

Institut für Anorganische Chemie  
der Technischen Universität München

# **Neue Konzepte zur Reinigung von Siliciumoberflächen**

**Alexander Leopold**

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

**Doktors der Naturwissenschaften**

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. H. Schmidbaur

Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. M. Schuster  
2. Univ.-Prof. Dr. A. Türler

Die Dissertation wurde am 25.11.2002 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 21.01.2003 angenommen.

Für meine Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 2000 bis Oktober 2002 unter Leitung von Herrn Prof. Dr. M. Schuster am Lehrstuhl für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität München durchgeführt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. M. Schuster für die interessante Themenstellung, das mir entgegengebrachte Vertrauen und die Möglichkeit zum weitestgehend selbständigen Arbeiten.

## **DANK**

Mein Dank gilt:

meinen derzeitigen und ehemaligen Kollegen aus dem Arbeitskreis, Frau K. Boch, Herrn Dr. F. Geistmann, Frau C. Hahn, Frau L. Lässig, Frau S. Püttmer, Herrn Dr. A. Rether, Herrn S. Ringmann, Herrn S. Schlumberger, Herrn Dr. F. Vilsmeier und Frau S. Weber.

Herrn Prof. Dr. H. Schmidbaur für die Möglichkeit, die instrumentellen Einrichtungen des Lehrstuhls zu nutzen.

Frau H. Froh für ihre immerwährende Unterstützung bei administrativen Problemen.

der Fa. Merck für die Zusammenarbeit in diesem Projekt, die großzügige Unterstützung mit Chemikalien und Geräten, die Möglichkeit zur Fortbildung bei mehreren Kongressen, die Durchführung weitergehender Untersuchungen, die freundliche Aufnahme in das Projektteam sowie die mir gewährte wissenschaftliche Freiheit, insbesondere Herrn Dr. M. Börner für die freundschaftliche Betreuung als Projektleiter und Herrn R. Rhein für die Durchführung der Stabilitätsuntersuchungen, sowie dem Innovationsteam "Reinigen" für die stetige Diskussionsbereitschaft.

allen nicht namentlich erwähnten Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen des Instituts, deren Hilfe zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Größten Dank schulde ich meinen Eltern, die mir durch ihre liebevolle und großzügige Unterstützung diese Ausbildung ermöglicht haben und meiner Freundin für ihren Einsatz und Rückhalt während Studium und Promotion.

## Abkürzungsverzeichnis

$\alpha_G$	Grenzwinkel
$\beta$	adsorptiver Term oder Schwächungsterm
$^{\circ}\text{C}$	Grad Celsius
c	Konzentration
ca.	circa
cm	Zentimeter
CVD	Chemical Vapor Deposition
CZ	Czochralski
$\delta$	dispersiver Term
DI-Wasser	Deionisiertes Wasser
DLTS	Deep-Level Transistent Spectroscopy
$E_B$	Bindungsenergie
$E_{\text{kin}}$	kinetische Energie
ESCA	Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse
eV	Elektronenvolt
FZ	Floating Zone
GFAAS	Graphitofen-Atomabsorptionsspektroskopie
Hz	Hertz
ID-Sägen	Innenlochdiamantsägen
IPA	Isopropanol
$\varphi_{\text{sp}}$	Spektrometerraustrittsarbeit
K	Kelvin
$\lambda$	Wellenlänge
$\mu\text{g}$	Mikrogramm
mg	Milligramm
mL	Milliliter
$\mu\text{m}$	Mikrometer
mm	Millimeter
MWS	Multi Wire Sawing
n	komplexer Brechungsindex
N	Nettointensität
$n_i$	Hauptquantenzahlen

nm	Nanometer
NTA	Nitrilotriessigsäure
PFA	Perfluoralkoxy
pg	Pikogramm
ppb	parts per billion
ppm	parts per million
$\rho$	Dichte
R	Reflektivität
RCA	Radio Corporation of America
$R_y$	Rydbergkonstante
$\sigma$	Abschirmkonstante
S	rel. Sensitivität
s	Standardabweichung
SC-1	Standard Clean 1
SC-2	Standard Clean 2
SIMS	Secondary Ion Mass Spectroscopy
SPV	Surface Photovoltage
TEA	Triethanolamin
TXRF	Total X-Ray Fluorescence
u.a.	unter anderem
UPW	Ultra Pure Water
vgl.	vergleiche
VPD	Vapor Phase Deposition
VPD-AAS	Vapor Phase Decomposition–Atomic Absorption Spectrometry
$\Omega$	Ohm
W	Watt
$\bar{y}$	Mittelwert der Einzelmessungen
$y_i$	i-ter Einzelmesswert
Z	Ordnungszahl
z.B.	zum Beispiel
$Z_p$	Eindringtiefe

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>ALLGEMEINER TEIL</b>	<b>3</b>
2.1	Allgemeines zu Silicium	3
2.2	Herstellung von Siliciumwafern	4
2.3	<b>Überblick und Entwicklung der Waferkontamination und Reinigungstechnologie</b>	<b>12</b>
2.3.1	Herkunft und Arten von Verunreinigungen	12
2.3.2	Effekte von Verunreinigungen auf Halbleiterbauelemente	14
2.3.3	Die RCA-Reinigung	17
2.3.4	Weiterentwicklung der RCA-Reinigung	19
2.3.5	Ergänzende Reinigungsmethoden zur Partikelentfernung	20
2.3.6	Spülen und Trocknen	22
2.3.7	Analytische Methoden	22
2.4	<b>Totalreflexionsröntgenfluoreszenzanalyse</b>	<b>24</b>
2.4.1	Röntgenfluoreszenz	24
2.4.2	Prinzip der Totalreflexion	26
2.4.3	Aufbau und Funktionsweise eines TXRF-Spektrometers	31
<b>3</b>	<b>ENTWICKLUNG EINER MODIFIZIERTEN, EINSTUFIGEN RCA-REINIGUNG</b>	<b>33</b>
3.1	Allgemeines und Zielsetzung	33
3.2	Anforderungen an Komplexbildner für den Einsatz in SC-1-Bädern	34
3.3	Untersuchte Liganden	36
3.4	Untersuchte Metalle	38
3.5	Allgemeine Vorgehensweise	38
3.6	Maßnahmen zur Vermeidung von Kontaminationen	39

<b>3.7</b>	<b>Versuchsdurchführung</b>	<b>41</b>
<b>3.8</b>	<b>Kontamination durch die Liganden</b>	<b>42</b>
3.8.1	Kontaminationslevel für Fe	43
3.8.2	Kontaminationslevel für Zn	44
3.8.3	Kontaminationslevel für Ca	45
3.8.4	Kontaminationslevel für Al	46
3.8.5	Zusammenfassung	47
<b>3.9</b>	<b>Untersuchungen mit Eisen</b>	<b>48</b>
3.9.1	Oberflächenbelegung mit Eisen	48
3.9.2	Oberflächenbelegung mit Eisen bei Zugabe von Ligand	49
3.9.3	Detaillierte Untersuchung der Liganden 2, 4 und 9	50
3.9.3.1	Oberflächenbelegung bei 50 µg/l Eisen im SC-1-Bad	50
3.9.3.2	Oberflächenbelegung bei 5 µg/l Eisen im SC-1-Bad	54
3.9.3.3	Untersuchung der Reinigungswirkung der Liganden 2, 4 und 9	56
3.9.4	Oberflächenbelegung bei verschiedenen Eisenkonzentrationen im SC-1-Bad und Zugabe von Ligand 4	61
3.9.5	Zusammenfassung	62
<b>3.10</b>	<b>Untersuchungen mit Zink</b>	<b>63</b>
3.10.1	Oberflächenbelegung mit Zink	63
3.10.2	Oberflächenbelegung mit Zink bei Zugabe von Ligand	64
3.10.3	Detaillierte Untersuchung der Liganden 3 und 4	66
3.10.3.1	Oberflächenbelegung mit Zink bei Zugabe von Ligand 4	66
3.10.3.2	Oberflächenbelegung mit Zink bei Zugabe von Ligand 3	68
3.10.4	Untersuchung der Reinigungswirkung von Ligand 3	69
3.10.5	Zusammenfassung	70
<b>3.11</b>	<b>Untersuchungen mit Calcium</b>	<b>71</b>
3.11.1	Oberflächenbelegung mit Calcium	71
3.11.2	Oberflächenbelegung mit Calcium bei Zugabe von Ligand 3 bzw. Ligand 4	72
<b>3.12</b>	<b>Untersuchungen mit Nickel</b>	<b>74</b>
3.12.1	Oberflächenbelegung mit Nickel	74
3.12.2	Oberflächenbelegung mit Nickel bei Zugabe von Ligand 3	75

