungen		
Bestimmung der Material-Emissionsrate unter Normbedingungen	→ Zur Bestimmung des Emissionsverhaltens der Materialien zur vergleichenden Klassifizierung wird eine standardisierte Prüftemperatur von 23 °C festgelegt.	√
Grenzfall-Materialuntersuchung bei erhöhter Temperatur	→ Bei der standardisierten Temperatur von 90 °C werden die Materialien einer Grenzfalluntersuchung unterzogen.	√
Standardisierte Probenahmeverrichtung	→ Der Einsatz einer standardisierten Mikroprüfkammer ermöglicht vergleichbare und reproduzierbare Messergebnisse. Die Abmessungen der Mikroprüfkammer sind normativ fixiert.	√

Einheitliche Probenahmeparameter	→ Als Probenahmeparameter wurde neben der Temperatur die Vor-konditionierung in der Kammer, die Prüfdauer, der Volumenfluss des Prüfgases, das verwendete Adsorber-Material und die Luftfeuchte festgelegt.	√
Einfache Reinigung der Probenahmeverrichtung	→ Die Mikroprüfkammer wird thermisch gereinigt. Eine aufwändige lösemittelbasierte Reinigung entfällt. Dies ermöglicht zum einen ein schnelles und einfaches Reinigen und zum anderen einen Verzicht auf Lösemittel zur Schonung der Umwelt.	√
Parallelmessungen	→ Parallelmessungen sind durch die Verwendung einer 6-fach Mikro-kammer möglich.	√
Analytik und Materialklassifizierung		
Hohe Dynamik und Empfindlichkeit	→ Aufgrund der eingesetzten Analytik mittels Thermodesorption-Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektroskopie (TD-GC/MS) wird eine Empfindlichkeit im ppt-Bereich mit einer Dynamik von mehreren Dekaden erreicht.	√
Qualitativ/quantitative Bestimmung	→ feinstufige qualitativ/quantitative Bestimmung mit Ausweisung aller detektierter VOC-Verbindungen und potentiell vorhandener kritischer VOC- und SVOC-Verbindungen	√
Ausweisung kritischer Kontaminanten	→ Durch eine Messung bei 90 °C werden schwerflüchtige kritische Substanzen forciert aus den Materialien ausgetrieben und einer analytischen Grenzfallbetrachtung zugänglich gemacht.	√
Vergleichende Materialkennzahl	→ Einführung einer Material-Kennzahl ISO-ACC _m -Klasse (VOC) in Anlehnung an die international etablierte ISO-ACC-Reinraum-Klassifizierung	√
Simulationsmodell, Realisierung von Reinräumen und experimentelle Verifikation		
Dynamisches Simulationsmodell	→ Ein dynamisches Simulationsmodell ermöglicht eine schnelle Abschätzung der zu erwartenden Reinraumklasse schon während der Planungsphase. Es ist für alle Reinraumumgebungen skalierbar und allgemeingültig anwendbar.	√
Gezielte Materialauswahl	→ Die vergleichbare Materialklassifizierungszahl ermöglicht neben der Ausweisung kritischer Substanzen eine gezielte Materialauswahl.	√
Überprüfung der Anwendbarkeit	→ Die Anwendbarkeit der im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten ganzheitlichen Methode wird beim Bau mehrerer Reinraumumgebungen mit gezielt geringer VOC-Belastung unter Beweis gestellt.	√
Experimentelle Verifikation	→ Mit einer experimentellen Verifikation wurde die erfolgreiche Planung und Errichtung mehrerer Reinraumumgebungen mit einer gezielt geringen ISO-ACC-Reinraumklasse (VOC) bestätigt.	√

Tabelle 6-9: Erfüllung der abgeleiteten Anforderungen durch die neue Methode

7 Zusammenfassung und Ausblick

Chemische Kontaminationen auf Oberflächen gewinnen immer mehr an Bedeutung. Diese Kontaminationen können zum einen Rückstände nasschemischer Reinigungsschritte sein. Zum anderen kann die Adsorption gasförmiger chemischer Verbindungen zu folgeschweren chemischen Oberflächenkontaminationen führen. Zahlreiche Materialien emittieren unerwünschte gasförmige chemische Verbindungen in die umgebende Atmosphäre und können dadurch zu chemischer Oberflächenkontamination mit schwerwiegenden Folgen für industrielle Prozesse führen.

Aufgrund sinkender Strukturbreiten in der Halbleiterfertigung muss die Abbildungsgenauigkeit von Lithographieeinheiten ständig gesteigert werden. Minimale Abbildungsfehler aufgrund chemischer Oberflächenkontaminationen auf den Linsen (Fogging) können zum Totalausfall der produzierten Chips führen. Besonders flüchtige organische Verbindungen und Weichmacher konnten als Schadensquellen für das sogenannte Fogging identifiziert werden. Die für die Lithographie verwendeten Fotolacke reagieren mit Spuren von organischen Basen. Kondensiert das basisch reagierende Ammoniak auf einer Fotolack-Beschichtung, kann diese dadurch so stark angegriffen werden, dass eine spätere korrekte Belichtung ausgeschlossen ist. Kontaktausfälle und Probleme beim Waferbonden aufgrund oberflächlichen Siloxanverunreinigungen sind ein weiteres bekanntes Problem der Elektronikindustrie.

Zur Vermeidung der durch chemische Kontaminationen verursachten Schadensszenarien reicht es nicht aus, die Oberflächen primär ausreichend zu reinigen. Vielmehr muss die Rückverschmutzung aufgrund permanenter Adsorption von gasförmigen Verbindungen auf den jeweiligen Oberflächen minimiert werden. Dies kann einerseits durch eine physikalische Trennung der kontaminationskritischen Oberflächen von der kontaminierenden Umgebungsatmosphäre erreicht werden. Andererseits gilt es, das Kontaminationspotential der Umgebungsatmosphäre drastisch zu minimieren. Somit steigen die Anforderungen an chemisch reine Produktionsumgebungen mit definierter Luftqualität stetig an.

Die chemische Luftreinheit einer Produktionsumgebung wird zum einen durch die Qualität der Primär- oder Außenluft und zum anderen durch das Kontaminationspotential der sich in der Reinraumumgebung befindenden Materialien und Arbeiter beeinflusst. Aus Boden- und Wandbeschichtungen, Dichtungsmaterialien, Schmierstoffen, Kabelmänteln und anderen Polymermaterialien treten gasförmige Verbindungen in die umgebende Atmosphäre aus. Dieses sogenannte Ausgasen der Materialien führt zur Kontamination der Produktionsumgebung mit luftgetragenen chemischen Verunreinigungen (ACC). Luftgetragene organische Verbindungen (VOC) und die für Halbleiterprozesse kritische Substanzklassen der Amine, Organophosphate, Phthalate und Siloxane zeigen dabei ein beträchtliches Schädigungspotential, welches es zu kontrollieren und minimieren gilt.

Dies kann direkt durch die Verwendung ausgasungsarmer Materialien, welche keine der genannten kritischen Verbindungen in deren Ausgasungsspektrum enthalten, geschehen. Es kann aber auch durch eine gesteigerte saubere Frischluftzufuhr in die jeweiligen Produktionsumgebungen erfolgen. Die primäre Umluftwechselrate hat dabei ohne Verwendung einer ACC-Filtration keinen Einfluss auf die letztendlich im Reinraum vorherrschende Luftqualität. Die Umluft befindet sich innerhalb der Systemgrenze Reinraum. Deren Luftqualität muss nur berücksichtigt werden, falls

diese endständig ACC-filtriert wird. Ohne Filtration ist die Luftqualität der Umluft identisch mit der Luftqualität der Reinraumluft.

Neben den Emissionen aus der sich im Reinraum befindlichen Materialien hat die Außenluftqualität und somit der Volumenstrom der zugeführten Frischluft den größten Effekt auf die letztendlich vorherrschende Innenluftqualität. Entsprechende ACC-Filtrationstechniken der Umluft erhöhen rechnerisch den Frischluftanteil oder reduzieren bei Filtration der Zuluft den von außen eingebrachten ACC-Massenfluss. Die durchschnittliche ACC-Reduktionsrate von 90 % für VOC-Luftfilter ist jedoch im Vergleich zu der Filtrationseffizienz von Partikelfiltern gering. Der direkte Einfluss einer sauberen Umgebungsluft auf die erreichbare Luftqualität einer Produktionsumgebung muss schon idealerweise während der Planungsphase bei der Standortwahl berücksichtigt werden.

Aufgrund steigender Energiepreise und einem wachsenden Umweltbewusstsein rücken energetische Einsparmaßnahmen an zentrale Stelle bei der Planung und Auslegung einer Reinraumumgebung. Neben dem elektromechanischen Betrieb der Ventilatoren ist der energetische Bedarf der Luftaufbereitung eines Reinraums immens. Die Zuluft muss unabhängig vorherrschender klimatischer Bedingungen auf meist 23 °C und 45 % relative Feuchte konditioniert werden, ehe sie der Umluft zugemischt werden kann. Die Umluft muss aufgrund der Abwärme von sich im Reinraum befindlichen Gerätschaften permanent gekühlt werden, um die engen Grenzen bei der Temperaturregelung einzuhalten.

Energetische Einsparmaßnahmen zielen demnach besonders auf die vorig genannten Faktoren. Kleinere zahlreiche endständig verbaute Ventilatoren benötigen viel weniger Energie als riesige zentrale Ventilationseinheiten. Muss die Klimatechnik weniger Frischluft konditionieren, sinkt der dafür notwendige Energiebedarf drastisch. Dies führt aber zu einem Dilemma: Weniger Frischluft bedeutet einen stärkeren Einfluss der ACC-Emissionen der sich im Reinraum befindlichen Materialien. Soll die vorherrschende ACC-Luftqualität trotz energetischer Einsparmaßnahmen beibehalten werden, dürfen nur Werkstoffe mit einer sehr geringen ACC-Emission verbaut werden. Der Planer muss sich demnach schon bei der Auswahl der geeigneten Werkstoffe über deren Ausgasungsverhalten in Kenntnis setzen. Eine einfache Kennzahl kann dabei die Emissionsstärke eines Materials allgemeinverständlich wiedergeben. Werden die Kennzahlen eines jeden Materials in definierte Klassenstufen eingeordnet, ermöglicht das eine gezielte Materialauswahl durch Festlegung einer minimal erforderlichen Materialklasse.

Dazu muss das Ausgasungsverhalten aller relevanten Materialien während einer Modellprüfung bestimmt werden. Für einen objektiven Materialvergleich bedarf es hierfür einer robusten Methodenbeschreibung, welche alle relevanten Parameter berücksichtigt, um vergleichbare und belastbare Messergebnisse zu erlangen. Das Ergebnis in Form einer einfachen Kennzahl soll einen schnellen Materialvergleich ermöglichen. Für eine zeitnahe Etablierung und Verbreitung einer solchen Methode muss diese in Ihrer Anwendung einfach und robust ausgelegt werden. Die Investitionen in den gerätetechnischen Aufwand müssen überschaubar gehalten werden. Für Planer und Erbauer von reinen Produktionsumgebungen soll ein einfaches Modell zur Abschätzung der sich aufgrund der getroffenen Materialauswahl ergebenden ISO-ACC-Reinraumklasse und zur Definition der dazu erforderlichen Materialklassengrenze aufgestellt werden.

Keine der bislang standardisierten Methoden deckt alle definierten Forderungen ab. Dies führt zur Erarbeitung und Etablierung der hier vorgestellten neuen Methode zur Klassifizierung gasförmiger Emissionen reinraumtauglicher Materialien. Mit der neuen Methode wird das Ausgasungsverhalten

ten zahlreicher Materialien der für den Reinraumbau relevanten Materialklassen charakterisiert. Sie beginnt mit einer detaillierten Beschreibung der Probenpräparation und –Lagerung der zu untersuchenden Materialien. Weiter werden die Probenahme und Analytik erläutert. Eine einfach zu kommunizierende Kennzahl wird zur Materialklassifizierung bestimmt. Ein experimentell verifiziertes Simulationsmodell zeigt den Einfluss der ACC-Emissionen aus Materialien auf die Luftqualität einer Produktionsumgebung auf. Die gesamte Methode wird zeitnah in einen nationalen Standard VDI 2083 Blatt 17 überführt (Keller und Bürger 2010) und als Teil der VDI Richtlinienreihe 2083: Reinraumtechnik publiziert (VDI 2083 Blatt 17 2013-06). Diese Richtlinie dient folgend als Grundlage einer internationalen Standardisierung in der ISO 14644-Reihe. Aus den mit der Anwendung der Methode erlangten Messergebnissen und Erfahrungen werden drei neue Produktionsumgebungen hinsichtlich geringer ACC-Belastung geplant und erbaut. Messungen an den neu errichteten Reinräumen demonstrieren den Erfolg einer zielgerichteten Materialauswahl hinsichtlich einer optimierten organisch-chemischen Luftqualität.

