

Excimerstrahler - Prinzip und Anwendung

Erich Arnold
 Heraeus Noblelight GmbH, Bereich Entwicklung
 63450 Hanau
 Heraeusstrasse 12-14

Einleitung

Alle heute kommerziell erhältlichen Excimerstrahler basieren auf dem Prinzip der dielektrisch behinderten Entladung, die ursprünglich ausschließlich zur Produktion von Ozon eingesetzt wurde (Siemens 1857). Ende der 80er Jahre des letzten Jahrhunderts wurde dieses Prinzip zeitgleich von Firmen in Europa und Japan zur Entwicklung von leistungsfähigen Excimerlampen herangezogen, die nahezu monochromatische, inkohärente UV-Strahlung den Anwendungen zur Verfügung stellen. Heute ist es diesem Strahlertyp gelungen, neben den Nischenanwendungen auch in Massenmärkte, insbesondere der Halbleiterindustrie, vorzudringen. Excimerstrahler stellen nicht zuletzt eine umweltfreundliche Alternative zu gängigen quecksilberhaltigen Lampen dar. Nachfolgend soll neben dem Prinzip auch dessen Anwendung an Beispielen dargestellt werden.

Prinzip der dielektrisch behinderten Entladung (DBE)

Der Aufbau einer dielektrisch behinderten Entladung, auch stille Entladung genannt, besteht aus einer oder mehreren nichtleitenden Schichten im Weg des Entladungsstroms von der Metallelektrode zum Entladungsraum (Abb.1). Die kapazitive Anregung des Gases erfordert Wechselspannung an den Elektroden, die meist im Frequenzbereich zwischen 50 Hz und 500 kHz liegt, wemgleich man auch Beispiele für die Anregung mit Mikrowellenstrahlung findet. Wählt man die Spannung hoch genug, so kommt es in fast allen Gasen zur Ausbildung unabhängiger Mikroentladungen, deren Lebensdauer nur 1- 10 ns beträgt (Stromdichten 100-1000 A/cm²). Durch den Aufbau von Oberflächenladungen auf dem Dielektrikum bildet sich lokal ein elektrisches Gegenfeld im Gasraum, welches das extern erzeugte Feld teilweise kompensiert und zum Erlöschen des Filaments führt. Sofern der Leistungseintrag in den Gasraum nur hoch genug ist, kommt es zu einer gleichmäßigen Verteilung vieler einzelner Mikroentladungen im Entladungsraum über die Fläche des Dielektrikums unter den Elektroden.

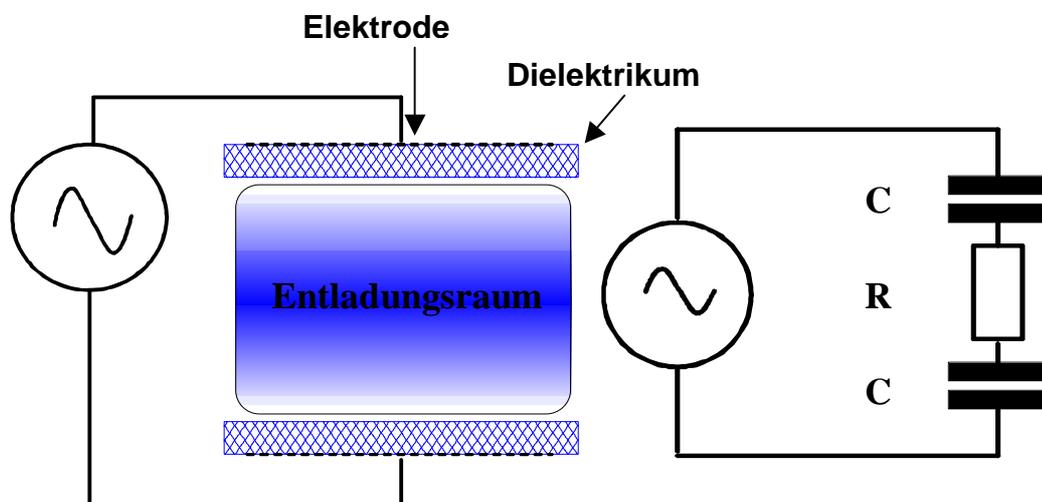


Abb. 1: Prinzipieller Aufbau und Ersatzschaltbild einer doppelten DBE bei gezündetem Plasma

Als Dielektrika kommen Glas, Keramiken und insbesondere Quarzgläser mit ihren hervorragenden Transmissionseigenschaften im UV zum Einsatz.