<b>3.13</b>	<b>Untersuchungen mit Aluminium</b>	<b>76</b>
3.13.1	Oberflächenbelegung mit Aluminium	76
3.13.2	Oberflächenbelegung mit Aluminium bei Zugabe von Ligand	78
3.13.3	Zusammenfassung	81
<b>3.14</b>	<b>Mehrelementuntersuchungen</b>	<b>82</b>
3.14.1	Oberflächenbelegung mit Ca, Fe, Ni und Zn	83
3.14.2	Oberflächenbelegung mit Ca, Fe, Ni und Zn bei Zugabe von Ligand	84
3.14.3	Untersuchung der Reinigungswirkung	85
3.14.4	Zusammenfassung	87
<b>3.15</b>	<b>Vergleich der Oberflächenbelegung bei anschließender Reinigung mit SC-2 oder verdünnter HCl</b>	<b>88</b>
<b>3.16</b>	<b>Untersuchung der Effektivität von Ligand 3 bei veränderten Reinigungsbedingungen</b>	<b>90</b>
3.16.1	Oberflächenbelegung mit Ca, Fe, Ni und Zn bei Variation der SC-1-Parameter	90
3.16.2	Einfluss der SC-1-Zusammensetzungen auf die Oberflächenbelegung mit Ca, Fe, Ni und Zn bei unterschiedlichen Ligandmengen	92
3.16.2.1	Standard-SC-1-Bad	93
3.16.2.2	Verdünntes SC-1-Bad	94
3.16.2.3	Stark verdünntes SC-1-Bad	95
3.16.3	Oberflächenbelegung mit Ca, Fe, Ni und Zn bei Reduzierung der Badtemperatur auf 50 °C	96
3.16.3.1	Standard-SC-1-Bad	96
3.16.3.2	Verdünntes SC-1-Bad	97
3.16.3.3	Stark verdünntes SC-1-Bad	98
3.16.4	Zusammenfassung	99
<b>3.17</b>	<b>Bestimmung der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Stabilität im SC-1-Bad</b>	<b>100</b>
3.17.1	Einfluss von Ligand 4 auf die H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Stabilität im SC-1-Bad	101
3.17.1.1	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Stabilität im Standard-SC-1-Bad	101
3.17.1.2	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Stabilität im verdünnten SC-1-Bad	102
3.17.2	Einfluss von Ligand 3 auf die H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Stabilität im SC-1-Bad	104
3.17.2.1	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Stabilität im Standard-SC-1-Bad	104
3.17.2.2	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Stabilität im verdünnten SC-1-Bad	107

3.17.2.3	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Stabilität im stark verdünnten SC-1-Bad	109
3.17.3	Zusammenfassung	110
<b>3.18</b>	<b>Bestimmung von organischen Rückständen auf der Siliciumoberfläche</b>	<b>111</b>
3.18.1	Allgemeines zu ESCA	111
3.18.2	Untersuchung der behandelten Waferoberflächen	113
<b>4</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>114</b>
<b>5</b>	<b>ANHANG</b>	<b>119</b>
<b>5.1</b>	<b>Bewertung analytischer Ergebnisse</b>	<b>119</b>
<b>5.2</b>	<b>Allgemeine Arbeitsvorschriften</b>	<b>120</b>
<b>5.3</b>	<b>Versuchsdurchführungen</b>	<b>122</b>
5.3.1	Bestimmung der Oberflächenbelegung mit Ca, Fe, Ni und Zn	122
5.3.2	Bestimmung der Oberflächenbelegung mit Al	123
<b>5.4</b>	<b>Verwendete Chemikalien</b>	<b>124</b>
<b>5.5</b>	<b>Eingesetzte Geräte</b>	<b>125</b>
<b>6</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b>	<b>126</b>

# 1 Einleitung und Aufgabenstellung

Mit dem Beginn zielgerichteter Siliciumforschung vor ca. 50 Jahren wurde der Grundstein für die rasante technologische Entwicklung der heutigen Mikroelektronik gelegt. Durch den oft beklagten Preisverfall bei Halbleiterbauelementen hat die Mikroelektronik heute in praktisch alle Bereiche unseres Lebens Einzug erhalten. Die Mikroelektronik bestimmt mittlerweile das industrielle Leben vieler Nationen und ist zur Kerntechnologie für den Erfolg von Industrienationen geworden. Fast alle technologischen Neuerungen müssen mikroelektronisch umgesetzt werden.

Ausgangsmaterial für alle mikroelektronischen Bauelemente sind Siliciumwafer. Die Halbleiterindustrie vollzieht gerade den Wechsel von den bisher hergestellten 200 mm-Wafern zur Fertigung von 300 mm-Wafern. Aktuell vollzieht sich auch ein Wechsel bei den Speicherbauelementgenerationen von 256 Mbit auf 1 Gbit. Die Speicherung und Verarbeitung von Informationen in einem Chip geschieht in winzigen elektrischen Strukturen, wobei das Maß für die kleinsten Strukturen die Linienbreite darstellt. Bei 256 Mbit liegt die Linienbreite bei  $0,18 \mu\text{m}$ , während bei 1 Gbit-Speicherelementen Linienbreiten von  $0,13 \mu\text{m}$  erzielt werden müssen. Damit verbunden ist auch eine enorme Steigerung der Anforderungen an die Siliciumwafer in Bezug auf Dotierung, strukturelle Homogenität, chemische Oberflächenstruktur und Reinheit. Bereits geringste Metallverunreinigungen auf der Siliciumoberfläche führen zur Herabsetzung der Zuverlässigkeit der Bauelemente und verschlechtern somit die Produktausbeuten. Waren 1991 für die Herstellung von 16 Mbit Speicherbausteinen noch Metallkontaminationen von  $10^{10}$  Atome/cm<sup>2</sup> erlaubt, werden bei der 1 Gbit-Herstellung Oberflächenbelegungen mit Fremdatomen von maximal  $10^8$  Atome/cm<sup>2</sup> angestrebt<sup>1</sup>. Diese Vorgabe kann nur durch eine noch effizientere Reinigung der Siliciumoberflächen erreicht werden.

Bisher wurden deshalb immer reinere Chemikalien eingesetzt, um die Kontamination der Wafer zu reduzieren. Dieser Weg kann aber nicht beliebig fortgesetzt werden, da der Reinheit der eingesetzten Chemikalien Grenzen gesetzt sind. Die Herstellung hochreiner Chemikalien ist sehr aufwendig und vor allem kostspielig. Deshalb muss ein anderer Ansatzpunkt gefunden werden, um die geforderten sehr niedrigen

Oberflächenbelegungen zu erreichen. Die eigentliche Reinigung der Siliciumoberflächen bietet dabei das größte Potential für erfolgversprechende Fortschritte. Im Laufe der letzten 30 Jahre wurden viele Versuche unternommen die nasschemische Waferreinigung durch neue Verfahren zu ersetzen. Diese Vorhaben scheiterten jedoch in den meisten Fällen oder führten lediglich zu Spezialanwendungen. Nach wie vor ist die nasschemische Waferreinigung das am weitesten verbreitete Verfahren.