Zusammenfassend zeigt die Verifizierung der Methode die Erfüllung folgender Anforderungskriterien:

- Anforderung: Realitätsnahes, kostengünstiges und schnell etablierbares Modell mit einem möglichen hohen Probendurchsatz
 - Erfüllung: *Verwendung einer automatisierten Mikrokammer in Kombination mit einem etablierten analytischen Nachweisverfahren und gleichzeitiger Festlegung aller relevanten Methodenparameter*
- Anforderung: Einfache, schnelle und breitbandige Methode
 - Erfüllung: *Verwendung kleiner Probengeometrien, einfache Probenpräparation, schnelle Probenahme aufgrund Verwendung einer Mikrokammer und die Anwendbarkeit für feste, viskose und flüssige Materialproben*
- Anforderung: Belastbare und einfache Kennzahl kombiniert mit einer detaillierten qualitativ-quantitativen Auswertung
 - Erfüllung: *Einführung einer feinstufigen Materialkennzahl ISO-ACC_m-Klasse (x) verbunden mit der Ausweisung aller detektierten VOC und potentiell vorhandener kritischer VOC- und SVOC-Verbindungen*
- Anforderung: Ganzheitliche Betrachtung
 - Erfüllung: *Berücksichtigung aller relevanten Schritte beginnend von der Probenpräparation über die Probenahme, Analytik, Klassifizierung und Simulation bis zur Abschätzung einer Raumluftqualität*

Die entwickelte Methode bietet mit der Erfüllung der aufgeführten Anforderungskriterien eine breite Basis für zukünftige folgend aufgeführte Weiterentwicklungen:

- **Erweiterung der zu analysierenden Kontaminationsarten**
Basen und Säuren sind ebenfalls als kontaminationskritische Verbindungen in der Halbleiterfertigung bekannt (Li et al. 2007). Für deren Bestimmung bedarf es einer angepassten Methode. Ausgasende Basen, beispielsweise Ammoniak oder Säuren, wie Chlorwasserstoff werden durch Einleitung des Analyse-gases in mit angesäuertem oder alkalisiertem Reinstwasser gefüllte Gaswaschflaschen (Impinger) in deren Ionen überführt. Diese sich

dann in Reinstwasser befindenden Ionen können mit der hochsensitiven Technik einer Anreicherungs-Ionenchromatographie (Enrichment-IC) bestimmt werden (Keller 2011c). Viele der durch die vorgestellte Methode nicht bestimmbarer Amine ließen sich ebenfalls mittels Impinger-Enrichment-IC bestimmen.

Schwerflüchtige organische Verbindungen (SVOC) können durch die Verwendung einer Hochtemperatur-Mikroemissionskammer quantitativ bestimmt werden.

- **Erweiterung der untersuchbaren Materialklassen**

Durch die Verwendung geeigneter Träger kann das Ausgasungsverhalten von Membranen (beispielsweise Schutzhandschuhe) oder Textilien ohne Exposition ihrer Schnittkanten bestimmt werden.

- **Erweiterung der klassifizierbaren Objekte**

Gasförmige Verbindungen emittieren nicht nur aus Materialien, sondern auch aus kompletten Maschinen und Anlagen. Somit ist auch das Emissionsverhalten eines kompletten Ausrüstungsgegenstandes von Bedeutung, das entsprechend bestimmt und klassifiziert werden kann. Die Klassifizierung kann beispielsweise in Anlehnung der hier vorgestellten Methode ISO-ACC_e-Klasse (x) genannt werden. Die Probenahme kann einerseits durch die Verwendung großvolumiger Messkammern erfolgen, andererseits mit der Vermessung ausgasungsstarker „hot-spots“ des Ausrüstungsgegenstands wie beispielsweise Lüfterauslässe, tribologische Elemente und sich während des Betriebs stark erwärmende Stellen. Beide Verfahren haben methodische Vor- und Nachteile, welche es im Detail zu untersuchen gilt. In einem ersten Schritt wurde diese mögliche Weiterentwicklung in Manila am 08. März 2013 als New work item proposal der Arbeitsgruppe ISO/TC 209/WG 11 vorgestellt und einstimmig angenommen.

- **Erweiterung auf andere Branchen**

Einige Materialien tendieren zur Adsorption (Anreicherung von Gasen an der Oberfläche) und Absorption (Aufnahme von Gasen in das freie Volumen des Festkörpers) bestimmter flüchtiger gasförmiger Verbindungen. Nach erfolgter Aufnahme von gasförmigen Verbindungen kommt es zu einer zeitverzögerten Abgabe in die umgebende Atmosphäre. In Voruntersuchungen konnte beispielsweise für gasförmiges Wasserstoffperoxid gezeigt werden, dass einige Materialien dieses Gas wie ein Schwamm aufsaugen und nach Reduzierung der äußeren Gaskonzentration das absorbierte Gas zeitverzögert abgeben. Dieser Effekt kann beispielsweise bei begasenden Sterilisationsverfahren aufgrund falscher Materialauswahl zu einer deutlichen Verlängerung der Belüftungsphase und somit Stillstand der Produktionseinrichtung führen. Stillstand verursacht Kosten, welche durch eine geeignete Materialauswahl vermieden werden können. Eine Erweiterung der Methode durch eine gezielte zeitlich begrenzte Dotierung des Spülgases und einer parallelen Mehrfachprobenahme während der Kammermessung ermöglicht die Aufnahme einer Adsorptions-Desorptionskinetik. Diese methodische Erweiterung würde eine gezielte Materialauswahl beispielsweise für den pharmazeutischen Isolatorbau ermöglichen, um die Stillstandzeit während eines Sterilisationsvorgangs und die damit verbundenen Kosten deutlich zu reduzieren.

8 Summary

Chemical surface contamination is becoming an increasingly important issue. The contamination concerned may be caused by residues from a wet-chemical cleaning step, or alternatively by the adsorption of chemical compounds in gaseous form and result in severe surface damage. Many materials emit undesired gaseous chemical substances into the atmosphere that lead to chemical surface contamination with major consequences for industrial processes.

In order to keep pace with decreasing structure widths in semiconductor manufacturing, the re-production accuracy of lithographic units has to be constantly optimized. Tiny reproduction errors due to chemical surface contamination on lenses (fogging) may result in total failure of the chips produced. In particular, organic compounds and softeners have been identified as causes of fogging. The photoresists needed for lithography react with traces of organic alkalis. If ammoniac - which reacts with alkalis - condenses on a photoresist coating, the latter may become so badly damaged that it is impossible to subsequently expose it correctly. Contact failures and wafer bonding problems due to siloxane surface contamination are further problems typically occurring in the electronic industry.

Such damage scenarios caused by chemical contamination cannot be avoided simply by cleaning the surfaces adequately. Additionally, recontamination due to the constant adsorption of gaseous compounds by the relevant surfaces also has to be reduced to a minimum. This can be achieved by physically separating contamination-sensitive surfaces from the contaminating environmental atmosphere. Alternatively, the contamination potential of the ambient air can be drastically reduced. In consequence, the requirements of chemically-clean manufacturing environments with a defined degree of air quality are constantly rising.

The chemical cleanliness of air in a manufacturing environment is partly influenced by the quality of primary or outside air and partly by the contamination potential of materials and staff members present in the cleanroom environment. Gaseous compounds are given off into the surrounding atmosphere by wall and floor coatings, sealing materials, lubricants, cable sheaths and other polymer materials. This so-called material "outgassing" contaminates the manufacturing environment with airborne chemical contamination (ACC). Volatile organic compounds (VOC) and substance classes critical to semiconductor processes, e.g. amines, organophosphates, phthalates and siloxanes, need to be controlled and minimized because they are known to be especially damaging.

This can be attained by implementing materials with low outgassing characteristics that do not contain any of the above-named critical compounds in their outgassing spectrum. Alternatively, the quantity of clean fresh air introduced into the manufacturing environment can be increased. However, unless ACC filtration is used, the primary exchange of ambient air has no influence on the quality of the air in the cleanroom. Circulating air is located within the system boundary of the cleanroom. The quality of this air only needs to be taken into consideration if it is subsequently ACC-filtered. If it is not filtered, the quality of the circulating air is identical to that of the cleanroom air. Appropriate ACC filtration techniques for circulating air either increase the percentage of fresh air introduced or reduce the mass flow of ACC entering the cleanroom from outside by filtering the air before it is fed in. However, compared to the filtration efficiency of particle filters,

the average ACC reduction rate of 90 % for VOC air filters is low. Ideally, the direct influence of clean ambient air on the achievable air quality in a manufacturing environment should already be taken into account during the planning phase.

Due to rising energy prices and growing environmental awareness, energy-saving measures are becoming key issues in the planning and design of cleanroom environments. On top of electro-mechanical fan operation, energy consumption by cleanroom air preparation systems is enormous. Irrespective of prevailing climatic conditions, the air introduced generally has to be conditioned to attain a temperature of 23 °C and a relative humidity of 45 % before it can be mixed with circulating air. To compensate for the heat generated by cleanroom equipment, the circulating air has to be constantly cooled to keep it within narrow permissible temperature limits. Energy-saving measures therefore focus on these factors. Numerous smaller fans installed at a later stage require much less energy than huge central fan units. If the air-conditioning system only has to condition small quantities of fresh air, energy consumption is significantly reduced. However, this leads to the following dilemma: less fresh air means a stronger influence of ACC emissions from materials present in the cleanroom. If the prevailing quality of air with regard to ACC has to be upheld despite energy-saving measures, only materials with very low ACC emissions can be installed. Consequently, in order to select suitable materials, planners have to know about their outgassing behavior. A simple key figure can give an indication of the strength of emissions from any material in an understandable way. If the key figures of each material are grouped into defined classes and if minimum material classes are fixed, it becomes easy to select appropriate materials.

Therefore, the outgassing behavior of all relevant materials has to be ascertained in sample tests. In order to be able to compare materials objectively and attain reliable comparable test results, a reliable method has to be developed that takes all relevant parameters into account. The result in the form of a simple key figure enables material comparisons to be made quickly and easily. To establish and distribute such a method as quickly as possible, it has to be robustly designed and easy to perform. Investments in necessary equipment also have to be kept low. Planners and builders of clean manufacturing environments need to be provided with a simple method to estimate the ISO-ACC cleanroom class attained from the materials selected and to define corresponding material class limits.

None of the current standardized models covers all of the defined requirements. This has led to the development and establishment of the new method presented here for classifying gaseous emissions from cleanroom-suitable materials. The method enables the outgassing behavior of numerous materials relevant to cleanroom installations to be characterized and the materials subsequently categorized into corresponding classes. It begins with a detailed description of how to prepare samples and store test materials. Sampling and analysis procedures are then explained. An easily recognizable key figure is then determined to classify the materials. A simulation model verified by experiment demonstrates the influence of ACC emissions from materials on the quality of air in the manufacturing environment. The overall method was converted as quickly as possible into a national standard VDI 2083 Part 17 (Keller and Bürger 2010) and published as part of the VDI Guidelines series 2083: Cleanroom technology (VDI 2083 Part 17 2013-06). The guideline now serves as an international standardization basis in the ISO 14644 series. From the test results and experience obtained through application of the method, three new manufacturing environments with reduced ACC levels have been planned and built. Tests carried out on the newly-built

cleanrooms demonstrate the success of the targeted selection of materials in attaining optimized air quality as far as organic chemicals are concerned.