Man hat es bei diesem Entladungstyp, ähnlich wie bei Niederdruckentladungen, mit einem Nichtgleichgewichtsplasma zu tun, dessen Schwerteilchentemperatur in der Nähe der Raumtemperatur liegt, während die Elektronenenergien 1-10 eV betragen, entsprechend einer Temperatur von >10000 K. Dies ermöglicht erst die Erzeugung von „exotischen“ Anregungszuständen und im Zerfall derselben die damit verbundene Strahlungserzeugung. Bei geeigneter Wahl des Gases bzw. Gasgemisches lassen sich eine Reihe unterschiedlicher Wellenlängen erzeugen. Eine Auswahl der effizientesten Systeme ist in Tabelle 1 zusammengestellt.

| System | Excimer | Emissionswellenlänge [nm] | Anwendungen |
|-----------------|-------------------|---------------------------|-------------------------------------------|
| Edelgas - Fluor | XeF* | 353 | Druckindustrie |
| | KrF* | 248 | Entkeimung |
| | ArF* | 193 | Entgiftung Abwasserreinigung |
| Edelgas - Chlor | XeCl* | 308 | Druckindustrie Dermatologie |
| | KrCl* | 222 | Entkeimung |
| Edelgas - Brom | XeBr* | 282 | Entkeimung |
| Edelgas | Xe ₂ * | 172 | Oberflächenmodifikation und -reinigung |

Tabelle 1: Hocheffiziente Excimersysteme und ihre Anwendungsgebiete

Die Fülldrücke in Excimerstrahlern der erwähnten Art liegen zwischen 100 mbar und ~1 bar, wobei der typische Partialdruck des Halogens bei einigen Prozent des Gesamtdrucks liegt (hierin unterscheiden sich Excimerlampen von Excimerlaserröhren, deren Fülldrücke bei einigen Atmosphären liegen). Typische Systemeffizienzen für halogenhaltige Systeme liegen zwischen 5-15 %, bzw. für reine Edelgasexcimere zwischen 10-40 %, je nach Anregungsart (gepulste oder sinusförmige Anregung) und Leistungseintrag.

Eine weit verbreitete Ausführungsform ist in Abb.2 dargestellt. Der Entladungsraum wird dabei von zwei miteinander verschmolzenen coaxialen Quarzglasrohren begrenzt. Über zwei Elektroden, die auf den, dem Entladungsraum abgewandten Seiten des Dielektrikums angebracht sind, wird die Hochfrequenzspannung (einige kV) zur Plasmaerzeugung zugeführt. Da nur zwischen 5 und 40 % der elektrischen Leistung in Nutzstrahlung konver

tiert wird, muss der Rest in Form von Wärme abgeführt werden. Dies geschieht über Luftkühlung im geringen Leistungsbereich oder durch eine direkte Kühlung der Quarzoberflächen mittels deionisiertem Wasser. Letzteres trägt durch seine hohe Dielektrizitätskonstante von $\epsilon \sim 80$ bei 20°C zur besseren Einkopplung der Energie in den Entladungsraum bei. Im Falle der Wasserkühlung wird das Gesamtsystem von einem Hüllrohr aus Quarzglas umschlossen.