Ziel dieser Arbeit ist deshalb die Neuentwicklung einer effizienteren nasschemischen Reinigung von Siliciumwafern durch den Einsatz geeigneter Komplexbildner. Liganden können durch Komplexierung der Metallionen eine Abscheidung auf Siliciumoberflächen verhindern. Des Weiteren sollen Metallkontaminationen, die sich bereits auf den Siliciumoberflächen befinden, mobilisiert und anschließend in Lösung gehalten werden. Dadurch können nachfolgende Reinigungsschritte entfallen, was neben ökonomischen auch ökologische Vorteile, wie die Reduzierung der benötigten Chemikalien- und Abfallmengen bietet. Alle diese Punkte führen letztlich zu einer Steigerung der Produktivität und Rentabilität bei der Herstellung hochreiner Wafer.

## 2 Allgemeiner Teil

### 2.1 Allgemeines zu Silicium

Nach Sauerstoff (50,5 Gew%) ist Silicium (27,5 Gew%) das zweithäufigste Element der Erdkruste und liegt ausschließlich in Form von Oxiden und Silikaten vor. Elementares Silicium ist grau, metallisch glänzend und kristallisiert im Diamantgitter. Es ist nichtmetallisch, halbleitend und besitzt bei Raumtemperatur in seiner reinsten Form einen Widerstand von  $400 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$ . Sein elektrischer Widerstand nimmt jedoch mit zunehmender Temperatur und steigendem Anteil an elektrisch aktiven Elementen wie z.B. B, Al, Ga, In, Tl, P, As und Sb ab. Durch Dotierung von Silicium mit Bor bei Raumtemperatur kann der elektrische Widerstand um 9 Größenordnungen auf  $0,4 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$  gesenkt werden. Mit Ausnahme von dünnen Folien ist Silicium undurchlässig für sichtbares Licht, dagegen aber hochdurchlässig für Infrarotlicht. Die IR-Durchlässigkeit nimmt dabei mit dem elektrischen Widerstand ab.

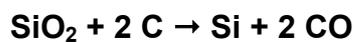
Der größte Teil des produzierten Siliciums wird in der Metallurgie und Chemie (Si-Verbindungen) eingesetzt. Weitaus wichtiger ist jedoch der Einsatz in der modernen Elektronik, da diese sowohl in der Nieder- als auch in der Hochleistungselektronik zu mehr als 95 % auf Silicium basiert. Aufgrund der überaus wichtigen und immer größeren Bedeutung der Elektronik, ist Silicium eines der technisch wichtigsten Elemente. Ausgangsprodukt für alle elektronischen Bauteile sind Siliciumscheiben, so genannte Wafer, die aus Siliciumeinkristallen gewonnen werden. Die Vorgehensweise bei der Herstellung von Wafern wird im Folgenden beschrieben.

## 2.2 Herstellung von Siliciumwafern

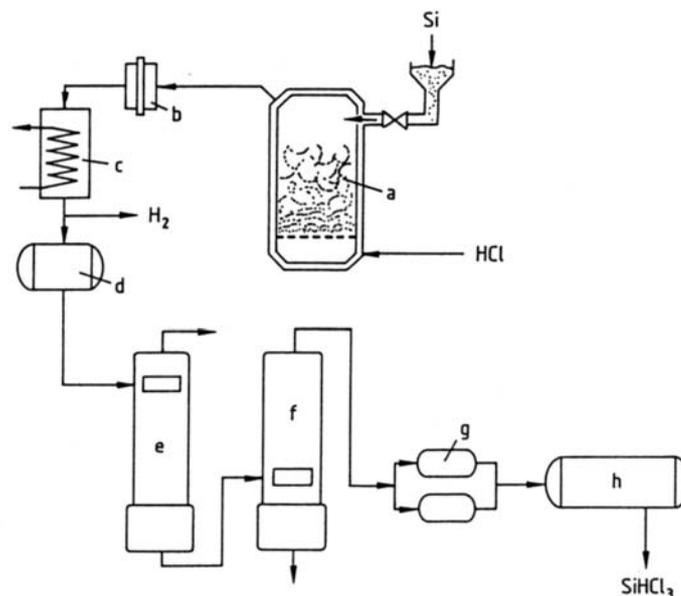
Siliciumoxid dient als Ausgangsstoff zur Herstellung von Wafern. Bis zum fertigen Wafer müssen eine Reihe von Prozessen durchlaufen werden <sup>2</sup>.

Im ersten Schritt wird Rohsilicium durch elektrothermische Reaktion aus Quarz und Koks bei 2100 K gewonnen (Gleichung 1).

**Gleichung 1** Gewinnung von Rohsilicium

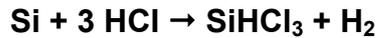


Das Rohsilicium enthält etwa ein Prozent Verunreinigungen, die durch Überführung von Silicium in flüchtiges Trichlorsilan ( $\text{SiHCl}_3$ ) entfernt werden. Zermahlenes Rohsilicium wird dazu in einem Wirbelschichtreaktor bei 650 °C mit reinem Chlorwasserstoff zu Trichlorsilan umgesetzt (vgl. Abbildung 1 und Gleichung 2):



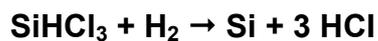
**Abbildung 1** Trichlorsilanherstellung:

- a) Wirbelschichtreaktor; b) Staubfilter; c) Kondensation; d) Vorlagetank;
- e) Abtriebskolonne; f) Auftriebskolonne; g) Tankvorlagen; h) Vorratstank;

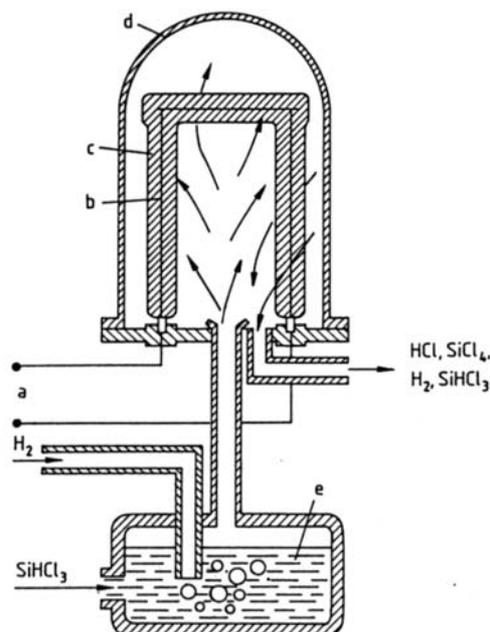
**Gleichung 2** *Herstellung von Trichlorsilan*

Das entstandene verunreinigte Trichlorsilan wird mit einem Filter vom Siliciumstaub abgetrennt und in einem Zwischentank kondensiert und gelagert. Der günstige Siedepunkt von 32 °C erlaubt eine effektive Reinigung durch fraktionierte Destillation. Damit gelingt es Verunreinigungen bis auf unter 1 ppb zu entfernen.

In einem Abscheidungsreaktor wird dann ein Gemisch aus dem gereinigten Trichlorsilan und Wasserstoff in Kontakt mit auf ca. 1400 K erhitzten "Dünnstäben" aus Reinstsilicium gebracht <sup>3</sup> (Gleichung 3).

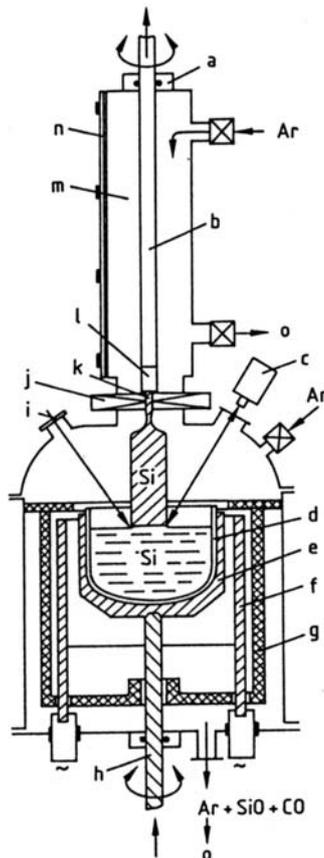
**Gleichung 3** *Herstellung von polykristallinem Silicium*

Das entstehende Silicium scheidet sich polykristallin auf den Dünnstäben ab, deren Durchmesser auf diese Weise bis auf circa 200 Millimeter zunimmt.