To summarize, verifying the method has proved that the following requirements are fulfilled:

- Requirement: realizable, low-cost, quickly-established method with high sampling throughput
 - Fulfilled: *through use of an automated microchamber combined with an established analysis detection technique and simultaneous determination of all relevant method parameters*
- Requirement: simple, quick broadband method
 - Fulfilled: *through use of small sample geometries, simple sample preparation, rapid sampling using a microchamber and applicability to solid, viscous and liquid material samples*
- Requirement: simple reliable key figure combined with detailed quantitative analysis
 - Fulfilled: *through introduction of a finely-graduated material key figure ISO-ACC_m Class (x) combined with recognition of all detected VOCs and potentially-existing critical VOC and SVOC compounds*
- Requirement: overall consideration
 - Fulfilled: *through consideration of all relevant steps ranging from sample preparation, sampling, analysis, classification and simulation in order to assess air quality in a cleanroom.*

By fulfilling all the requirement criteria listed, the method provides a broad base for the following future developments:

- **Enlarging the different types of contamination to be analyzed**

Acids and alkalis are also known to be critical to contamination in semiconductor manufacturing (Li et al. 2007). The method needs to be adapted in order to ascertain their presence. Outgassing alkalis such as ammoniac, or acids such as hydrogen chloride, are transferred in ionic form by feeding the analysis gases through an impinger filled with acidified or alkalinized ultra-pure water, respectively. The ions now present in the ultra-pure water can then be ascertained using the highly-sensitive technology of enrichment ion chromatography (Enrichment-IC) (Keller 2011c). Many of the amines which were not ascertainable using the presented method could thus be determined via impinger enrichment-IC.

Semi-volatile organic compounds (SVOC) can be quantified by using a high-temperature micro emission chamber.
- **Extending the spectrum of material classes that can be investigated**

By using appropriate carriers, the outgassing behavior of membranes (for example protective gloves) or textiles can be ascertained without exposing their cut edges.

- **Enlarging the range of classifiable objects**

Gaseous compounds are not only emitted from materials but also from complete machines and equipment. As a result, the substances emitted from a complete piece of equipment are relevant and can be correspondingly ascertained and classified. Classification can be carried out in accordance with the ISO-ACC_e Class (x) system used with the method presented here. Sampling can be carried out with the aid of large-volume test chambers or alternatively by measuring "hot-spots" where high emission levels are detected from the piece of equipment, e.g. fan exhausts, tribological elements and areas that get very hot during operation. The methods of both techniques have advantages and disadvantages and need to be investigated in detail. In a first step, on 8th March 2013 in Manila this potential further development was presented as a new work item proposal by the work group ISO/TC 209/WG 11 and unanimously accepted.

- **Expanding to include other branches of industry**

Some materials have a tendency to adsorb (gases concentrating on the surface) or absorb (gases collecting in the empty spaces of the solid body) certain volatile compounds in a gaseous state. Once the gaseous compounds have been assimilated, they are released with a delay into the surrounding atmosphere. With hydrogen peroxide, for example, it could be demonstrated in pre-tests that some materials absorb gases like a sponge and subsequently release them into the atmosphere with a delay once the external concentration of the gas falls. With gas sterilization processes on unsuitable materials, for example, this effect may result in a significantly longer aeration phase and cause production to come to a complete standstill. Downtimes are expensive and can be avoided if suitable materials are selected. Extending the method by doping the rinsing gas for a specific limited time period and carrying out multiple sampling in parallel during the chamber measurement enables adsorption-desorption kinetics to be included. As an example, by extending the method to include this, suitable materials could be specifically chosen for isolator construction in pharmaceuticals in order to shorten downtimes during a sterilization process and thus reduce corresponding costs.

9 Literatur

- AAF International 2009 AAF International, 2009: *MEGAcel™ Ultra-High Efficiency and Ultra-Low Resistance PTFE Membrane Filter*. Louisville, Firmenschrift. Online verfügbar unter <http://www.aafintl.com/Products/HEPA%20Filtration/~media/product%20mediaa/HEPA%20Filtration/Brochures/megacel%20afp%201%20402%20pdf.ashx>, zuletzt geprüft am 17.07.2013.
- Afshari 2003 Afshari, A.; Lundgren, B.; Ekberg, L. E., 2003: Comparison of three small chamber test methods for the measurement of VOC emission rates from paint. In: *Indoor Air* 13 (2), S. 156–165. DOI 10.1034/j.1600-0668.2003.00146.x
- Andersson und Hjertberg 2003 Andersson, L. H. U.; Hjertberg, T., 2003: Silicone elastomers for electronic applications. I. Analyses of the noncrosslinked fractions. In: *J. Appl. Polym. Sci.* 88 (8), S. 2073–2081. DOI 10.1002/app.12027
- Andersson et al. 2003 Andersson, L. H. U.; Johander, P.; Hjertberg, T., 2003: Silicone elastomers for electronic applications. II. Effects of noncrosslinked materials. In: *J. Appl. Polym. Sci.* 90 (14), S. 3780–3789. DOI 10.1002/app.12966
- Aragón et al. 2000 Aragón, P.; Atienza, J.; Climent, M. D., 2000: Analysis of Organic Compounds in Air: A Review. In: *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 30 (2-3), S. 121-151. DOI 10.1080/10408340091164207
- ASTM E 595 1993 ASTM E 595-93, 1993: *Standard Test Method for Total Mass Loss and Collected Volatile Condensable Materials from Outgassing in a Vacuum Environment*
- ASTM D 5116 2010 ASTM D 5116-10, 2010: *Standard Guide for Small-Scale Environmental Chamber Determinations of Organic Emissions from Indoor Materials/Products*
- ASTM D 7143 2011 ASTM D 7143, 2011: *Standard Practice for Emission Cells for the Determination of Volatile Organic Emissions from Indoor Materials/Products*
- ASTM D 7706 2011 ASTM D 7706, 2011: *Standard Practice for Rapid Screening of VOC Emissions from Products Using Micro-Scale Chambers*
- AgBB-Schema 2012 Ausschuss zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten, 2012: *AgBB-Schema 2012: Vorgehensweise bei der gesundheitlichen Bewertung der Emissionen von flüchtigen organischen Verbindungen aus Bauprodukten*. Dessau-Roßlau: Umweltbundesamt. Online verfügbar unter http://www.umweltbundesamt.de/produkte/bauprodukte/dokumente/agbb_bewertungsschema_2012.pdf, zuletzt geprüft am 22.07.2013.

- Babushok et al. 2013 Babushok, V. I.; Linstrom, P. J.; Reed, J. J.; Zenkevich, I. G.; Brown, R. L.; Mallard, W. G.; Stein, S. E., 2007: Development of a database of gas chromatographic retention properties of organic compounds. *Journal of Chromatography A* 1157 (1–2), S. 414–421. DOI 10.1016/j.chroma.2007.05.044
- Bekö et al. 2013 Bekö, Gabriel; Weschler, Charles J.; Langer, Sarka; Callesen, Michael; Toftum, Jørn; Clausen, Geo; Meliker, Jaymie, 2013: Children’s Phthalate Intakes and Resultant Cumulative Exposures Estimated from Urine Compared with Estimates from Dust Ingestion, Inhalation and Dermal Absorption in Their Homes and Daycare Centers. In: *PLoS ONE* 8 (4), S. e62442. DOI 10.1371/journal.pone.0062442
- Berden et al. 2000 Berden, Giel; Peeters, Rudy; Meijer, Gerard, 2000: Cavity ring-down spectroscopy: Experimental schemes and applications. In: *International Reviews in Physical Chemistry* 19 (4), S. 565–607. DOI 10.1080/014423500750040627
- Bergg et al. 2011 Bergh, C.; Torgrip, R.; Emenius, G.; Östman, C., 2011: Organophosphate and phthalate esters in air and settled dust - a multi-location indoor study. *Indoor Air* 21 (1), S. 67–76. DOI 10.1111/j.1600-0668.2010.00684.x
- BIPM 2006 Bureau International des Poids et Mesures, 2006: *The International System of Units (SI)*. 8. Aufl. Sèvres: Bureau International des Poids et Mesures. Online verfügbar unter http://www.bipm.org/utis/common/pdf/si_brochure_8.pdf, zuletzt geprüft am 16.09.2013.
- Bornehag et al. 2005 Bornehag, Carl-Gustaf; Lundgren, Björn; Weschler, Charles J.; Sigsgaard, Torben; Hagerhed-Engman, Linda; Sundell, Jan, 2005: Phthalates in Indoor Dust and Their Association with Building Characteristics. *Environ Health Perspect* 113 (10), S. 1399–1404. DOI 10.1289/ehp.7809
- Brown et al. 2013 Brown, Veronica M.; Crump, Derrick R., 2013: An investigation into the performance of a multi-sorbent sampling tube for the measurement of VVOC and VOC emissions from products used indoors. *Anal. Methods* 5 (11), S. 2746–2756. DOI 10.1039/c3ay40224j
- Buegler et al. 2001 Buegler, Juergen H.; Frickinger, J.; Zielonka, G.; Pfitzner, Lothar; Ryssel, Heiner; Schottler, M., 2001: Control of organic contamination in CMOS manufacturing. *Proceedings SPIE* 4406, S. 82–91. DOI 10.1117/12.425279
- Burge 2004 Burge, P. S., 2004: Sick building syndrome. *Occupational and Environmental Medicine* 61 (2), S. 185–190. DOI 10.1136/oem.2003.008813

- Burgess 2014 Burgess, Chris, 2014: Is a sample size of $n = 6$ a 'magic' number? *Pharmaceutical Technology* 37 (6), S. 54–57, 63
- Cappellin et al. 2010 Cappellin, Luca; Biasioli, Franco; Fabris, Alessandra; Schuhfried, Erna; Soukoulis, Christos; Märk, Tilmann D.; Gasperi, Flavia, 2010: Improved mass accuracy in PTR-TOF-MS: Another step towards better compound identification in PTR-MS. *International Journal of Mass Spectrometry* 290 (1), S. 60–63. DOI 10.1016/j.ijms.2009.11.007
- Carlstedt 2013 Carlstedt, F.; Jönsson, B. A. G.; Bornehag, C.-G., 2013: PVC flooring is related to human uptake of phthalates in infants. *Indoor Air* 23 (1), S. 32–39. DOI 10.1111/j.1600-0668.2012.00788.x
- Chu et al. 2006 Chu, Larry; Weale, John; Rumsey, Peter; Tschudi, Bill; Greenberg, Steve; Faulkner, David; Xu, Tim; Sartor, Dale, 2006: *High Performance Cleanrooms – A design guidelines Sourcebook*. Pacific Gas and Electric Company, San Francisco. Firmenschrift. Online verfügbar unter http://hightech.lbl.gov/documents/cleanrooms/Cleanroom_Air_Design.pdf, zuletzt geprüft am 2.12.2013
- Ciccioli et al. 1996 Ciccioli, P.; Cecinato, A.; Brancaleoni, E.; Frattoni, M.; Bruner, F.; Maione, M., 1996: Occurrence of Oxygenated Volatile Organic Compounds (VOC) in Antarctica. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 62 (3), S. 245–253. DOI 10.1080/03067319608028137
- Clausen 1993 Clausen, Per Axel, 1993: Emission Of Volatile And Semivolatile Organic Compounds From Waterborne Paints - The Effect Of The Film Thickness. *Indoor Air* 3 (4), S. 269–275. DOI 10.1111/j.1600-0668.1993.00008.x
- Clausen et al. 2004 Clausen, Per Axel; Hansen, Vivi; Gunnarsen, Lars; Afshari, Alireza; Wolkoff, Peder, 2004: Emission of Di-2-ethylhexyl Phthalate from PVC Flooring into Air and Uptake in Dust: Emission and Sorption Experiments in FLEC and CLIMPAQ. *Environ. Sci. Technol.* 38 (9), S. 2531–2537. DOI 10.1021/es0347944
- Clausen et al. 2007 Clausen, Per Axel; Xu, Ying; Kofoed-Sørensen, Vivi; Little, John C.; Wolkoff, Peder, 2007: The influence of humidity on the emission of di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) from vinyl flooring in the emission cell "FLEC". *Atmospheric Environment* 41 (15), S. 3217–3224. DOI 10.1016/j.atmosenv.2006.06.063
- Copestake und Malcom 2005 Copestake, Philip; Malcom, Heath, 2005: *Butyl Acetates. Concise International Chemical Assessment, Document 64*. Hrsg: World Health Organization WHO. Geneva. Online verfügbar unter http://whqlibdoc.who.int/publications/2005/9241530642_eng.pdf, zuletzt geprüft am 22.07.2013.