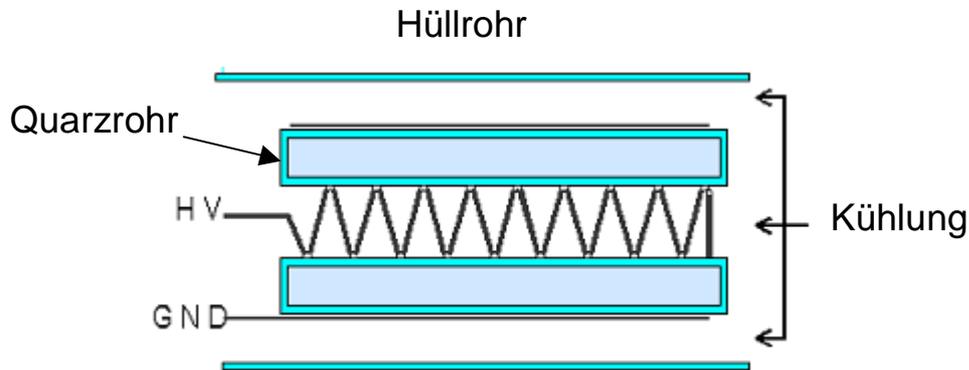


Abb. 2: Praktische Ausführungsform einer DBE

In Abb. 3 ist ein Kassettensystem von Heraeus Noblelight zu sehen, das die oben beschriebenen Komponenten integriert und mit einer Gesamtleistung von 1,5 kW arbeitet.



Abb. 3: Kassettensystem von Heraeus Noblelight mit Reflektor und Excimerstrahler

Obwohl die DBE das am meisten verbreitete Prinzip zur Anregung von Excimer bildenden Gasgemische darstellt, lässt sich Excimerstrahlung auch mit Gleichspannung betriebenen Glimmentladungen erzeugen. Hierbei müssen die Elektroden allerdings innerhalb des Gasraumes angebracht werden, was insbesondere bei halogenhaltigen Gemischen zu Lebensdauerbeschränkungen führt. In einer anderen Ausführung schießt man einen Elektronenstrahl durch ein dünnes Fenster in das anzuregende Gasgemisch. Bei Hochleistungssystemen kommt neben mikrowellenangeregten Ausführungen ausschließlich die DBE zum Einsatz.

Prinzip der Excimerbildung

In der Entladung erreichen die erzeugten Elektronen Energien zwischen 1-10 eV. Diese Energien reichen aus, um Edelgasatome der Gasfüllung aus ihrem Grundzustand in metastabile Zustände der Elektronenhülle anzuregen. Im Falle von halogenhaltigen Gasfüllungen wird beim Stoß dieser angeregten Edelgasatome mit einem Halogenmolekül vorzugsweise ein Edelgas-Halogen-Excimer gebildet (sogenannte Harpoonreaktion). Dieses Molekül zerfällt unter Emission einer für das System charakteristischen Strahlung. Abb. 4 gibt den Verlauf der Gesamtreaktion am Beispiel des XeCl-Excimers zur Erzeugung von Strahlung bei 308 nm wieder.