**Abbildung 2** *Abscheiden von polykristallinem Reinstsilicium*

a) Strom; b) Dünnstab; c) Polykristallines Reinstsilicium; d) Quarzglocke;

Eine Abscheidung an der Quarzglocke wird durch Kühlen verhindert, die thermische Energie für die Reaktion liegt somit nur am Dünnstab an. Durch den “Chemical Vapor Deposition“ (CVD)-Prozess gelingt eine weitere Aufreinigung des Siliciums<sup>4</sup>. Das polykristalline Silicium muss jetzt in einkristallines Silicium umgewandelt werden. Einkristallines Silicium kann nach dem *Czochralski*- oder Tiegelziehverfahren (CZ)<sup>5</sup> oder durch das Zonenziehverfahren (Floating Zone, FZ) gewonnen werden.

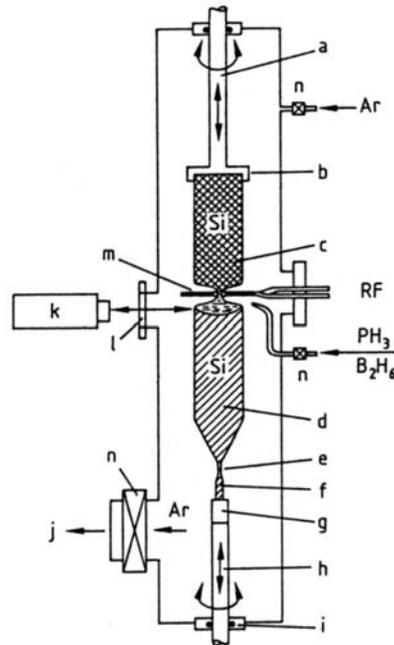


**Abbildung 3** Tiegelziehverfahren nach Czochralski

- a) Verschluss; b) Impfkristallwelle; c) Kamera; d) Quarztiegel;  
 e) Graphittiegel; f) Graphitheizer; g) Wärmeeisolierung; h) Tiegelwelle;  
 i) Sichtfenster; j) Trennventil; k) Impfkristall; l) Kristallhalter; m) Vorkammer;  
 n) Vorkammertür; o) Ventil;

Beim Tiegelziehen (CZ) wird Polysilicium in Form von Bruchstücken in einem Quarztiegel geschmolzen (vgl. Abbildung 3). In die Schmelze wird ein dünner Impfkristall eingetaucht, der die Kristallorientierung vorgibt. Durch langsames Herausziehen unter Rotation erstarrt an ihm die Schmelze zu einem Einkristall. Sein Durchmesser wird über die Ziehgeschwindigkeit, der spezifische Widerstand durch

Zugabe von Dotierstoff in die Schmelze eingestellt. Bei einer Schmelztemperatur von 1415 °C wird der Sauerstoff aus dem Quarz des Tiegels über die Schmelze in den entstehenden Kristall transportiert. Der resultierende Sauerstoffgehalt führt in der Weiterverarbeitung zu Getterzentren und wirkt sich so vorteilhaft auf die Anwendbarkeit von CZ-Silicium aus.

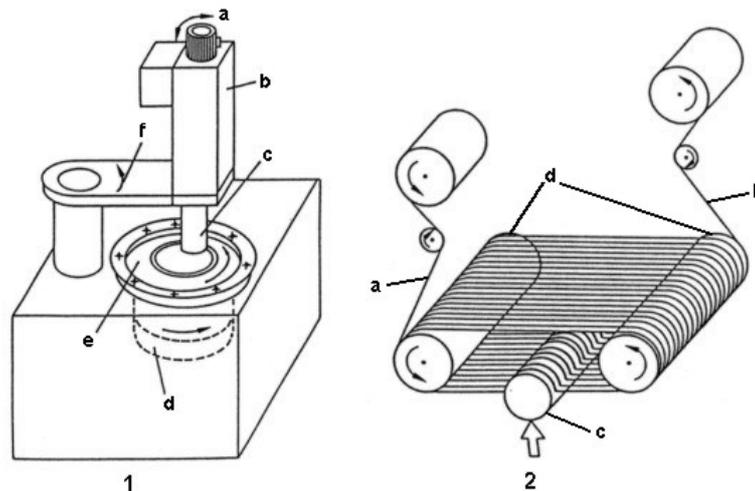


**Abbildung 4** Zonenziehverfahren

- a) Vorratsstabwelle; b) Vorratsstabhalter; c) Poly-Si-Vorratsstab;  
 d) Einkristall; e) Stutzen; f) Impfkristall; g) Impfkristallhalter;  
 h) Impfkristallwelle; i) Verschluss; j) Verbindung zur Vakuumpumpe;  
 k) Kamera; l) Sichtfenster; m) Hochfrequenzheizspule; n) Ventil;

Beim Kristallziehen nach dem Zonenziehverfahren (FZ) wird durch induktive Erhitzung mittels einer Hochfrequenzspule ein polykristalliner Vorratsstab an seinem unteren Ende angeschmolzen (vgl. Abbildung 4). Ein dünner Impfkristall wird von unten mit der Schmelze in Berührung gebracht. Entsprechend der Orientierung des Impfkristalls erstarrt die Schmelze zu einem Einkristall. Die Anordnung Vorratsstab - Schmelze - wachsender Einkristall wird senkrecht und unter Rotation relativ zur Hochfrequenzspule bewegt, wobei die Geschwindigkeit den Durchmesser des Einkristalls bestimmt. Dotierstoffe zur Einstellung des spezifischen Widerstands werden in Form von gasförmigen Verbindungen, zum Beispiel Phosphin, zugegeben.

Die hergestellten Einkristalle erhalten durch Rundschleifen ihre Zylinderform. Der Stab kann anschließend entweder mit Innenlochdiamantsägen (ID-Sägen) oder mit Vielfachdrahtsägen (MWS Multi Wire Sawing) zu Scheiben zersägt werden (vgl. Abbildung 5).



**Abbildung 5** ID- und MWS-Säge zur Herstellung von Si-Scheiben

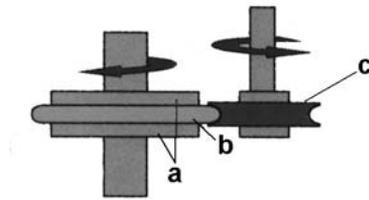
**1 ID-Säge**

a) Winkellage; b) Zustellsystem; c) Si-Einkristall; d) Sägeblattantrieb;  
e) ID-Sägeblatt; f) Vorschub;

**2 MWS-Säge**

a) Drahtzuführung; b) Drahtabführung; c) Si-Einkristall; d) Hauptwalzen;

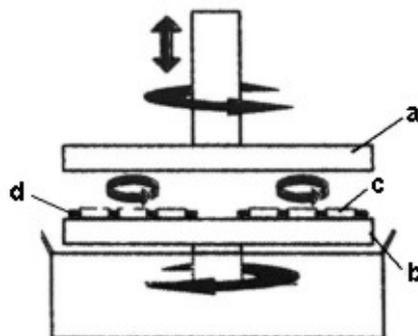
Für den Zerspannungsprozess mittels ID-Säge ist Diamantkorn auf dem Rand des Sägeblatts fest gebunden. Durch Spannen erhält der dünne Stahlkern des ca. 0,3 Millimeter dicken Sägeblatts die notwendige Stabilität und somit können einzeln Scheiben vom Einkristall geschnitten werden. Beim neueren MWS-Verfahren wird die Zerspannung mit nicht gebundenem Korn bewirkt. Dabei wird mittels einer Vielzahl von gespannten 0,18 Millimeter dicken Drähten eine Aufschlämmung (Slurry) aus Siliciumcarbid über den Kristall geführt. In einem Arbeitsgang werden somit bis zu 300 Scheiben gesägt. Das MWS-Verfahren wird bevorzugt, weil es hohe Produktivität mit geringem Materialverlust bei bester Oberflächenqualität vereint. Im nächsten Schritt werden die scharfen Kanten gesägter Scheiben abgerundet, weil Silicium leicht splittert und dadurch Randausbrüche entstehen können.