- Dalton 1803 Dalton, John, 1803: Eine neue Theorie über die Beschaffenheit gemischter luftförmiger Flüssigkeiten, besonders der atmosphärischen Luft. *Ann. Phys.* 12 (12), S. 385–395. DOI 10.1002/andp.18030121202
- Davis 2013 Davis, Gavin, 2013: *Markes International launches new low-flow sampling pump for thermal desorption*. Pressemitteilung. Llantrissant: Markes International.
- De Bortoli et al. 1992 De Bortoli, Maurizio; Knoppel, Helmut; Pecchio, Emilio; Schauenburg, Herbert; Vissers, Henk, 1992: Comparison Of Tenax And Carbotrap For VOC Sampling In Indoor Air. *Indoor Air* 2 (4), S. 216–224. DOI 10.1111/j.1600-0668.1992.00004.x
- De Bortoli et al. 1999 De Bortoli, Maurizio; Kephelopoulos, Stylianos; Kirchner, Severine; Schauenburg, Herbert; Vissers, Henk, 1999: State-of-the-Art in the Measurement of Volatile Organic Compounds Emitted from Building Products: Results of European Interlaboratory Comparison. *Indoor Air* 9 (2), S. 103–116. DOI 10.1111/j.1600-0668.1999.t01-2-00005.x
- Den et al. 2006 Den, Walter; Bai, Hsunling; Kang, Yuhao, 2006: Organic Airborne Molecular Contamination in Semiconductor Fabrication Clean Rooms. *J. Electrochem. Soc.* 153 (2), S. G149. DOI 10.1149/1.2147286
- Deng et al. 2012 Qinqin Deng; Xudong Yang; Jianshun S. Zhang, 2012: Key factor analysis of VOC sorption and its impact on indoor concentrations: The role of ventilation. *Building and Environment* 47 (0), S. 182–187. DOI 10.1016/j.buildenv.2011.07.026
- DIN 1946-4 2008 DIN 1946-4, 2008-12. *Raumlufttechnik - Teil 4: Raumlufttechnische Anlagen in Gebäuden und Räumen des Gesundheitswesens*
- Dräger 2009 Dräger, 2009: *Dräger-Röhrchen - Das Labor hinter Glas*. Lübeck: Dräger Safety AG & Co. KGaA. Online verfügbar unter http://www.draeger.com/sites/assets/PublishingImages/Products/cin_sampling_tubes/Attachments/labor_hinter_glas_br_9046078_de.pdf, zuletzt geprüft am 17.06.2013.
- Dressler 2001 Dressler, Jörg, 2001: Luftgetragene Molekulare Kontamination AMC. Weißdruck aus: *ReinraumTechnik* (3/2001), S. 2–5. Online verfügbar unter http://www.pmt.eu/uploads/mit_download/Luftgetragene_Molekulare_Kontamination_Reinraumtechnik.pdf, zuletzt geprüft am 22.07.2013.
- Düsing 2007 Düsing, Rüdiger, 2007: Kontaminationsanforderungen Halbleiterindustrie allg. - AMC. In: *Kick-off-Meeting Cleanroom Suitable Materials (CSM) Phase 3*, 18.01.2007, Stuttgart.

- Emmel 1999 Emmel, Christoph, 1999: Einsatz von Photoionisationsdetektoren (PIDs) bei Auftreten von Kohlenwasserstoffgemischen in der Luft von Arbeitsbereichen – Möglichkeiten und Grenzen. *Tiefbau* 3/1999, S. 149–152.
- Europäische Kommission 1999 Europäische Kommission, 1999: Richtlinie 1999/13/EG des Rates vom 11. März 1999 über die Begrenzung von Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen, die bei bestimmten Tätigkeiten und in bestimmten Anlagen bei der Verwendung organischer Lösungsmittel entstehen. Online verfügbar unter <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:31999L0013:DE:HTML>, zuletzt geprüft am 19.07.2013.
- Europäische Kommission 2009 Europäische Kommission, 2009: EudraLex - Volume 4 Good manufacturing practice (GMP) Guidelines: Annex 1: Manufacture of Sterile Medicinal Products. EU-GMP Annex 1. Online verfügbar unter http://ec.europa.eu/health/files/eudralex/vol-4/2008_11_25_gmp-an1_en.pdf, zuletzt geprüft am 28.05.2013.
- Fang et al. 1999 Fang, L.; Clausen, G.; Fanger, P. O., 1999: Impact of Temperature and Humidity on Chemical and Sensory Emissions from Building Materials. *Indoor Air* 9 (3), S. 193–201. DOI 10.1111/j.1600-0668.1999.t01-1-00006.x
- FED-STD-209 1963-12 FED-STD-209, 1963-12. Airborne Particulate Cleanliness Classes in Cleanrooms and Cleanzones
- Fenske und Paulson 1999 Fenske, Jill D.; Paulson, Suzanne E., 1999: Human Breath Emissions of VOCs. *Journal of the Air & Waste Management Association* 49 (5), S. 594–598. DOI 10.1080/10473289.1999.10463831
- Fraunhofer IPA 2013 Fraunhofer IPA, 2013: *Datenbanken Tested-Device und CSM*. Stuttgart. Online verfügbar unter <http://www.db.cleanmanufacturing.fraunhofer.de>, zuletzt geprüft am 18.07.2013.
- Gabele 1990 Gabele, Peter A., 1990: Characterization of Emissions from a Variable Gasoline/Methanol Fueled Car. *Journal of the Air & Waste Management Association* 40 (3), S. 296–304. DOI 10.1080/10473289.1990.10466685
- Gall und Bauer 2008 Gall, Michael; Bauer, Helmut, 2008: Outgasses from construction materials. *Cleanroom technology*. Online verfügbar unter http://www.cleanroom-technology.co.uk/technical/article_page/Outgasses_from_construction_materials/52486, zuletzt geprüft am 27.05.2013.
- Gallego et al. 2010 Gallego, E.; Roca, F. J.; Perales, J. F.; Guardino, X., 2010: Comparative study of the adsorption performance of a multi-sorbent bed (Carbotrap, Carbopack X, Carboxen 569) and a Tenax TA adsorbent tube for the analysis of volatile organic compounds (VOCs). *Talanta* 81 (3), S. 916–924. DOI 10.1016/j.talanta.2010.01.037

- GEV 2013a Gemeinschaft Emissionskontrollierte Verlegewerkstoffe, Klebstoffe und Bauprodukte e.V., 2013: *GEV – Einstufungskriterien. Anforderungen an emissionskontrollierte Verlegewerkstoffe, Klebstoffe und Bauprodukte und Vergabe des EMICODE*. Düsseldorf: GEV. Online verfügbar unter http://www.emicode.com/fileadmin/redaktion/pdf/GEV_Einstufungskriterien_2013-04-15.pdf, zuletzt geprüft am 17.07.2013.
- GEV 2013b Gemeinschaft Emissionskontrollierte Verlegewerkstoffe, Klebstoffe und Bauprodukte e.V., 2013: *GEV – Prüfmethode. Bestimmung flüchtiger organischer Verbindungen zur Charakterisierung emissionskontrollierter Verlegewerkstoffe, Klebstoffe, Bauprodukte und Parkettlacke*. Düsseldorf: GEV. Online verfügbar unter http://www.emicode.com/fileadmin/redaktion/pdf/GEV_PruefMethode_2013-04-15.pdf, zuletzt geprüft am 17.07.2013.
- Giachetti 1998 Giachetti, C., 1998: Determination of triethanolamine in air samples by gas chromatography-mass spectrometry. *Chromatographia* 48 (5-6), S. 443–449. DOI 10.1007/BF02467718
- Gommel 2005 Gommel, Udo (2005): Reinraumtaugliche Werkstoffe. *wt Werkstattstechnik online* 95 (3), S. 150–155.
- Gommel 2006 Gommel, Udo, 2006: *Verfahren zur Bestimmung der Reinraumtauglichkeit von Werkstoffpaarungen*. Heimsheim: Jost-Jetter Verlag (IPA-IAO-Forschung und Praxis, 445). Stuttgart, Univ., Diss., 2006. urn:nbn:de:bsz:93-opus-28694
- Gommel 2012 Gommel, Udo; Bürger, Frank; Keller, Markus, 2012: Reinraum- und Reinheitstauglichkeit – Begriffe, Testverfahren, Prüfungen. In: Lothar Gail, Udo Gommel und Hans-Peter Hortig (Hrsg.): *Reinraumtechnik*. 3. Auflage. Berlin: Springer, S. 581–621. DOI 10.1007/978-3-642-19435-1_15
- Haghighat und Zhang 1999 Haghighat, Fariborz; Zhang, Ying, 1999: Modelling of emission of volatile organic compounds from building materials—estimation of gas-phase mass transfer coefficient. *Building and Environment* 34 (4), S. 377–389. DOI 10.1016/S0360-1323(98)00036-5
- Haghighat und Huang 2003 Haghighat, Fariborz; Huang, Hongyu, 2003: Integrated 5IAQ6 model for prediction of 5VOC6 emissions from building material. *Building and Environment* 38 (8), S. 1007–1017. DOI 10.1016/S0360-1323(03)00064-7
- Harper 2000 Harper, Martin, 2000: Sorbent trapping of volatile organic compounds from air. *Journal of Chromatography A* 885 (1–2), S. 129–151. DOI 10.1016/S002-9673(00)00363-0
- Hayashi et al. 1999 Hayashi, T.; Kusakabe, U.; Yanagisawa, Y.; Kamata, T., 1999: Influence of wafer backside organic contamination on GOI. In: *Ion Implantation Technology Proceedings, 1998 International Conference on. Volume 1*, S. 502–505. DOI 10.1109/IIT.1999.812162

- Hill 1990 Hill, Herbert H.; Siems, William F.; St. Louis, Robert H., 1990: Ion mobility spectrometry. *Anal. Chem.* 62 (23), S. 1201A-1209A. DOI 10.1021/ac00222a001
- Hocke 2006 Hocke, Christoph, 2006: Materialrichtlinien für den Reinraum. In: 2. *Statustreffen Cleanroom Suitable Materials*, 28.03.2006, Stuttgart.
- Homma et al. 2000 Homma, H.; Kuroyagi, T.; Izumi, K.; Mirley, C. L.; Ronzello, J.; Boggs, S. A., 2000: Evaluation of surface degradation of silicone rubber using gas chromatography/mass spectroscopy. *IEEE Transactions on Power Delivery* 15 (2), S. 796–803. DOI 10.1109/61.853022
- Horn et al. 2007 Horn, Wolfgang; Jann, Oliver; Kasche, Johannes; Bitter, Frank; Müller, Dirk; Müller, Birgit, 2007: *Ermittlung und Bewertung der VOC-Emissionen und geruchlichen Belastungen. Umwelt- und Gesundheitsanforderungen an Bauprodukte. Forschungsbericht 202 62 320 Texte 16/07*. Dessau: Umweltbundesamt. Online verfügbar unter <http://www.umweltdaten.de/publikationen/fpdf-l/3197.pdf>, zuletzt geprüft am 22.07.2013.
- Hu und Chuah 2003 Hu, S. -C; Chuah, Y. K., 2003: Power consumption of semiconductor fabs in Taiwan. *Energy* 28 (8), S. 895–907. DOI 10.1016/S0360-5442(03)00008-2
- Huang et al. 2009 Huang, Shih-Hsuan; Shih, Hui-Ya; Li, Shou-Nan; Chen, Sheng-Chieh; Tsai, Chuen-Jinn, 2009: Spatial and Temporal Distributions of a Gaseous Pollutant During Simulated Preventive Maintenance and Pipe Leaking Events in a Working Cleanroom. *IEEE Trans. Semicond. Manufact.* 22 (3), S. 391–398. DOI 10.1109/TSM.2009.2024874
- IDEMA M11-99 2009 IDEMA M11-99, 2009: *General Outgas Test Procedure by Dynamic Head-space Analysis*. online verfügbar unter http://bigsector.org/_smartsite/modules/local/data_file/show_file.php?cmd=standards&cat=103&h=1#, zuletzt geprüft am 17.07.2013.
- IEST-STD-CC1246D 2002-12 IEST-STD-CC1246D, 2002-12: *Product Cleanliness Levels and Contamination Control Program*: Arlington Heights: Institute of Environmental Sciences and Technology
- IEST-RP-CC031:2 2008-01 IEST-RP-CC031:2, 2008-01: *Method of Characterizing Outgassed Organic Compounds from Cleanroom Materials and Components*: Arlington Heights, Institute of Environmental Sciences and Technology
- ISO 177 1999-10 ISO 177, 1999-10: *Plastics - Determination of migration of plasticizers*.
- ISO 291 2008-08 ISO 291, 2008-08: *Plastics - Standard atmospheres for conditioning and testing*.
- ISO 554 1976-07 ISO 554, 1976-07: *Standard atmospheres for conditioning and/or testing*.