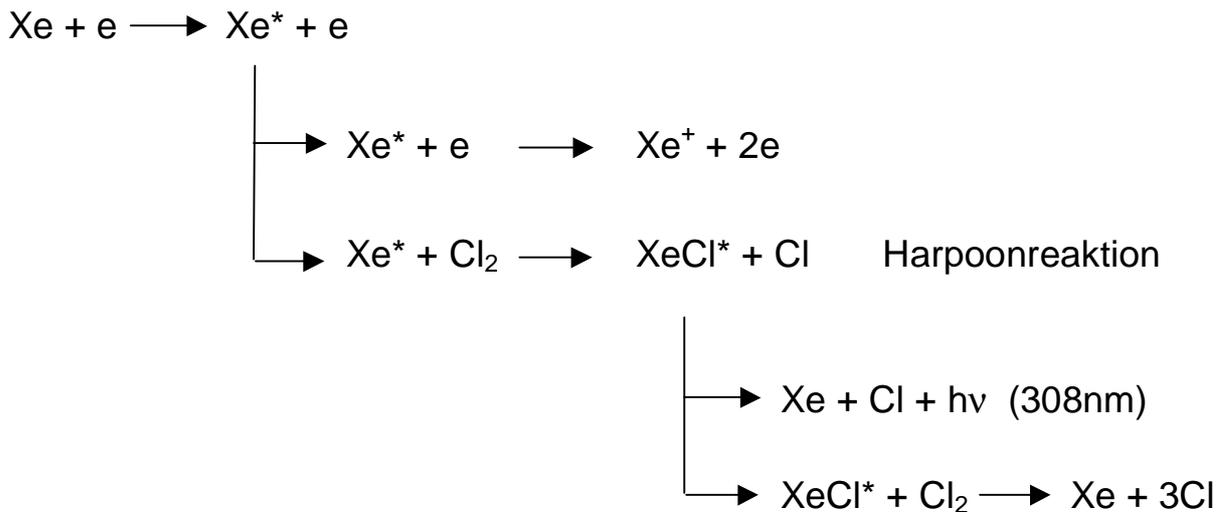


Abb. 4: Schematischer Ablauf der Strahlungserzeugung über Excimerbildung am Beispiel des XeCl*

Die optimale Strahlungserzeugung lässt sich über die Konzentration des Halogens einstellen. Ist diese zu gering, läuft die Harpoonreaktion zur Bildung der Excimere nicht, ist sie zu hoch, wird das gebildete Excimer stärker gequench und zerfällt vorwiegend ohne Strahlungsemission.

Die an der Strahlungserzeugung beteiligten Molekülorbitale sind in Abb. 5 skizziert. Man erkennt, dass es tiefe Potentialminima der angeregten Zustände gibt, die ionische Bindungseigenschaften aufweisen. Die Grundzustände des Moleküls sind anti- oder schwachbindend und zerfallen in $\sim 10^{-12}$ s in ihre atomaren Komponenten. Dadurch, dass der Grundzustand immer unbesetzt ist gibt es keine Reabsorption der im Zerfall emittierten Strahlung und die Photonen können den Plasmabereich ungehindert verlassen. Wie Abb. 5 zu entnehmen ist gibt es zwei Strahlungskomponenten bedingt durch den Zerfall in die beiden Grundzustände des Moleküls. Die schmalbandige (B-X) Emission dominiert hierbei das Emissionsspektrum des Excimerstrahlers (Abb. 6). Die kleinen Emissionslinien oberhalb von 800 nm gehören zu Übergängen im Kryptonatom und sind nur schwach ausgeprägt, ein Indiz für eine optimale Gaszusammensetzung. Heute lassen sich chlorhaltige Excimersysteme realisieren, die mit bis zu 100 W pro Zentimeter Strahlerlänge mit hinreichenden Lebensdauern (>2000 h) arbeiten. Damit erreicht man Bestrahlungsstärken auf dem zu behandelnden Substrat von >300 mW/cm² z.B. um Druckerzeugnisse auf schnelllaufenden Druckmaschinen zu tocknen/härten.