**Abbildung 6** Kantenverrunden

a) Klemmvorrichtung; b) Si-Scheibe; c) Schleifscheibe;

Die erhaltenen Scheiben haben feinste Unregelmäßigkeiten und müssen mechanisch bearbeitet werden, um homogene, planparallele Oberflächen zu erhalten. Dies geschieht durch Schleifen mit feinkörnigen Diamantscheiben oder durch Läppen (Abbildung 7) mit Suspensionen von Aluminiumoxid bzw. einer Kombination beider Prozesse.

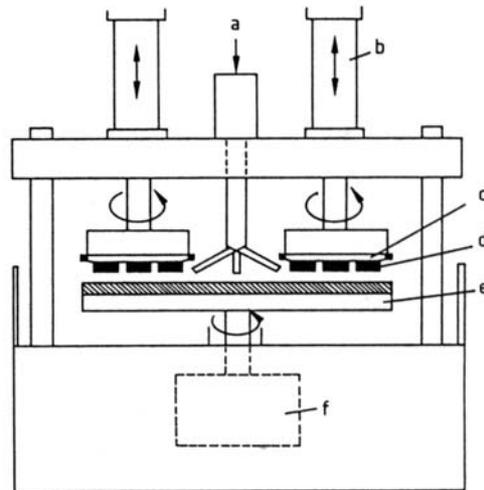


**Abbildung 7** Läppen

a) Obere Lappscheibe; b) Untere Lappscheibe; c) Si-Scheibe;  
d) Läuferscheibe;

Durch die mechanischen Bearbeitungsschritte werden Atome bis in eine Tiefe von einigen Mikrometern aus ihrer Position gerissen und somit der Kristallaufbau gestört. Deshalb wird vor der Politur diese defekte Schicht durch Ätzen abgetragen und eine raue aber kristallographisch fehlerfreie Oberfläche erhalten.

Im Anschluss daran folgt das Polieren der Scheiben. Für die einseitige Scheibenpolitur werden die Scheiben auf Trägerplatten aufgekittet und dann unter Zusatz geeigneter Chemikalien mit der zu polierenden Schicht nach unten auf einem rotierenden Teller poliert. (Abbildung 8)



**Abbildung 8** Polieren von Wafern

a) Poliermittelzulauf; b) Druckzylinder; c) Trägerplatte; d) Si-Scheiben;  
e) Polierteller; f) Antrieb;

Der Materialabtrag erfolgt im Wesentlichen chemisch und damit frei von mechanischen Kristallzerstörungen. Die mechanische Komponente sorgt über die gesamte Fläche hinweg hauptsächlich für die Gleichmäßigkeit des Abtrags. In diesem Prozess müssen selbst kleinste Partikel durch entsprechende Reindräume ausgeschlossen werden.

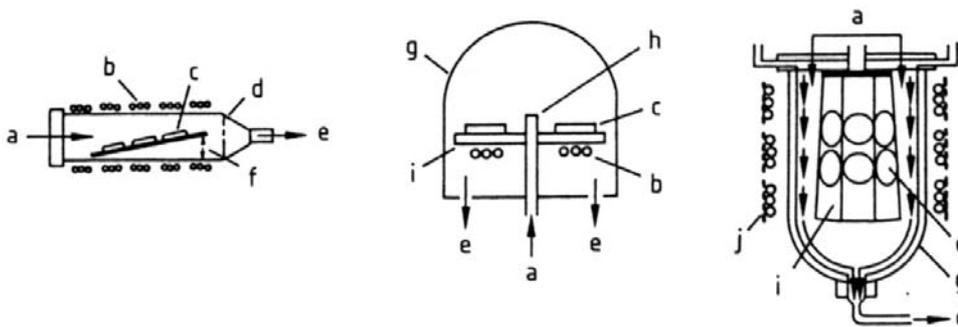
Befindet sich beispielsweise in der hauchdünnen Kittschicht ein Partikel, so führt dies zu einer lokalen elastischen Verbiegung der Scheibe.

Durch das Polieren wird die entstandene Erhöhung auf der Oberfläche eingeebnet, wodurch am fertigen Produkt eine lokale Vertiefung entsteht. An dieser Stelle können dann feine Strukturen von Bauelementen nicht scharf abgebildet werden, was meist zum Ausfall des entsprechenden Schaltkreises führt.

Nach dem Polieren werden die Scheiben zum Entfernen von Kittresten und Poliermittel in speziell entwickelten Automaten gereinigt. Auch dieser Schritt erfolgt in Reindräumen und unter Verwendung von hochreinem Wasser. Der Reinigungsschritt

ist von besonderer Wichtigkeit, da in diesem Schritt alle Kontaminationen auf der Siliciumoberfläche entfernt werden.

Manche Bauelemente erfordern Scheiben, deren spezifischer Widerstand nahe der Oberfläche bis um einen Faktor 1000 höher ist als im Innern des Substrats. Um dies zu erreichen, scheidet man epitaktisch eine dünne Siliciumschicht auf der Oberfläche ab. Der Prozess ist chemisch mit dem der Abscheidung von Polysilicium auf Dünnstäben identisch<sup>6,7</sup>. Höhere Temperaturen und wesentlich langsames Abscheiden gibt den Atomen genügend Beweglichkeit und Zeit, sich der Kristallstruktur des Substrats entsprechend anzuordnen. Der spezifische Widerstand wird durch Zugabe der entsprechenden Konzentration von Dotierstoff in der Gasphase eingestellt. (Abbildung 9)



**Abbildung 9** Drei Arten von Epitaxiereaktoren für Si-Wafer:

- a) Gaseinlass; b) Induktionsspule; c) Si-Wafer; d) Quarzröhre; e) Auslass;  
 f) Neigungswinkel; g) Quarzglocke; h) Einlassdüse; i) Wafersuszeptor;  
 j) Heizstrahler

## 2.3 Überblick und Entwicklung der Waferkontamination und Reinigungstechnologie

Bereits seit Anfang der 50iger Jahre hat die Bedeutung der Reinigung von Substratoberflächen in der Halbleiterindustrie mehr und mehr zugenommen. Im gleichen Maße wie die Anforderungen an die Leistungsfähigkeit und die Zuverlässigkeit der Geräte gestiegen sind, mussten auch die Techniken und Prozesse zur Herstellung hochreiner Siliciumoberflächen weiterentwickelt werden. Es ist allgemein bekannt, dass die Bauelementleistungsfähigkeit, Zuverlässigkeit und Produktausbeute von Si-Schaltkreisen stark von der Anwesenheit chemischer Verunreinigungen auf der Waferoberfläche abhängt. Deshalb sind effektive Reinigungstechniken für Wafer heute wichtiger denn je und die Herstellung von ultrareinen Si-Wafern die Kerntechnologie bei der Produktion von Si-Schaltkreisen.

### 2.3.1 Herkunft und Arten von Verunreinigungen

Kontaminationen können durch die unterschiedlichsten Quellen auf die Waferoberfläche gelangen. Tabelle 1 gibt eine Übersicht der Herkunft von Verunreinigungen.

**Tabelle 1** *Herkunft von Verunreinigungen*<sup>8</sup>

<b>Ausrüstung:</b>	Mechanische Abscheidungssysteme, Gasleitungen, Flüssigkeitscontainer, Metallpinzetten
<b>Menschen:</b>	Fabrikarbeiter, Prozessingenieure
<b>Materialien:</b>	Flüssige Chemikalien, Ätzmittel, Photolacke, deionisiertes (DI)-Wasser, Luft, Gase
<b>Prozesse:</b>	Kombination aller oben genannten Quellen

Verunreinigungen auf Waferoberflächen können in Form von Filmen<sup>9</sup>, einzelner Partikel<sup>10</sup> oder adsorbierter Gase<sup>11</sup> auftreten. Adsorbierte Gase spielen bei der Waferproduktion eine eher untergeordnete Rolle.