ISO 12219-3 2012-07	ISO 12219-3, 2012-07: <i>Interior air of road vehicles -- Part 3: Screening method for the determination of the emissions of volatile organic compounds from vehicle interior parts and materials -- Micro-scale chamber method</i>
ISO/DIS 12219-4 2012-04	ISO/DIS 12219-4, 2012-04: <i>Interior air of road vehicles - Part 4: Screening method for the determination of the emissions of volatile organic compounds from vehicle interior parts and materials - Small chamber method</i>
ISO 14644-1 1999-05	ISO 14644-1, 1999-05: <i>Cleanrooms and associated controlled environments - Part 1: Classification of air cleanliness</i>
ISO/DIS 14644-1 2010-12	ISO/DIS 14644-1, 2010-12: <i>Cleanrooms and associated controlled environments - Part 1: Classification of air cleanliness by particle concentration</i>
ISO 14644-4 2001-04	ISO 14644-4, 2001-04: <i>Cleanrooms and associated controlled environments - Part 4: Design, construction and start up</i>
ISO 14644-7 2004-10	ISO 14644-7, 2004-10: <i>Cleanrooms and associated controlled environments - Part 7: Separative devices (clean air hoods, gloveboxes, isolators and mini-environments)</i>
ISO 14644-8 2013-02	ISO 14644-8, 2013-02: <i>Cleanrooms and associated controlled environments - Part 8: Classification of air cleanliness by chemical concentration (ACC)</i>
ISO 14644-10 2013-06	ISO 14644-10, 2013-06: <i>Cleanrooms and associated controlled environments - Part 10: Classification of surface cleanliness by chemical concentration</i>
ISO 14644-12 2013-04	ISO 14644-12, 2013-04: <i>Cleanrooms and associated controlled environments - Part 12: Classification of air cleanliness by nanoscale particle concentration</i>
ISO 15234 2011-02	ISO 15234, 2011-02: <i>Paints and varnishes - Testing of formaldehyde-emitting coatings and melamine foams - Determination of the steady-state concentration of formaldehyde in a small test chamber</i>
ISO 16000 2004-07	ISO 16000-1, 2004-07: <i>Indoor air - Part 1: General aspects of sampling strategy.</i>
ISO 16000-5 2007-02	ISO 16000-5, 2007-02: <i>Indoor air - Part 5: Sampling strategy for volatile organic compounds (VOCs).</i>
ISO 16000-6 2004-12	16000-6, 2004-12: <i>Determination of volatile organic compounds in indoor and test chamber air by active sampling on Tenax TA® sorbent, thermal desorption and gas chromatography using MS/FID</i>

ISO 16000-9 2006-06	ISO 16000-9, 2006-06: <i>Determination of the emission of volatile organic compounds from building products and furnishing - Emission test chamber method</i>
ISO 16000-10 2006-02	ISO 16000-10, 2006-02: <i>Messen von Innenraumluftverunreinigungen - Teil 10: Bestimmung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen - Emissionsprüfzellen-Verfahren</i>
ISO 16000-11 2006-02	ISO 16000-11, 2006-02: <i>Indoor air - Part 11: Determination of the emission of volatile organic compounds from building products and furnishing - Sampling, storage of samples and preparation of test specimens</i>
ISO 16000-25 2012-01	ISO 16000-25, 2012-01: <i>Innenraumluftverunreinigungen – Teil 25: Bestimmung der Emission von schwerflüchtigen organischen Verbindungen aus Bauprodukten – Mikro-Prüfkammerverfahren</i>
ISO 16017-1 2000-11	ISO 16017-1, 2000-11: <i>Indoor, ambient and workplace air - Sampling and analysis of volatile organic compounds by sorbent tube/thermal desorption/capillary gas chromatography - Part 1: Pumped sampling</i>
ISO 16017-2 2003-05	ISO 16017-2, 2003-05: <i>Indoor, ambient and workplace air - Sampling and analysis of volatile organic compounds by sorbent tube/thermal desorption/capillary gas chromatography - Part 2: Diffusive sampling</i>
ITRS 2005	Semiconductor Industry Association, 2005: <i>Chemical Restrictions Screening Tool</i> . Hsinchu, Taiwan. Online verfügbar unter http://www.itrs.net/Links/2005ITRS/Linked Files/2005Files/ESH/Chemical List.xls , zuletzt geprüft am 11.09.2013.
ITRS 2011	Semiconductor Industry Association, 2011: <i>International technology roadmap for semiconductors (ITRS), 2011 edition. Yield Enhancement</i> . Hsinchu, Taiwan. Online verfügbar unter http://www.itrs.net/Links/2011ITRS/2011Chapters/2011Yield.pdf , zuletzt geprüft am 11.09.2013.
JACA 2003	Japan Air Cleaning Association, 2003: <i>JACA Method 35 A: Classification of Air Cleanliness for Airborne Molecular Contamination Level in Cleanrooms and associated controlled Environments and its Measurement Methods</i> . Tokyo: Japan Air Cleaning Association JACA
Järnström et al. 2008	Järnström, H.; Saarela, K.; Kalliokoski, P.; Pasanen, A.-L., 2008: Comparison of VOC and ammonia emissions from individual PVC materials, adhesives and from complete structures. <i>Proceedings of the 1st Conference of the UK Network on Persistent Organic Pollutants (POPs)</i> , 29.-30.6.2006, University of Birmingham, UK 34 (3), S. 420–427.
Jiming und Lucas 1999	Jiming Zhou; James P. Lucas, 1999: Hygrothermal effects of epoxy resin. Part II: variations of glass transition temperature. <i>Polymer</i> 40 (20), S. 5513–5522. DOI 10.1016/S0032-3861(98)00791-5

- Johnstone et al. 2003 Johnstone, Eric; Dieu, Laurent; Chovino, Christian; Reyes, Julio; Hong, Dongsung; Krishnan, Prakash et al., 2003: 193-nm haze contamination: a close relationship between mask and its environment. *Proceedings SPIE* 5256 2003, S. 440–448. DOI 10.1117/12.518262
- Jordan et al. 2009 Jordan, A.; Haidacher, S.; Hanel, G.; Hartungen, E.; Märk, L.; Seehauser, H. et al., 2009: A high resolution and high sensitivity proton-transfer-reaction time-of-flight mass spectrometer (PTR-TOF-MS). *International Journal of Mass Spectrometry* 286 (2–3), S. 122–128. DOI 10.1016/j.ijms.2009.07.005
- Jorgensen et al. 1999 Jorgensen, Rikke Bramming; Bjorseth, Olav; Malvik, Bjarne, 1999: Chamber Testing of Adsorption of Volatile Organic Compounds on Material Surfaces. *Indoor Air* 9 (1), S. 2–9. DOI 10.1111/j.1600-0668.1999.t01-3-00002.x
- Kang et al. 2010 Kang, Y. -H; Shiue, A.; Hu, S. -C; Huang, C. -Y; Chen, H. -T , 2010: Using phosphoric acid-impregnated activated carbon to improve the efficiency of chemical filters for the removal of airborne molecular contaminants (AMCs) in the make-up air unit (MAU) of a cleanroom. *Building and Environment* 45 (4), S. 929–935. DOI 10.1016/j.buildenv.2009.09.012
- Kang 2005 Kang, Yuhao; Den, Walter; Bai, Hsunling; Ko, Fu-Hsiang , 2005: Direct quantitative analysis of phthalate esters as micro-contaminants in cleanroom air and wafer surfaces by auto-thermal desorption–gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1070 (1–2), S. 137–145. DOI 10.1016/j.chroma.2005.02.055
- Keller 2007 Keller, Markus , 2007: Industrieangepasste Methode zur Ausgasungsbewertung. Fragebogen, Parameterfestlegung, Musterprüfbericht. Industrieverbund "Reinraumtaugliche Werkstoffe, Phase 3. *CSM Statustreffen*, 21.07.2007, Fraunhofer IPA. Stuttgart.
- Keller 2010 Keller, Markus, 2010: Emissionen reinraumtauglicher Materialien. *ReinRaumTechnik* (Nr.3), S. 14–17.
- Keller 2011a Keller, Markus, 2011: Mobiles Probenahmesystem. *ReinRaumTechnik* 13 (Nr.1), S. 42–43. urn:nbn:de:0011-n-1564669
- Keller 2011b Keller, Markus, 2011: Nachlese CSM-Treffen 2011. *ReinRaumTechnik* 13 (Nr.2), S. 10. urn:nbn:de:0011-n-1620332
- Keller 2011c Keller, Markus, 2011: Reinstwasseranalytik - Wie sauber ist Ihr Reinstwasser? *ReinRaumTechnik* 13 (3), S. 30–33. urn:nbn:de:0011-n-1858495
- Keller 2011d Keller, Markus, 2011: VOC emissions test method. *Cleanroom technology* 19 (Nr.2), S. 19–23. Online verfügbar unter http://www.cleanroom-technology.co.uk/technical/article_page/VOC_emissions_testULmethod/58849, zuletzt geprüft am 19.07.2013.

- Keller 2011e Keller, Markus, 2011: VOC-outgassing of clean room suitable materials (CSM). In: *CSM Workshop Meeting: Workshop Proceedings*, 6.12.2011, Tokyo. urn:nbn:de:0011-n-1959386
- Keller 2012 Keller, Markus, 2012: Die aufstrebende Kontaminationsart. Molekulare Verunreinigung in Reinräumen. In: *ReinRaumTechnik* 14 (Nr.3), S. 24–26. urn:nbn:de:0011-n-2083454
- Keller 2013 Keller, Markus, 2013: CSM – Reinraumtaugliche Materialien: Partikel- und VOC-Emissionen, chemische und biologische Beständigkeit und Reinigbarkeit. *ReinRaumTechnik* 15 (4), S. 28–33.
- Keller und Bürger 2010 Keller, Markus; Bürger, Frank, 2010: VDI 2083-17: VOC emissions from material surfaces. *Conference Emissions and Odours from Materials*. Brüssel: Centre of Technological Resources in Chemistry -CERTECH. urn:nbn:de:0011-n-1512332
- Keller und Gommel 2012a Keller, Markus; Gommel, Udo, 2012: Comparable measurement of VOC-emissions from building materials followed by a standardized classification system. *Journal of the Japan Air Cleaning Association* 49 (Nr.5), S. 44–53.
- Keller und Gommel 2012b Keller, Markus; Gommel, Udo, 2012: Forschung Reinraumbodensysteme / Partikel, VOC-Emissionen, chemische/biologische Beständigkeit und Reinigbarkeit. *TechnoPharm* 2 (1), S. 31–41. urn:nbn:de:0011-n-1972170
- Keller und Gommel 2013 Keller, Markus; Gommel, Udo, 2013: Research on hygienic Flooring systems - Particle and VOC emissions, chemical and biological resistance and cleanability. In: EHEDG European Hygienic Engineering & Design Group (Hrsg.): *EHEDG Yearbook 2013/2014*. Frankfurt: VDMA Verlag GmbH, S. 30–41.
- Keller et al. 2012a Keller, Markus; Gommel, Udo; Verl, Alexander, 2012: Measurement and Classification Method regarding the Emission of Volatile Organic Compounds from Cleanroom Materials. In: Hans Zingre und Udo Gommel (Hrsg.): *ICCCS 2012, International Symposium on Contamination Control. Clean Technologies - What is the Future? Program and Proceedings*. CD-ROM. Zürich. urn:nbn:de:0011-n-2143723
- Keller et al. 2012b Keller, Markus; Gommel, Udo; Verl, Alexander, 2012: Test Procedure to Determine Material Specific Voc Emission Rates and Prediction Model of VOC-levels in Controlled Production Environments. *Chemical Engineering Transactions* 30, S. 301–306. DOI 10.3303/CET1230051
- Kennes und Veiga 2010 Kennes, Christian; Veiga, Maria C. (2010): Technologies for the abatement of odours and volatile organic and inorganic compounds. *Chemical Engineering Transactions* 23, S. 1–6. DOI 10.3303/CET1023001