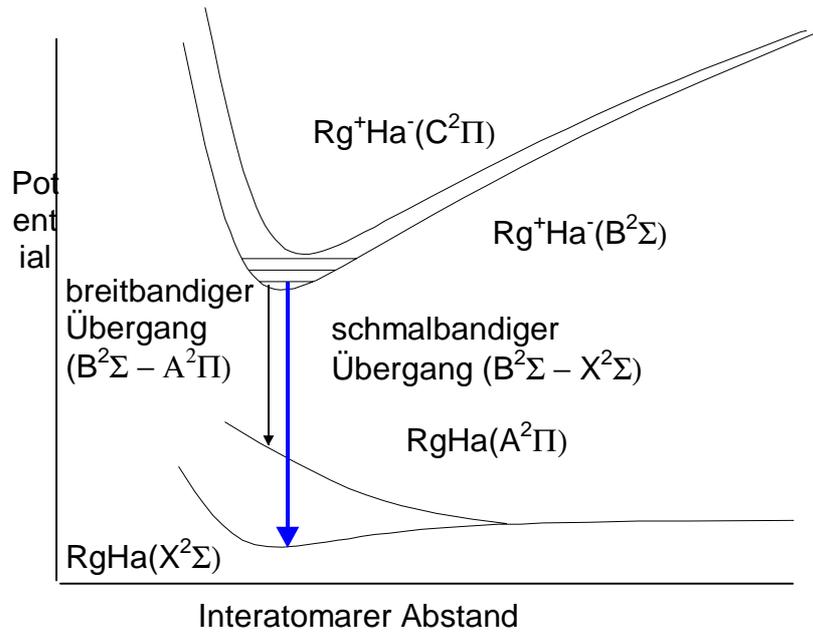


Abb. 5: Molekülorbitale des Excimersystems, die an der Strahlungserzeugung beteiligt sind. Rg = Edelgas, Ha = Halogen

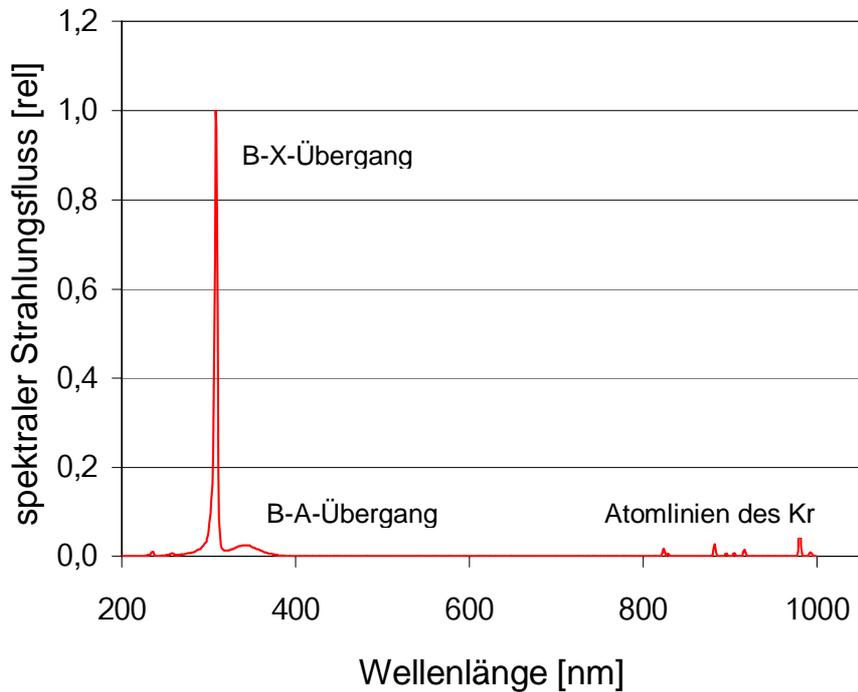


Abb. 6: Spektrum eines KrCl-Excimerstrahlers

Anwendungen der Excimerstrahlung

Einzelne Anwendungen von Excimerstrahlung sind bereits in Tabelle 1 aufgeführt. Während die dort genannten fluorhaltigen Systeme aufgrund der begrenzten Haltbarkeit des Fluors in Quarzglasgefäßen nicht kommerziell verfügbar sind, sind alle anderen Excimer-systeme in der praktischen Anwendung am Markt zu finden.

XeCl-Strahler mit ihrer Emission bei 308 nm kommen vorwiegend im Bereich der Druck-farbenhärtung zum Einsatz als Alternative zu kommerziellen Hg-Mitteldruckstrahlern. Die Strahlung leitet den Polymerisationsprozess über die Anregung eines Photoinitiators ein, der auf die Strahlerwellenlänge abgestimmt sein muss. Excimerstrahler erzeugen „kalte“ Strahlung, das heißt, dass im emittierten Spektrum keine nennenswerten Infrarotanteile enthalten sind. Ganz im Gegensatz zu Hg-Mitteldruckstrahlern, die durch ihre hohen Oberflächentemperaturen (bis 950° C) als Temperaturstrahler wirken und