Oberflächenverunreinigende Filme und Partikel können nochmals in Moleküle, Ionen und Atome unterteilt werden.

Bei Molekülen handelt es sich meistens um Partikel oder Filme aus kondensierten organischen Dämpfen aus Schmierstoffen, Fetten, Photolacken und Lösungsmittelrückständen, sowie um organische Bestandteile aus deionisiertem (DI)-Wasser oder Plastikboxen oder um Metalloxide und -hydroxide.

Kontaminierende Ionen sind Kationen und Anionen aus anorganischen Verbindungen, die physikalisch oder chemisch gebunden sein können, wie z.B.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{F}^-$  oder  $\text{Cl}^-$ .

Bei Atomen handelt es sich in erster Linie um Metalle wie z.B. Gold und Kupfer, die sich elektrochemisch aus HF-Lösungen abscheiden können oder aus Si-Partikeln oder Metallfragmenten der Ausrüstung stammen.

Spurenverunreinigungen wie Metalle und Partikel wirken sich vor allem bei Hochtemperaturprozessen (Thermische Oxidation, Diffusion, epitaktischer Wachstum) sehr nachteilig auf die Halbleiteroberfläche aus, weil sie sich auf der Oberfläche ausbreiten und anschließend ins Innere des Halbleiters diffundieren können. Des Weiteren müssen Verunreinigungen vor und/oder nach Niedertemperaturprozessen (Chemische Dampfabscheidung, Dotierung) von der Oberfläche entfernt werden.

### 2.3.2 Effekte von Verunreinigungen auf Halbleiterbauelemente

Die Auswirkung von Kontaminationen auf Halbleitermaterialien bei der Waferherstellung sowie die Effekte auf die fertigen Halbleiterbauteile sind sehr komplex und hängen von der Natur und Menge der speziellen Verunreinigung ab. Die Wichtigkeit diese Kontaminationen zu kontrollieren und zu minimieren zeigt sich in der Tatsache, dass mehr als 50 % der Ausbeuteverluste bei der Herstellung integrierter Schaltkreise auf Kontaminationen zurückzuführen sind. Zu dieser Problematik sind deshalb in den letzten Jahren zahlreiche Veröffentlichungen erschienen <sup>12-34</sup>

Eine Zusammenfassung von Kontaminationseffekten gibt Tabelle 2.

**Tabelle 2** *Auswirkungen von Verunreinigungen* <sup>8</sup>

<b>Art der Verunreinigung</b>	<b>Effekt</b>
Molekulare Verunreinigungen	<ul style="list-style-type: none"> <li>Blockieren und maskieren Arbeitsgänge</li> <li>Beeinträchtigen die Adhäsion</li> <li>Bilden unerwünschte Nebenprodukte</li> <li>Lösen Defekte in Filmen aus</li> </ul>
Ionische Verunreinigungen	<ul style="list-style-type: none"> <li>Verbreiten sich auf der Oberfläche, im Inneren oder an der Grenzfläche</li> <li>Verursachen elektrische Bauelementdefekte</li> <li>Verschlechtern die Bauelementleistungsfähigkeit und –ausbeute</li> <li>Verursachen Kristalldefekte</li> </ul>
Atomare Verunreinigungen	<ul style="list-style-type: none"> <li>Verbreiten sich sehr schnell</li> <li>Verursachen eine Oberflächenleitung</li> <li>Setzen die Lebensdauer von Minoritätsladungsträger herab</li> <li>Verschlechtern die elektrische Leistungsfähigkeit der Bauelemente</li> <li>Verringern die Produktausbeute</li> <li>Lösen Kristalldefekte aus</li> </ul>

Molekulare Kontaminationsfilme auf Waferoberflächen verhindern eine effektive Reinigung oder bilden sogar unerwünschte Nebenprodukte. Beispielsweise können organische Verunreinigung während des Erhitzens bei hohen Temperaturen in einer nichtoxidierenden Umgebung zusammen mit dem Silicium Carbide bilden, die dann polykristalline Bereiche auslösen.

Ionische Verunreinigungen verursachen eine Reihe von Problemen bei der Herstellung von Halbleiterbauelementen. Während der Hochtemperaturprozesse oder in einem elektrischen Feld können sie ins Innere des Wafers diffundieren oder sich auf der Oberfläche ausbreiten. Dies führt zu elektronischen Defekten, Bauelementbeeinträchtigungen und Ausbeuteverlusten. Die sehr beweglichen Alkaliionen verursachen beispielsweise schwankende elektrische Ströme und instabile Oberflächenpotentiale. Bei der Bildung epitaktischer Si-Schichten führen Ionen außerdem zu Stapelfehlern und anderen Kristalldefekten.

Bestimmte Metalle wirken besonders negativ auf die Leistungsfähigkeit von Halbleiterbauelementen. Einen Überblick liefert Tabelle 3.

**Tabelle 3** *Schädliche Metalle für die Leistungsfähigkeit von Halbleiterbauelementen*<sup>8</sup>

Sehr kritisch	Schwermetalle: Fe, Cu, Ni, Zn, Cr, Au, Hg, Ag
Kritisch	Alkalimetalle: Na, K, Li
Weniger schwerwiegend	Leichtere Elemente: Al, Mg, Ca, C, S, Cl, F

Metalle neigen stark dazu sich aus Lösungen auf die Si-Oberfläche abzuscheiden. Werden sie nicht entfernt, können sie bei einer späteren Behandlung im elektrischen Feld oder durch Heizprozesse in das Silicium diffundieren und dort im verbotenen Band als Bildungs-/Rekombinationszentren fungieren, die unkontrollierte Schwankungen im Oberflächenpotential oder viele andere Bauelementstörungen und Zuverlässigkeitsprobleme auslösen. Metallkontaminationen auf oder in Waferoberflächen

führen häufig zu strukturellen Defekten beim Aufbau epitaktischer Schichten in der Dampfphase.

Partikel können Prozesse bei der Waferbehandlung blockieren. Beispiele für solche Prozesse sind Photolithographie, Ätzen, Abscheidung oder Spülvorgänge. Die Partikel haften durch elektrostatische Adsorption an der Oberfläche und werden dann während einer Filmbildung mit eingebettet. Die Entfernung von Partikeln wird umso schwieriger, je geringer die Größe ist, da die Adhäsionskräfte sehr stark zunehmen. Des Weiteren sind Partikel eine potentielle Kontaminationsquelle. Partikel die während einer Filmbildung oder -abscheidung anwesend sind, können zu Poren, kleinen Hohlräumen oder Rissen in der Schicht führen. Zu einem späteren Zeitpunkt bei der Bauelementherstellung führen Partikel zu Kurzschlüssen zwischen den Stromleitungen, wenn sie ausreichend groß und leitfähig sind. Sie sind potentielle Bauelementezerstörer, wenn ihre Größe mehr als ein Zehntel der kleinsten Einheit des integrierten Schaltkreises beträgt.

Neben einer effektiven Reinigung der Wafer und der Kontrolle<sup>35</sup> der Oberflächenkontamination muss auch einer Verunreinigung der Wafer durch die Ausrüstung und bei der Herstellung vorgebeugt werden. Bei der Produktion von Halbleiterbauelementen muss darum ein besonderes Augenmerk auf die Verhinderung von Kontaminationen bei allen Prozessschritten gerichtet werden<sup>36</sup>. Die Anforderungen an die Kontaminationskontrolle wurden deshalb angepasst<sup>37</sup>.