- Kern 2013 Kern, 2013: KERN RIWETA Material Selector 4.0: Kern GmbH. Online verfügbar unter <http://kern-riweta-material-selector.software.informer.com/>, zuletzt geprüft am 12.06.2013.
- Kim et al. 2008 Kim, Yongdae; Lee, Junsik; Choi, Yongkyoo; Kim, Changreol, 2008: The source of carbon contamination for EUV mask production. *SPIE Proceedings* 7028, S. 70281U-70281U-7. DOI 10.1117/12.799668
- Kitajima und Shiramizu 1997 Kitajima, H.; Shiramizu, Y., 1997: Requirements for contamination control in the gigabit era. *IEEE Trans. Semicond. Manufact.* 10 (2), S. 267–272. DOI 10.1109/66.572081
- Klee 2012 Klee, Matthew S., 2012: Detectors. In: Colin F. Poole (Hrsg.): *Gas chromatography*. Waltham: Elsevier, S. 307–347. DOI 10.1016/B978-0-12-385540-4.00012-2
- Knudsen et al. 1999 Knudsen, Henrik Nellemose; Kjaer, U. D.; Nielsen, P. A.; Wolkoff, P., 1999: Sensory and chemical characterization of VOC emissions from building products. Impact of concentration and air velocity. *Atmospheric Environment* 33 (8), S. 1217–1230. DOI 10.1016/S1352-2310(98)00278-7
- Kümmerle und Schottler 2002 Kümmerle, Klaus; Schottler, Martin, 2002: Luftgetragene Molekulare Verunreinigungen (Airborne Molecular Contamination — AMC). In: Lothar Gail und Hans-Peter Hortig (Hrsg.): *Reinraumtechnik*. Berlin, Heidelberg: Springer (VDI-Buch), S. 270–294. DOI 10.1007/978-3-662-09734-2_10
- Koffman et al. 1984 Koffman, L. D.; Plesset, M. S.; Lees, Lester, 1984: Theory of evaporation and condensation. *Phys. Fluids* 27 (4), S. 876-880. DOI 10.1063/1.864716
- La ministre de l'écologie 2011 La ministre de l'écologie, du développement durable, des transports et du logement, 2011: Arrêté du 19 avril 2011 relatif à l'étiquetage des produits de construction ou de revêtement de mur ou de sol et des peintures et vernis sur leurs émissions de polluants volatils. Online verfügbar unter <http://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000023991852&dateTexte=&categorieLien=id>, zuletzt geprüft am 17.07.2013.
- LAI 1997 Länderausschuss für Immissionsschutz, 1997: Bewertung von Toluol- und Xylol-Immissionen. *LAI Schriftenreihe Band 16*. Berlin: Erich Schmidt. ISBN 978-3-503-04071-1
- Lebens 1996 Lebens, J. A., 1996: Unintentional Doping of Wafers Due to Organophosphates in the Clean Room Ambient. *J. Electrochem. Soc.* 143 (9), S. 2906. DOI 10.1149/1.1837125

- Lemmon et al. 2011 Lemmon, E. W.; McLinden, M. O.; Friend, D. G.; Linstrom, P. J.; Mallard, W. G., 2011: *NIST chemistry WebBook, NIST standard reference database number 69*. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology. Online verfügbar unter <http://webbook.nist.gov/chemistry/>, zuletzt geprüft am 24.07.2013.
- Levenspiel 1999 Levenspiel, Octave, 1999: *Chemical reaction engineering*. 3. Auflage. Hoboken: Wiley-Blackwell. ISBN 0-471-25424-X
- Li et al. 2007 Li, Shou-Nan; Shih, Hui-Ya; Yen, Shaw-Yi; Yang, Jean, 2007: Case study of micro-contamination control. *Aerosol Air Qual. Res* 7 (3), S. 432–442. Online verfügbar unter [://www.lkeng.com/fckimages/07%201-Case%20Study](http://www.lkeng.com/fckimages/07%201-Case%20Study), zuletzt geprüft am 22.07.2013.
- Lin et al. 2010 Lin, I-Kai; Bai, Hsunling; Wu, Bi-Jun, 2010: Analysis of Relationship between Inorganic Gases and Fine Particles in Cleanroom Environment. *Aerosol Air Qual. Res* 10, S. 245–254. DOI 10.4209/aaqr.2009.10.0065
- Lor et al. 2010 Lor, Marc; Goelen, Eddy; Nicolas, Jacques; Vause, Kevin; Maes, Frederik; Romain, Anne-Claude; Degraeve, Christophe, 2010: *Horizontal Evaluation Method for the Implementation of the Construction Products Directive HEMICPD - Final report. Belgian Science Policy TAP 2*. Brüssel. Online verfügbar unter http://www.belspo.be/belspo/organisation/publ/pub_ostc/P2/rappP2-05_en.pdf, zuletzt geprüft am 21.07.2013.
- Lu et al. 1993 Lu, D.; Mo, Z. -Q; Xing, Z. -X; Gui, D., 2004: Analysis of amine contamination on silicon oxide surfaces using ToF-SIMS. *Applied Surface Science* 233 (1–4), S. 352–359. DOI 10.1016/j.apsusc.2004.03.248
- MacDonald et al. 1993 MacDonald, Scott A.; Hinsberg, William D.; Wendt, H. Russell; Clecak, Nicholas J.; Willson, C. Grant; Snyder, Clinton D., 1993: Airborne contamination of a chemically amplified resist. 1. Identification of problem. *Chem. Mater.* 5 (3), S. 348–356.
- MacLeod und Ames 1986 MacLeod, Glesni; Ames, Jennifer M., 1986: Comparative assessment of the artefact background on thermal desorption of tenax GC and tenax TA. In: *Journal of Chromatography A* 355 (1986), S. 393–398. DOI 10.1016/S0021-9673(01)97343-1
- Maier und Fieber 1988 Maier, I.; Fieber, M., 1988: Retention characteristics of volatile compounds on tenax TA. In: *J. High Resol. Chromatogr.* 11 (8), S. 566–576. DOI 10.1002/jhrc.1240110804
- Markes International 2012 Markes International, 2012: *TDTS 61: Diffusion-locking technology*. 4. Aufl. Llantrissant, Firmenschrift. Online verfügbar unter <http://www.markes.com/Downloads/Application-notes.aspx>, zuletzt geprüft am 22.07.2013.

- Maroni und Lundgren 1988 Maroni, M.; Lundgren, B., 1998: Assessment of the Health and Comfort Effects of Chemical Emissions from Building Materials: the State of the Art in the European Union. *Indoor Air* 8 (S4), S. 26–31. DOI 10.1111/j.1600-0668.1998.tb00004.x
- Maroni et al. 1991 Maroni, Marco; Berglund, Brigitta; Brunekreef, Bert; Knöppel, Helmut; Linvall, Thomas; Molhave, Lars; Skov, Peder, 1991: *Effects of Indoor Air Pollution on Human Health. ECA Report No. 10.* (EUR 14086 EN). Brüssel: Europäische Kommission.
- Mastrogiacomo et al. 1995 Mastrogiacomo, A. R.; Pierini, E.; Sampaolo, L., 1995: A comparison of the critical parameters of some adsorbents employed in trapping and thermal desorption of organic pollutants. *Chromatographia* 41 (5-6), S. 599–604.
- McFadden 2009 McFadden, Roger, 2009: A Basic Introduction to Clean Rooms. Coastwide Laboratories. Online verfügbar unter http://elsmar.com/pdf_files/A%20Basic%20Introduction%20to%20Clean%20Rooms.pdf, zuletzt geprüft am 04.10.2013.
- Moser et al. 2005 Moser, Berthold; Bodrogi, Florian; Eibl, Guenther; Lechner, Matthias; Riederer, Josef; Lirk, Philipp, 2005: Mass spectrometric profile of exhaled breath—field study by PTR-MS. *Respiratory Physiology & Neurobiology* 145 (2–3), S. 295–300. DOI 10.1016/j.resp.2004.02.002
- Münter et al. 2003 Münter, N.; Kolbesen, B. O.; Storm, W.; Müller, T., 2003: Analysis of Time-Dependent Haze on Silicon Surfaces. *J. Electrochem. Soc.* 150 (3), S. G192-G197. DOI 10.1149/1.1542905
- Neuhaus und Oppl 2008 Neuhaus, Thomas; Oppl, Reinhard, 2008: Comparison of emission specifications in the US and in Europe. Paper-ID 954. *Proceedings of the 11th International Conference on Indoor Air Quality and Climate–Indoor Air, Bd. 8.* Kopenhagen, 17-22 August 2008. Online verfügbar unter http://www.eurofins-medinet.com/media/18339/comparison_of_emission_specifications_in_the_us_and_in_europe_954.pdf, zuletzt geprüft am 23.07.2013.
- Nič et al. 2009 Nič, Miloslav; Jiráť, Jiří; Košata, Bedřich; Jenkins, Aubrey; McNaught, Alan, 2009: *IUPAC Compendium of Chemical Terminology (the "Gold Book").* Research Triangle Park, NC: IUPAC-International Union of Pure and Applied Chemistry. Online verfügbar unter <http://goldbook.iupac.org/PDF/goldbook.pdf>, zuletzt geprüft am 22.07.2013.
- Nonaka et al. 2000 Nonaka, Tatsuo; Takeda, Kikuo; Fujimoto, Taketoshi; Ito, Takao; Yoshida, Kazuya (2000): Evaluation of outgas from cleanroom materials under actual conditions. In: *Proceedings of the 15th ICCCS International Symposium on Contamination Control*, 14.-18. Mai 2000, Kopenhagen. S. 45–54.

- Nutsch et al. 2009 Nutsch, A; Beckhof, B; Bedana, G; Borionetti, G; Codegoni, D; Grasso, S et al., 2009: Characterization of organic contamination in semiconductor manufacturing processes. In: David G. Seiler (Hrsg.): *Frontiers of characterization and metrology for nanoelectronics*, AIP conference proceedings Bd. 1173. Melville, N.Y: American Institute of Physics. DOI 10.1063/1.3251227
- Özel et al. 2010 Özel, Mustafa Z.; Ward, Martyn W.; Hamilton, Jacqueline F.; Lewis, Alastair C.; Raventós-Duran, Teresa; Harrison, Roy M., 2010: Analysis of Organic Nitrogen Compounds in Urban Aerosol Samples Using GCxGC-TOF/MS. *Aerosol Science and Technology* 44 (2), S. 109–116. DOI 10.1080/02786820903410105
- Panagopoulos et al. 2011 Panagopoulos, Ioannis K.; Karayannis, Athanasios N.; Kassomenos, Pavlos; Aravossis, Kostantinos, 2011: A CFD Simulation study of VOC and formaldehyde indoor air pollution dispersion in an apartment as part of an indoor pollution management plan. *Aerosol and Air Quality Research* 11 (6), S. 758–762. DOI 10.4209/aaqr.2010.11.0092
- Peng et al. 2003 Peng, Sun; Ayre, Caroline; Wallace, Matthew, 2003: Characterization of organic contaminants outgassed from materials used in semiconductor fabs/processing. *AIP Conference Proceedings* 683, S. 245-253. DOI 10.1063/1.1622479
- Poole 2012 Poole, Colin. F. (Hrsg.), 2012: *Gas chromatography*. 1. Auflage. Waltham: Elsevier. ISBN 978-0-12-385540-4
- prCEN/TS 16516 2013-03 prCEN/TS 16516, 2013-03: *Construction products - Assessment of release of dangerous substances - Determination of emissions in indoor air*
- Rappenglück und Fabian 1999 Rappenglück, B.; Fabian, P., 1999: Nonmethane hydrocarbons (NMHC) in the Greater Munich Area/Germany. *Atmospheric Environment* 33 (23), S. 3843-3857. DOI 10.1016/S1352-2310(98)00394-X
- Rochowicz 2010 Rochowicz, Markus, 2010: Filterzentrifuge zur gravimetrischen Analyse von Partikeln in Suspensionen. Heimsheim: Jost-Jetter (IPA-IAO Forschung und Praxis, 501). Stuttgart, Univ., Diss., 2010. urn:nbn:de:bsz:93-opus-60165
- Rochowicz et al. 2012 Rochowicz, Markus; Keller, Markus; Bürger, Frank, 2012: Reinheitsgerechte Auslegung von Maschinen und Anlagen. Verfahren nach Hygienic Design oder strömungstechnischen Grundsätzen. *TechnoPharm* 2 (6), S. 394–401.
- Rodier 2002 Rodier, Daniel, 2002: Method and apparatus for monitoring molecular contamination of critical surfaces using coated SAWS. Angemeldet durch Particle Measurement Systems, Inc. am 24.06.2002. Anmeldenr: 10/178,699. Veröffentlichungsnr: US 6,945,090 B2.