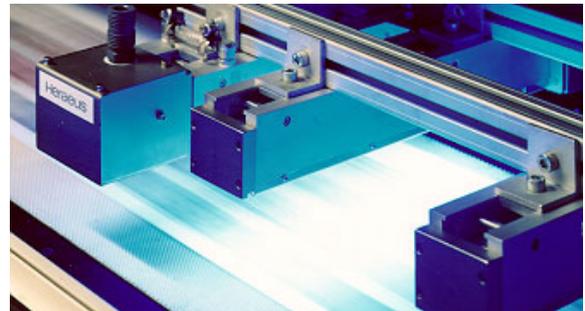


Abb. 7: Excimerkassetten über dem Druckgut

weitere Infrarotanteile über das emittierte Quecksilberspektrum liefern. Für wärmeempfindliche Substrate, wie sie z. B. beim Flexodruck zum Einsatz kommen, ist daher der Excimerstrahler bestens geeignet.

In der Dermatologie werden die 308 nm Photonen zur punktuellen Behandlung von Psoriasis eingesetzt. Zur Zeit kommen in dieser Anwendung vorwiegend XeCl-Excimerlaser zum Einsatz, die sowohl in der Anschaffung als auch im Unterhalt teuer sind. Inkohärente XeCl-Strahlung aus Excimerlampen hat die klinische Testphase bereits erfolgreich bestanden und wird z.z. am Markt eingeführt.

KrCl-Strahler (222 nm) eignen sich zur Desinfektion von Packstoffen und Raumluft, da ihr abgestrahltes Spektrum zur Deaktivierung pathogener Keime geeignet ist (siehe Abb. 8).

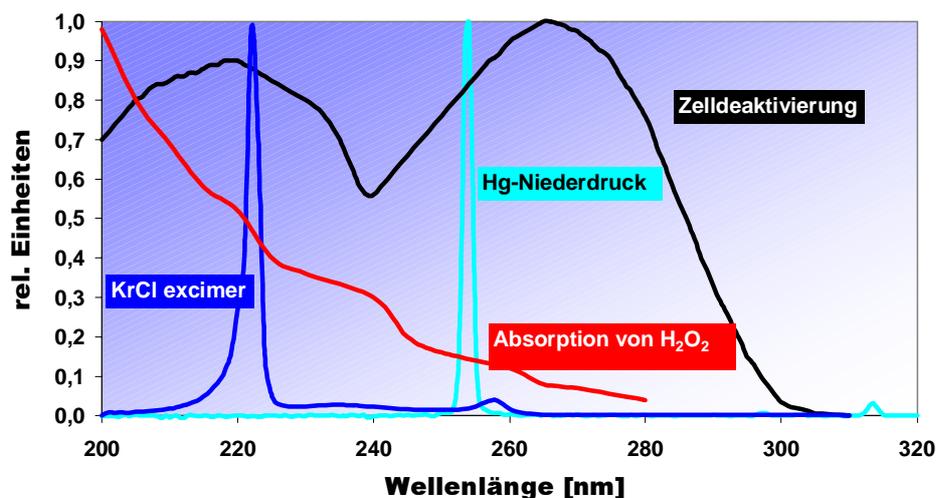
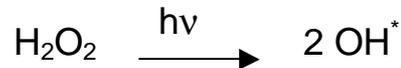


Abb. 8: Zelldeaktivierungsfunktion und Emission von Hg-Niederdruck- und KrCl-Excimerstrahlern, sowie spektrale Absorption von Wasserstoffperoxid.

Hierbei setzt die Wirkung der UVC-Photonen direkt an der DNS oder RNA des Mikroorganismus an, was zur direkten Abtötung oder zur Replikationsunfähigkeit führt. Man erreicht damit eine typische Keimreduktion um 3 log-Stufen.

Will man aseptische Bedingungen erreichen, kommen photochemische Verfahren zum Einsatz wobei das UVC-Photon Wasserstoffperoxid aktiviert und die dabei erzeugten OH-Radikale sterilisierend wirken.