Ein anderer Ansatzpunkt ist die Reinheit der eingesetzten Chemikalien<sup>38</sup>. Durch die Verwendung von ultrareinen (ultrapure) Materialien konnten große Fortschritte bei der Reduzierung von Kontaminationen gemacht werden<sup>39-42</sup>. Diese Entwicklung kann aber nicht beliebig fortgeführt werden, so dass die Reinigung die entscheidende Rolle spielt.

### 2.3.3 Die RCA-Reinigung

Seit Beginn der Waferherstellung wurden viele Reinigungstechniken getestet und durchgeführt, aber bis heute hat sich die nasschemische, auf Wasserstoffperoxid basierende Reinigung bewährt.

Diese Methode wurde 1970 in den Anfängen der Si-Waferverarbeitung von der Radio Corporation of America (RCA) entwickelt<sup>9</sup>. Bis dahin wurden zur Reinigung kochende Salpetersäure, Königswasser, konzentrierte Flusssäure und heiße Säuremischungen aus Schwefelsäure und Chromsäure verwendet. Neben den ökologischen Problemen stellte sich vor allem das Problem der Entsorgung.

Die so genannte RCA-Reinigung basiert auf einer oxidierenden und komplexierenden Zweistufenbehandlung mit Wasserstoffperoxidlösungen<sup>43,44</sup>. Dabei wird im ersten Schritt eine alkalische Mischung bei hohem pH-Wert und im zweiten Schritt eine saure Lösung bei niedrigem pH-Wert verwendet. Die eingesetzten Chemikalien wurden nach chemischen Reaktionsverhalten, Oxidationskraft, Reinheitsgrad, Flüchtigkeit, Wirtschaftlichkeit und Sicherheit ausgesucht.

Beim ersten Schritt, bekannt als "RCA standard clean 1" oder einfach "SC-1", wird mit einer Mischung aus konzentriertem Ammoniak (29%), konzentriertem Wasserstoffperoxid (30%) und Wasser gearbeitet, wobei die Reagenzien im Verhältnis 1:1:5 (NH<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O, Vol%) eingesetzt werden. Der Gehalt an Aluminium und stabilisierenden Additiven im eingesetzten Wasserstoffperoxid muss möglichst gering gehalten werden, damit eine Rekontamination der Si-Oberfläche vermieden werden kann. Der SC-1-Schritt dient der Entfernung von organischen Oberflächenfilmen. Die organischen Rückstände werden dabei durch Oxidation zersetzt und anschließend in Lösung gebracht. Die Silicium- oder Oxidoberfläche wird so für die anschließenden Reinigungsprozesse vorbereitet. Des Weiteren gelingt durch die Komplexeigenschaften des Ammoniak ein Lösen und Entfernen der Metalle der Gruppe Ib und IIb, sowie weiterer Elemente wie Au, Ag, Cu, Ni, Cd, Zn, Co und Cr.

Im sogenannten "RCA standard clean 2" oder "SC-2"-Schritt wird eine Mischung aus konzentrierter Salzsäure (37%), konzentriertem Wasserstoffperoxid (30%) und

Wasser im Verhältnis 1:1:6 (HCl:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O, Vol%) eingesetzt. Mit Hilfe des SC-2-Bads gelingt die Entfernung von Alkaliionen und von Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> und Mg<sup>2+</sup>, die in ammoniakalischen Lösungen unlösliche Hydroxide bilden. Der zweite Schritt dient außerdem zur Beseitigung von metallischen Verunreinigungen, die bei der ersten Behandlung im SC-1-Bad nicht vollständig entfernt werden konnten (z.B. Au). Eine erneute Abscheidung von Schwermetallen aus der Lösung auf die Siliciumoberfläche wird durch die Bildung löslicher Komplexe verhindert und die Oberfläche wird durch die salzsaure Lösung passiviert.

Sowohl der SC-1- als auch der SC-2-Schritt werden typischer Weise 10 min bei 75-80 °C durchgeführt. Höhere Temperaturen können nicht angewandt werden, da sich sonst das Wasserstoffperoxid übermäßig zersetzt. Während und nach der Reinigungsprozedur wird mit ultrafiltriertem, deionisiertem Wasser gespült.

Ein heute nicht mehr angewandter Prozessschritt ist das Ätzen der Oberfläche mit 1%iger Flusssäure. Da der Hydroxid/Oxidfilm auf der Oberfläche nach dem SC-1-Schritt sehr attraktiv für Spurenverunreinigungen ist, sollte dieser vor dem SC-2 entfernt werden. Durch einen 15-sekündigen-Dip in eine 1%ige-Flusssäurelösung erhält man anstelle der hydrophilen, oxidischen Schicht eine hydrophobe Oberfläche. Es stellte sich jedoch heraus, dass die entstandene Siliciumoberfläche extrem attraktiv für Partikel und organische Verunreinigungen aus Lösungen, DI-Wasser und der Luft ist. Da der anschließende SC-2-Schritt diese Verunreinigungen nicht mehr entfernen kann, wurde auf diesen Ätzschritt verzichtet und auf die reinigende Wirkung des SC-1-Schritts vertraut. Flusssäure-Dips werden deshalb nur noch als Vorreinigung eingesetzt, wenn durch einen anschließenden SC-1-Schritt eventuelle Verunreinigungen wieder entfernt werden können.

Der dargestellte RCA-Reinigungsprozess basiert auf einer simplen Tauchtechnik und wird in Quarzgefäßen durchgeführt. Dazu wird eine Ladung Wafer unter den beschriebenen Bedingungen in das SC-1 oder SC-2-Bad getaucht. Die Reaktion wird durch Abschrecken mit kaltem Wasser beendet, bevor die Wafer in ein Durchflussreinigungssystem mit DI-Wasser kommen. Anschließend werden die Wafer durch Schleudern in einer Zentrifuge getrocknet. Mittlerweile gibt es viele vollautomatische Tauchreinigungssysteme für den großtechnischen Einsatz <sup>45-47</sup>.

### 2.3.4 Weiterentwicklung der RCA-Reinigung

Die RCA-Reinigung wird bis heute nahezu unverändert verwendet. Natürlich wurden viele Versuche unternommen diese Reinigung zu optimieren bzw. durch effizientere Methoden zu ersetzen.

1975 stellte die FSI Corporation die erste Zentrifugal-Spray-Reinigungsmaschine vor, die speziell für den Einsatz von korrosiven Chemikalien entwickelt wurde. Die Wafer rotieren dabei um eine stationäre Sprühkolonne. Gefilterte Säuren und Reagenzlösungen, heiße SC-1- und SC-2-Lösungen, sowie Wasser gelangen druckunterstützt in einen Verteiler und dann als Spraynebel direkt auf die rotierenden Wafer. Durch einen Hochgeschwindigkeitsschritt werden die Wafer in geheiztem Stickstoff trockengeschleudert. Die chemische Reinigungseffizienz ist vergleichbar mit der Tauchmethode, jedoch können Partikel effektiver entfernt werden. Verbesserte Versionen dieses Systems<sup>48</sup> und andere Arten von Spray-Prozess-Anlagen<sup>45-47</sup> sind weit verbreitet, unterliegen aber aufwendigen Wartungsarbeiten.

Die RCA-Reinigung dient in erster Linie der Entfernung von verunreinigenden Filmen und ist weniger effektiv bei der Partikelentfernung. Deshalb wurde 1979 von der RCA ein Megasonic-Partikelentfernungs-System zur Komplettierung der RCA-Reinigung vorgestellt<sup>49</sup>. Mit Hilfe dieser Methode gelingt durch ultrahochfrequente Schallenergie eine effektive, kontaktlose Reinigung beider Waferseiten in der Reinigungslösung. Die Schallwellen zwischen 850 und 900 kHz werden durch eine Anordnung von piezoelektronischen Wandlern erzeugt. Dadurch können Partikel im Bereich zwischen mehreren Mikrometern bis zu 0,3 µm mit einer Eingangsleistungsdichte von 5-10 W/cm<sup>2</sup> entfernt werden. Durch die Kombination von Megasonic- und RCA-Reinigung ist es möglich, verunreinigende Filme und Partikel in einem Reinigungsschritt zu entfernen.