- Rothweiler et al. 1991 Rothweiler, Heinz; Wäger, Patrick A.; Schlatter, Christian, 1991: Comparison of Tenax Ta and Carbotrap for sampling and analysis of volatile organic compounds in air. *Atmospheric Environment. Part B. Urban Atmosphere* 25 (2), S. 231–235. DOI 10.1016/0957-1272(91)90058-M
- Saarela et al. 2002 Saarela, Kristina; Tirkkonen, Tiina; Björkroth, Marko; Kukkonen, Esko; Seppänen, Olli; Tuomainen, Marianna (2002): *Emission Classification of Building Materials: Protocol for Chemical and Sensory Testing of Building Materials*. Helsinki: The Building Information Foundation RTS. Online verfügbar unter http://www.rakennustieto.fi/material/attachments/newfolder/5opVeipbi/Testing_protocol_version_15122004.pdf, zuletzt geprüft am 23.07.2013.
- Salthammer et al. 2003 Salthammer, T.; Fuhrmann, F.; Uhde, E., 2003: Flame retardants in the indoor environment - Part II: release of VOCs (triethylphosphate and halogenated degradation products) from polyurethane. *Indoor Air* 13 (1), S. 49–52. DOI 10.1034/j.1600-0668.2003.01150.x
- Saga 1996 Saga, Koichiro, 1996: Identification and Removal of Trace Organic Contamination on Silicon Wafers Stored in Plastic Boxes. *J. Electrochem. Soc.* 143 (10), S. 3279-3284. DOI 10.1149/1.1837198
- Sartori 2000 Sartori, Ernani, 2000: A critical review on equations employed for the calculation of the evaporation rate from free water surfaces. *Solar Energy* 68 (1), S. 77–89. DOI 10.1016/S0038-092X(99)00054-7
- Scandurra et al. 2001 Scandurra, Antonino; Zafarana, Roberto; Tenya, Yuichi; Pignataro, Salvatore, 2001: Study of adhesion failure due to molding compound additives at chip surface in electronic devices. *Journal of Adhesion Science and Technology* 15 (9), S. 1039–1053. DOI 10.1163/156856101317035477
- Schottler 2007 Schottler, Martin, 2007: Ausgasungsuntersuchungen für Reinräume der Halbleiterindustrie. In: *Kick-off-Meeting Cleanroom Suitable Materials (CSM) Phase 3*, 18.01.2007, Stuttgart.
- Schleibinger et al. 2001 Schleibinger, H.; Hott, U.; Marchl, D.; Braun, P.; Plieninger, P.; Rüdén, H., 2001: VOC-Konzentrationen in Innenräumen des Großraums Berlin im Zeitraum von 1988-99. *Gefahrstoffe Reinhaltung der Luft* 61 (1-2), S. 26–38.
- Schneider et al. 2001 Schneider, Peter; Gebefügi, I.; Richter, K.; Wölke, G.; Schnelle, J.; Wichmann, H. -Erich; Heinrich, J., 2001: Indoor and outdoor BTX levels in German cities. *Science of The Total Environment* 267 (1–3), S. 41–51. DOI 10.1016/S0048-9697(00)00766-X
- Schripp et al. 2007 Schripp, T.; Nachtwey, B.; Toelke, J.; Salthammer, T.; Uhde, E.; Wensing, M.; Bahadir, M., 2007: A microscale device for measuring emissions from materials for indoor use. *Analytical and bioanalytical chemistry* 387 (5), S. 1907–1919. DOI 10.1007/s00216-006-1057-2

- Schulz und Simpson 1998 Schulz, K. J.; Simpson, W. R., 1998: Frequency-matched cavity ring-down spectroscopy. *Chemical Physics Letters* 297 (5–6), S. 523–529. DOI 10.1016/S0009-2614(98)01173-7
- Schürmann et al. 2007 Schürmann, Gregor; Schäfer, Klaus; Jahn, Carsten; Hoffmann, Herbert; Bauerfeind, Martina; Fleuti, Emanuel; Rappenglück, Bernhard, 2007: The impact of NO_x, CO and VOC emissions on the air quality of Zurich airport. *Atmospheric Environment* 41 (1), S. 103–118. DOI 10.1016/j.atmosenv.2006.07.030
- Scientific Instrument Services 2012 Scientific Instrument Services (SIS) Inc., 2012: *Tenax TA Breakthrough Volume Data: Tenax TA with Hydrocarbons*. Ringoes, Firmenschrift. Online verfügbar unter <http://www.sisweb.com/index/referenc/tenaxta.htm>, zuletzt geprüft am 15.07.2013.
- Seidel 2007 Seidel, Arza, 2007: *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology*. 5. Aufl. Hoboken (N. J.): Wiley-Interscience. DOI 10.1002/0471238961
- SEMI E108 2007-03 SEMI E108-0307, 2007-03. *Test Method for the Assessment of Outgassing Organic Contamination from Minienvironments Using Gas Chromatography/Mass Spectroscopy*. San Jose: Semiconductor Equipment and Materials International
- Sharp 2010 Sharp, Gordon P., 2010: Demand-Based Control of Lab Air Change Rates. *ASHRAE Journal* 52 (2), S. 30–41.
- Sharp 2013 Sharp, Gordon P., 2013: Demand-based control for lab ventilation. *Clean-room technology* 21 (10), S. 29–33.
- Sheng-Bai 2002 Sheng-Bai Zhu, 2002: Study of airborne molecular contamination in minienvironments. *Advanced Semiconductor Manufacturing 2002 IEEE/SEMI Conference and Workshop*, S. 309–313. DOI 10.1109/ASMC.2002.1001624
- Shiramizu 2010 Shiramizu, Yoshimi, 2010: Monitoring for Molecular Contaminants in Semiconductor Production Lines. *Journal of Japan Air Cleaning Association* 48 (4), S. 53-57.
- Shun-Cheng et al. 2003 Shun-Cheng Lee; Ngai-Hong Kwok; Hai Guo; Wing-Tat Hung, 2003: The effect of wet film thickness on 5VOC6 emissions from a finishing varnish. *Science of The Total Environment* 302 (1–3), S. 75–84. DOI 10.1016/S0048-9697(02)00340-6
- Smith 1960 Smith, J. C.B., 1960: Analysis of organo-silicon compounds, with special reference to silanes and siloxanes. A review. *Analyst* 85 (1012), S. 465–474.

- Sugimoto 1999 Sugimoto, Fumitoshi, 1999: Adsorption Behavior of Organic Contaminants on a Silicon Wafer Surface. In: *J. Electrochem. Soc.* 146 (7), S. 2725. DOI 10.1149/1.1392000
- Sundell et al. 2011 Sundell, J.; Levin, H.; Nazaroff, W. W.; Cain, W. S.; Fisk, W. J.; Grimsrud, D. T. et al., 2011: Ventilation rates and health: multidisciplinary review of the scientific literature. *Indoor Air* 21 (3), S. 191–204. DOI 10.1111/j.1600-0668.2010.00703.x
- Takahashi 2005 Takahashi, Masaharu, 2005: Applications of Silicone Elastomers for Electrical and Electronic Fields. In: Nibert Auner und Johann Weis (Hrsg.): *Organosilicon Chemistry Set: From Molecules to Materials*. 1. Auflage. Weinheim: Wiley-VCH, S. 555–565. DOI 10.1002/9783527620777.ch92b
- Tongbao 2002 Tongbao Cheng; Yi Jiang; Ying Xu; Yinping Zhang, 2002: Mathematical model for simulation of VOC emissions and concentrations in buildings. *Atmospheric Environment* 36 (32), S. 5025–5030. DOI 10.1016/S1352-2310(02)00572-1
- Umweltbundesamt 2007 Umweltbundesamt, 2007: *Phthalate - Die nützlichen Weichmacher mit den unerwünschten Eigenschaften*. Dessau-Roßlau, Umweltbundesamt. Online verfügbar unter www.umweltdaten.de/publikationen/fpdf-l/3540.pdf, zuletzt geprüft am 21.05.2013.
- VDA 276 2005-12 VDA 276, 2005-12. *Bestimmung organischer Emissionen aus Bauteilen für den Kfz-Innenraum mit einer 1m³-Prüfkammer*
- VDA 278 2011-10 VDA 278, 2011-10. *Thermodesorptionsanalyse organischer Emissionen zur Charakterisierung nichtmetallischer KFZ-Werkstoffe*
- VDI 2083 Blatt 17 2013-06 VDI 2083 Blatt 17, 2013-06: *Reinraumtechnik - Reinheitstauglichkeit von Werkstoffen*
- Ward et al. 2005 Ward, Tony J.; Hamilton, Raymond F.; Smith, Garon C., 2005: The Missoula Valley Semivolatile and Volatile Organic Compound Study: Seasonal Average Concentrations. *Journal of the Air & Waste Management Association* 55 (7), S. 1007–1013. DOI 10.1080/10473289.2005.10464698
- Wen-Bin 2002 Wen-Bin, Yan, 2002: Parts-Per-Trillion moisture Measurement Using Cavity Ring-Down Spectroscopy. *gases and TECHNOLOGY* July/August 2002, S. 21–24.
- Wensing et al. 2005 Wensing, M.; Uhde, E.; Salthammer, T., 2005: Plastics additives in the indoor environment—flame retardants and plasticizers. *Science of The Total Environment* 339 (1–3), S. 19–40. DOI 10.1016/j.scitotenv.2004.10.028

- Wensing et al. 2009 Wensing, Michael; Ligarski, A.; Schulz, N.; Schwarz, A.; Siwinski, N. (2009): *Grundlagenarbeiten zur Überarbeitung des Umweltzeichens Blauer Engel: „Schadstoffarme Lacke“*. Texte 30/2009. Dessau-Roßlau: Umweltbundesamt. Online verfügbar unter <http://opus.kobv.de/zlb/volltexte/2009/8205/pdf/3860.pdf>, zuletzt geprüft am 24.07.2013.
- Wensing et al. 2013 Wensing, M.; Bliemetsrieder, B.; Ligarski, A., 2013: Investigation into emissions from internal doors relevant to indoor air in order to assess the behavior of building products with respect to hygiene, health and environmental protection. *Gefahrstoffe Reinhaltung der Luft* 73 (3), S. 87–93. DOI 10.1016/j.scitotenv.2004.10.028
- Westkämper et al. 2007 Westkämper, Engelbert; Smolinski, Dirk; Kreck, Guido; Gommel, Udo, 2007: Werkstoffe für den Einsatz in reinen Bereichen. *wt Werkstattstechnik online* 97 (3), S. 130–135.
- Whyte 2001 Whyte, William, 2010: *Cleanroom technology. Fundamentals of design, testing and operation*. 2. Aufl. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons. ISBN 978-0-470-74806-0
- WHO 2000 WHO, 2000: Flame Retardants: Tris (2- butoxyethyl) phosphate, Tris (2-ethylhexyl) phosphate and Tetrakis (hydroxymethyl) phosphonium salts. *Environmental Health Criteria* 218. Genf: World Health Organization. ISBN 92-4-157218-3. Online verfügbar unter http://whqlibdoc.who.int/ehc/WHO_EHC_218.pdf, zuletzt geprüft am 07.07.2013.
- Wilke et al. 2004 Wilke, Olaf; Jann, Oliver; Brodner, Doris, 2004: VOC- and SVOC-emissions from adhesives, floor coverings and complete floor structures. *Indoor Air* 14 (s8), S. 98–107. DOI 10.1111/j.1600-0668.2004.00314.x
- Windhövel und Oppl 2005 Windhövel, Udo; Oppl, Reinhard, 2005: Praktische Überprüfung des Konzepts zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten (Verification of the health-related evaluation procedure of building products in practice). *Gefahrstoffe Reinhaltung der Luft* 65 (3), S. 81–89.
- Wolkoff 1998 Wolkoff, Peder, 1998: Impact of air velocity, temperature, humidity, and air on long-term voc emissions from building products. *Atmospheric Environment* 32 (14–15), S. 2659–2668. DOI 10.1016/S1352-2310(97)00402-0
- Won et al. 2001 Won, Doyun; Corsi, Richard L.; Rynes, Mike, 2001: Sorptive Interactions between VOCs and Indoor Materials. *Indoor Air* 11 (4), S. 246–256. DOI 10.1034/j.1600-0668.2001.110406.x
- Woolfenden 2010a Woolfenden, Elizabeth, 2010: Sorbent-based sampling methods for volatile and semi-volatile organic compounds in air. Part 1: Sorbent based air monitoring options. *Journal of Chromatography A* 1217 (16), S. 2674–2684. DOI 10.1016/j.chroma.2009.12.042