Für die Entkeimung von Trinkwasser ist die Strahlung einer KrCl-Excimerlampe ungeeignet, da die Eindringtiefe für UV-Strahlung in Wasser unterhalb von 240 nm schnell abnimmt. Für diese Anwendung bietet sich der XeBr-Excimerstrahler (282 nm) an. Er hat gegenüber den konventionellen Hg-Niederdruckstrahlern den Vorteil, schneller Schaltbarkeit, was die Systemeffizienz bei Anlagen, die nur sporadisch Wasser zur Verfügung stellen müssen, wie im Haushaltsbereich, deutlich verbessert. Alle Excimerstrahler sind quecksilberfrei und erhöhen damit die Systemsicherheit der Anlagen.

In der Hauptanwendung für Excimerstrahler kommen rein mit Xenon gefüllte Lampen zum Einsatz. Füllt man einen Excimerstrahler mit reinem Xenongas, so erhält man im Zerfall der sich bildenden Xe_2^* Excimere Strahlung bei 172 nm ($\Delta\lambda \sim 15$ nm) entsprechend einer Energie von 7,2 eV. Die Strahlung ist so energiereich, dass sie in der Lage ist viele Bindungen anorganischer und organischer Substanzen aufzubrechen (Abb. 9). Aufgrund dieser Fähigkeit kommen Xe-Excimerstrahler zur Oberflächenreinigung in der Halbleiterindustrie zum Einsatz. Ihre Strahlung beseitigt organische Kontaminationen auf der Waferoberfläche oder der Photomaske (Abb. 10). Dies ist nach fast jedem Prozessschritt erforderlich und macht den Xe-Excimerstrahler damit zum Arbeitspferd für Reinigungsaufgaben in der Halbleiterindustrie.

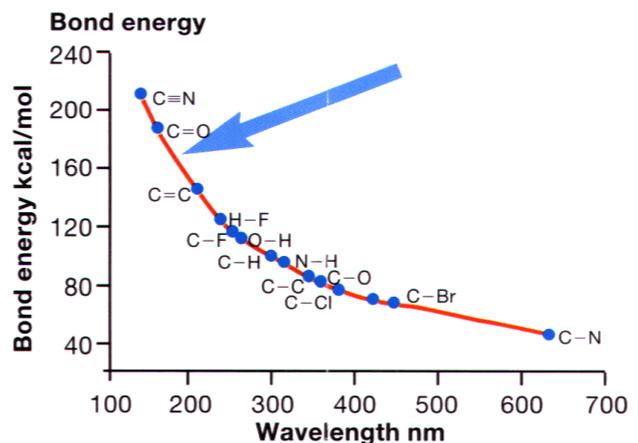


Abb. 9: Bindungsenergie einiger Moleküle, die Lage der Xe_2^* -Strahlung wird durch den Pfeil markiert

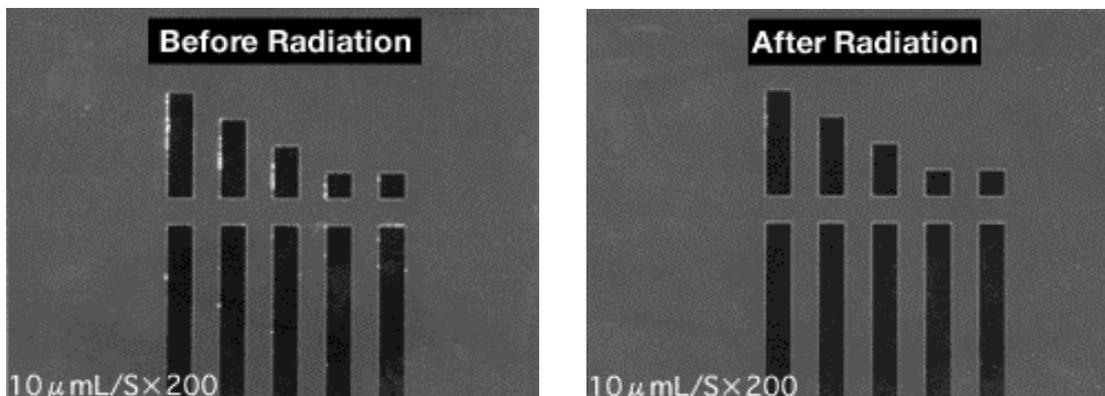


Abb. 10: Organische Kontaminationen (weiß) auf der Oberfläche einer Photomaske vor der Bestrahlung links und nach der Bestrahlung mit 172 nm Photonen (1s mit 10 mW/cm²) rechts.

Ein weiteres Anwendungsgebiet ist die Modifizierung von Oberflächen. So lässt sich durch Bestrahlung mit 172 nm aus einer hydrophoben Oberfläche eine hydrophile erzeugen (Abb. 11). Dies nutzt man vorteilhaft um die Benetzbarkeit von Oberflächen zu erhöhen und damit Herstellungsprozesse zu beschleunigen.

Auch in der Druckindustrie kommen 172 nm Photonen zum Einsatz. Mit ihrer Hilfe kann man den Mattierungsgrad von Folien (z. B. für die Innenauskleidung von PKWs) beeinflussen.

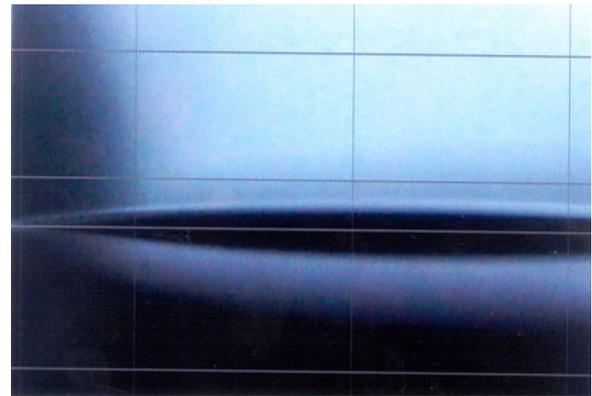
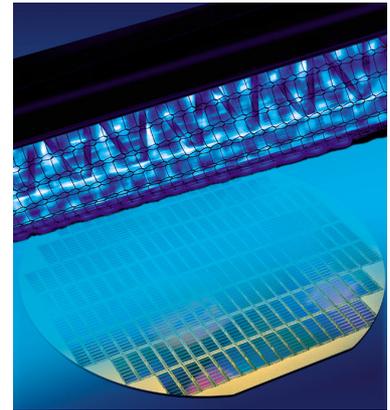


Abb. 11: Erhöhung der Benetzbarkeit einer Keramikoberfläche. Links Wassertropfen auf der Oberfläche mit großem Kontaktwinkel, rechts nach der Aktivierung der Oberfläche mittels 172 nm Photonen (10 s mit 10 mW/cm²)

In der Reihe der Excimerstrahler ist der Xe₂*-Strahler der mit der höchsten Effizienz. Man erreicht heute Wirkungsgrade für die Strahlungserzeugung von bis zu 40 %. Dies macht ihn auch interessant für die Erzeugung von sichtbarem Licht durch die Anregung geeigneter Leuchtstoffe (Planonprinzip). Da die 172 nm Strahlung sehr hochenergetisch ist verliert man Wirkungsgrad bei der Konversion ins Sichtbare, im Verhältnis der Wellenlängen durch die Stokesverschiebung. Hocheffiziente Zweiphotonenleuchtstoffe wären hier wünschenswert, sind aber heute noch nicht realisiert. Eine interessante Alternative für quecksilberfrei Lichtquellen ohne Anlaufverhalten.

Schlussbemerkung

Diese kurze Darstellung sollte einen Eindruck vermitteln, über welche Einsatzmöglichkeiten Excimerstrahler auf der Grundlage einer DBE zur Zeit verfügen. Ihre besonderen Eigenschaften ermöglichen Anwendungen, die durch andere Strahlertypen nicht oder nur unzureichend befriedigt werden können. Auch in zukünftigen UV-Anwendungen werden Excimerlampen eine bedeutende Rolle spielen.

Anschrift des Autors:

Dr. Erich Arnold
Heraeus Noblelight GmbH
Bereich Entwicklung
Heraeusstrasse 12 – 14
D-63450 Hanau
e-mail: erich.arnold@heraeus.com