- Woolfenden 2010b Woolfenden, Elizabeth, 2010: Sorbent-based sampling methods for volatile and semi-volatile organic compounds in air. Part 2. Sorbent selection and other aspects of optimizing air monitoring methods. In: *Journal of Chromatography A* 1217 (16), S. 2685–2694. DOI 10.1016/j.chroma.2010.01.015
- Woolfenden 2012 Woolfenden, Elizabeth, 2012: Thermal Desorption for Gas Chromatography. In: Colin F. Poole (Hrsg.): *Gas chromatography*. Waltham: Elsevier, S. 235–289.
- Woolfenden 2007 Woolfenden, Elizabeth Angela, 2007: Appartus for testing the Emissions, Content or Permeability of Materials. US 2007/0271998 A1
- Woolfenden und Cole 2001 Woolfenden, Elizabeth Angela; Cole, Alun, 2001: Sampling method using a cap with a helical gas passage. EP1111365A2.
- Woolfenden und Davies 2010 Woolfenden, Elizabeth; Davies, Gavin, 2010: Einsatz einer Micro-Chamber zur Untersuchung der Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen (VOC). *LABO* 2010 (3), S. 52–55.
- Yu und Chump 1998 Yu, Chuck Wah Francis; Crump, Derrick, 1998: A review of the emission of VOCs from polymeric materials used in buildings. In: *Building and Environment* 33 (6), S. 357–374. DOI 10.1016/S0360-1323(97)00055-3
- Yu und Chump 2000 Yu, Chuck Wah Francis; Crump, Derrick, 2000: Methods for measuring VOC emission from interior paints. *Surface Coatings International* 83 (11), S. 548-556. DOI 10.1007/BF02692699.
- Yu und Crump 2003 Yu, Chuck Wah Francis.; Crump, Derrick, 2003: Small Chamber Tests for Measurement of VOC Emissions from Flooring Adhesives. *Indoor and Built Environment* 12 (5), S. 299–310. DOI 10.1177/142032603035502
- Yu und Kim 2010 Yu, Chuck Wah Francis; Kim, Jeong Tai, 2010: Building Pathology, Investigation of Sick Buildings -- VOC Emissions. In: *Indoor and Built Environment* 19 (1), S. 30-39. DOI 10.1177/1420326X09358799
- Zhou und Lucas 1999 Zhou, Jiming; Lucas, James P., 1999: Hygrothermal effects of epoxy resin. Part II: variations of glass transition temperature. *Polymer* 40 (20), S. 5513–5522. DOI 10.1016/S0032-3861(98)00791-5
- Zuo et al. 1999 Zuo, Zhili; Wang, Jing; Lin, Chao-Hsin; Pui, David Y. H., 2010: VOC Outgassing from Baked and Unbaked Ventilation Filters. *Aerosol Air Qual. Res* 10, S. 265-271. DOI 10.4209/aaqr.2009.10.0064

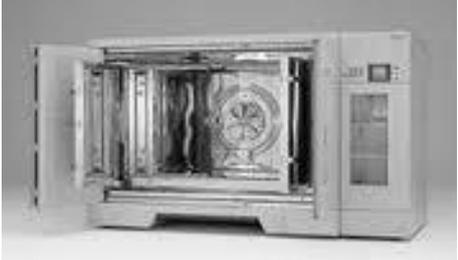
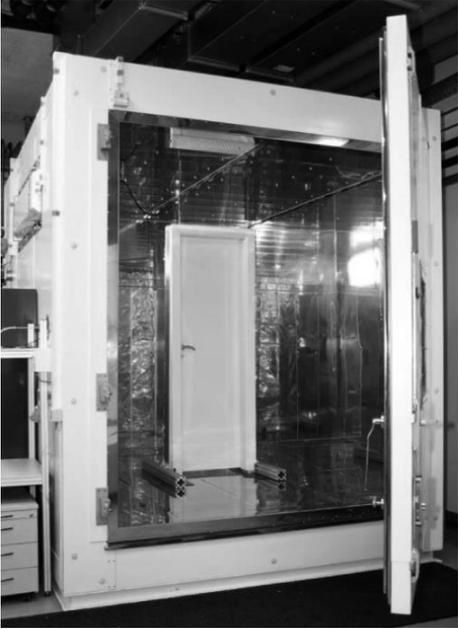
10 Anhang

Folgende Auflistung gibt einen beispielhaften Überblick über verschiedene Emissionskammern, deren Kammervolumen und dem jeweiligen Hersteller:

10.1 Großvolumige Emissionskammern

Als großvolumige Emissionskammern werden unter anderem folgende Systeme mit einem Kammervolumen ab 1 m³ oder mehr bezeichnet:

Hersteller: Produktname	Kammervolumen	Beispielbilder
Vötsch Industrietechnik GmbH: VCE Emissionsprüfkammern VCE 200 bis VCE 8000	VCE 1000: 1,0 m ³ VCE 5000: 5,0 m ³ VCE 8000: 8,0 m ³	

<p>Vötsch Industrietechnik GmbH: VTZ 21</p>	<p>21 m³</p>	
<p>Espec Corp, Osaka, Japan: Diverse Kammern</p>	<p>1 – 24 m³</p>	
<p>Belgisches Gebäudeforschungsinstitut BBRI: FOG Macro Chamber *)</p>	<p>50 m²</p>	
<p>Hersteller unbekannt (Bild aus Wensing et al. 2013)</p>	<p>24 m²</p>	

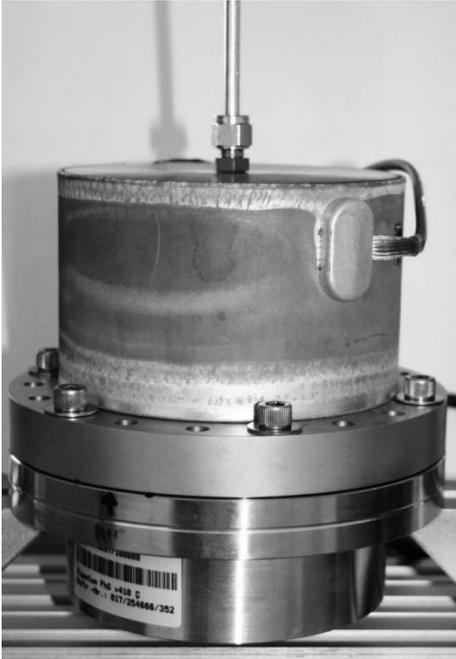
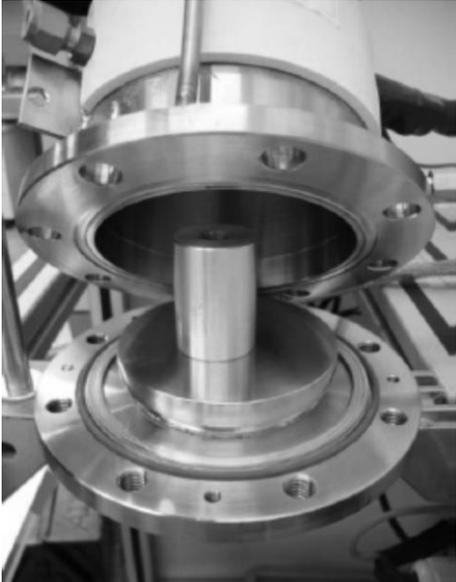
Environmental Testing Corporation VT SHED 4	unbekannt	
*) diese Kammer wurde nur in einer einzigen Publikation gefunden: (Lor et al. 2010)		

Tabelle 10-1 Beispiele für großvolumige Emissionskammern (> 1 m³)

10.2 Kleinvolumige Emissionskammern

Als kleinvolumige Emissionskammern werden unter anderem folgende Systeme mit einem Kammervolumen zwischen 0,2 m³ und 1 m³ bezeichnet:

Hersteller: Produktname	Kammervolumen	Beispielbilder
Vötsch Industrietechnik GmbH: VCE Emissionsprüfkammer VCE 200	0,2 m ³	

<p>SIS - Scientific Instrument Services Inc.: SC 400 *)</p>	<p>1000 cm³</p>	
<p>Axel Semrau GmbH & Co. KG: Sonderanfertigung nach Spezifikationen Fraunhofer IPA **)</p>	<p>1000 cm³</p>	

<p>Bundesanstalt für Material- forschung und -prüfung (BAM): Eigenbau basierend auf Glaseksikkator in Anlehnung an ISO 15234: 2011-02 ***)</p>	<p>23.000 cm³</p>	
<p>Fraunhofer IPA: Eigenbau komplett aus Perfluoralkoxy-Polymer (PFA) und Befeuchtung für 100 % rel. Feuchte im Bereich von 23 bis 90 °C</p>	<p>1000 cm³</p>	

<p>Fraunhofer IPA: Eigenbau ***)</p>	<p>1200 cm³</p>	
<p>*) temperierbar bis 700 °C für Pyrolyse-Applikationen: Kupfer-Dichtung (katalytischer Effekt von Kupfer gilt es zu beachten) **) temperierbar bis 250 °C: Aluminium-Dichtung ***) nicht temperierbar</p>		

Tabelle 10-2 Beispiele für kleinvolumige Emissionskammern ($200 \text{ cm}^3 < V_{\text{Kammer}} < 1 \text{ m}^3$)

10.3 Mikrokammern und Prü fzellen

Als Mikrokammern und Prü fzellen werden unter anderem folgende Systeme mit einem Kammer-
volumen kleiner $0,2 \text{ cm}^3$ bezeichnet:

Hersteller: Produktname	Kammervolumen	Beispielbilder
Markes International Ltd.: μ CTE 120 *)	44 cm^3	
Markes International Ltd.: μ CTE 250 **)	144 cm^3	
Chematec ApS: FLEC	35 cm^3	

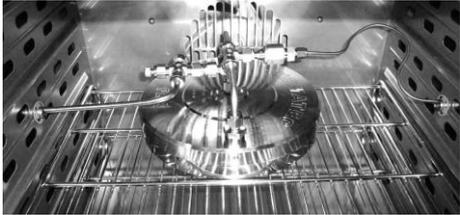
Fraunhofer IPA / Chematec ApS: Temperierbare FLEC (***)	35 cm ³	
Diverse (Markes, PerkinElmer, Supelco,...) (***): Thermodesorptions-Röhrchen	etwa 1,5-2 cm ³ , je nach Abmessungen der Röhrchen	
Fraunhofer IPA: Eigenbau (VOC-Messungen von 100 mm Wafern) (***)	18 cm ³	
M+W Products GmbH: Dynamische Headspace-Analyse mittels GC Headspace-Fläschchen *)	20 cm ³	
<p>*) temperierbar bis 120 °C</p> <p>**) temperierbar bis 250 °C</p> <p>***) durch externe Thermostatisierung ohne Elastomerdichtung und Betrieb mit einer höheren Volumenstrom am Spülgas-Eingang im Vergleich zum Probenahmevolumenstrom (excess air) ist die FLEC temperierbar bis 300 °C.</p> <p>****) temperierbar bis 300 °C</p>		

Tabelle 10-3 Beispiele für Mikrokammern und Prüfzellen

Aus vielen im Reinraumbau verwendeten Materialien treten gasförmige Verbindungen in die umgebende Atmosphäre aus. Dieses so genannte Ausgasen führt zur Kontamination der Produktionsumgebung mit luftgetragenen chemischen Verunreinigungen (ACC). Einige flüchtige organische Verbindungen (VOC) wie beispielsweise Amine, Organophosphate, Phthalate und Siloxane können dabei immense irreversible Produkt- und Prozessschäden verursachen.

In den meisten reinen Fertigungen müssen demnach ausgasungsarme Materialien verwendet werden, welche zusätzlich keine der genannten kritischen Verbindungen in deren Ausgasungsspektrum enthalten.

In der vorliegenden Arbeit wird für eine gezielte Materialauswahl das Ausgasungsverhalten aller relevanten Materialien bestimmt und klassifiziert. Mit einem experimentell verifizierten Simulationsmodell werden drei neue Produktionsumgebungen hinsichtlich geringer VOC-Belastung geplant und erbaut. Abnahmemessungen demonstrieren letztendlich den Erfolg einer zielgerichteten Materialauswahl hinsichtlich einer optimierten organisch-chemischen Luftqualität.

ISBN 978-3-8396-1000-8



FRAUNHOFER VERLAG