Eine weitere Entwicklung wurde 1986 von CFM Technologies Inc. vorgestellt<sup>50</sup>. Bei dieser Methode bleiben die Wafer während des gesamten Reinigungs-, Spül- und Trocknungsvorgangs im System eingeschlossen. Das Gefäß, das die Wafer enthält, wird hydraulisch gesteuert und kann so mit heißen und kalten Flüssigkeiten (auch mit SC-1 und SC-2) gefüllt werden, die dann sequentiell und kontinuierlich über die in

einer Kassette stehenden Wafer fließen können. Dadurch kann der andauernde Wechsel zwischen Gas- und Wasser-Phase bei der Tauchtechnik umgangen und eine Rekontamination der Oberfläche beim Herausnehmen aus der Lösung verhindert werden.

### **2.3.5 Ergänzende Reinigungsmethoden zur Partikelentfernung**

Über die Jahre wurden eine Reihe von Techniken zur Reinigung von Si-Wafern mit unterschiedlichem Erfolg getestet. Einige Techniken sind nur nützlich für spezielle Anwendungen, andere führen zu unerwünschten Nebeneffekten.

So können z.B. mit Glimmentladungstechniken<sup>51</sup>, wie Plasmaätzen, Fotolackrückstände entfernt werden, jedoch bleiben anorganische Verunreinigungen und Metalle auf der Oberfläche zurück. Verschiedene Arten von Vakuum-Zerstäubungs-Ätztechniken führen zu Oberflächenschäden<sup>51</sup>.

Versuche die RCA-Reinigung vollständig zu ersetzen schlugen fehl, da kein Verfahren signifikante Fortschritte brachte. Somit war für die Halbleiterindustrie kein ausreichender Anreiz gegeben das Reinigungsverfahren umzustellen. Deshalb ist der sinnvollste Weg eine Weiterentwicklung bzw. Erweiterung der RCA-Technik. Im Folgenden werden einige ergänzende Methoden zur Entfernung von Partikeln dargestellt.

Bereits in den Anfängen der Waferproduktion wurden mit Waferreinigungsmaschinen große Partikel (z.B. nach Säge- oder Läppingvorgängen) beseitigt. Dabei werden die Partikel mit Hilfe von Bürsten aus hydrophilen Materialien wie Nylon entfernt<sup>52</sup>. Zur Vermeidung von Oberflächenkratzern muss ein dünner Flüssigkeitsfilm zwischen der Bürste und dem Wafer gehalten werden<sup>53</sup>.

Eine weitere Methode ist die Hochdruck-Flüssigkeitsstrahl-Reinigung, bei der ein Hochgeschwindigkeits-Flüssigkeitsstrahl mit einem Druck von bis zu 280 bar<sup>52</sup> über die Oberfläche geleitet wird. Bei der Flüssigkeit kann es sich um DI-Wasser oder eine organische Lösung handeln. Die entstehenden Scherkräfte entfernen Submikro-

partikel und dringen in die oberste Schicht ein, ein falsch eingestellter Druck kann jedoch zu Oberflächenschäden führen <sup>46</sup>.

Ultraschalltechniken benutzen eine Schallenergie von 20 kHz und mehr zur Entfernung von Partikeln. Hochintensive Schallwellen erzeugen Druckschwankungen aus denen Hohlraumblasen entstehen. Zerplatzt so eine Blase, wird genügend Energie freigesetzt, um Partikeln zu entfernen, es kann aber auch zu einer Schädigung des Wafers kommen <sup>54</sup>.

*Menon et al.* haben verschiedene Reinigungslösungen für die Entfernung von Partikeln durch Ultraschall- und Spraydüsentechiken untersucht <sup>55</sup>. Dabei stellte sich DI-Wasser als beste Möglichkeit für die Beseitigung von Polymerpartikeln heraus, während ein 1:1-Gemisch aus Ethanol und Aceton am besten für anorganische Partikel war. Mit abnehmender Partikelgröße nimmt jedoch auch die Reinigungseffektivität ab.

Im Gegensatz zu den mechanischen Techniken stellt das Cholin-Reinigen eine chemische Behandlung zur Entfernung von Partikeln und einigen verunreinigenden Filmen dar. Cholin, Trimethyl-2-hydroxyethylammoniumhydroxid, wurde zuerst von *Asano et al.* als ein Ersatz für anorganische Basen zum Reinigen und Ätzen vorgeschlagen <sup>56</sup>. Die meisten veröffentlichten Daten liefern jedoch widersprüchliche Aussagen über die Reinigungswirkung und Effektivität von Cholin.

Die Bestrahlung der Oberfläche mit kurzwelligem UV-Licht aus einer Hg-Quarzlampe in Anwesenheit von Sauerstoff ist eine weitere Methode zur Beseitigung von Verunreinigungen. Sauerstoff absorbiert Licht der Wellenlänge 185 nm und bildet dabei hochaktives Ozon und atomaren Sauerstoff <sup>57</sup>. Die Technik funktioniert am besten zur oxidativen Entfernung von adsorbierter Organik, ist im Generellen jedoch nicht zur Beseitigung von Anorganik oder Metallen geeignet. Deshalb wird es nur für spezielle Anwendungen, wie z.B. die GaAs-Wafer-Reinigung, eingesetzt.

Alle vorgestellten Techniken haben es nicht geschafft die RCA-Reinigung zu verdrängen. Bei den meisten Methoden handelt es sich um eine Ergänzung bzw. Weiterentwicklung der eigentlichen RCA-Reinigung. Neue Methoden sind meist nur

für Spezialanwendungen einsetzbar. Deshalb bleibt die nasschemische Reinigung bis auf weiteres die Basis für eine erfolgreiche Reinigung von Wafern.

### **2.3.6 Spülen und Trocknen**

Die letzten Schritte bei der Waferreinigung sind das Spülen und Trocknen. Beide sind extrem kritisch, weil die sauberen Wafer sehr leicht wieder verunreinigt werden können, wenn nicht extrem sauber gearbeitet wird. Das Spülen nach der Nassreinigung wird unter fließendem, hochreinem und ultrafiltriertem DI-Wasser bei Raumtemperatur<sup>58</sup> durchgeführt. Das Spülen in einem geschlossenen System<sup>50</sup> hat den Vorteil, dass der Wafer zwischen Reinigung, Spülen und Trocknen nicht aus dem System entfernt wird. Bei der Trocknung ist die Rotationstrocknung der am weitesten verbreitete Prozess.

Eine weitere Möglichkeit zur Trocknung stellt der Einsatz von hochreinen Lösungsmitteln, wie z.B. Isopropylalkohol (IPA), als Ersatz für Wasser dar. Dabei werden die Wafer in einer Kassette in den heißen Lösungsmitteldampf gegeben und nach dem Entfernen aus dem Dampf trocknen die Wafer schnell und partikelfrei ab. Die Reinheit des Lösungsmittels ist dabei aber von außerordentlicher Wichtigkeit und der Wassergehalt muss während des Prozesses ständig kontrolliert und durch kontinuierliches Recycling angepasst werden<sup>59,60</sup>.

### **2.3.7 Analytische Methoden**

Ein wichtiger Aspekt bei der Kontrolle von Verunreinigungen ist die analytische Methodik zur Messung und Überwachung von Kontaminationen und Partikeln im Spuren- und Ultraspurenbereich. Dabei müssen einerseits Prozessreaktanten, DI-Wasser, Gase und die Umgebungsluft und auf der anderen Seite die Waferoberfläche ständig überwacht werden. Die fortlaufende Kontrolle von Ausgangsmaterialien und Waferoberfläche ist notwendig um Prozessbedingungen zu schaffen, die es erlauben spezielle Verunreinigungen während eines Prozessschritts zu identifizieren

und quantifizieren. Nur mit Hilfe dieser Informationen kann ein Prozess optimiert werden und somit ultrareine Wafer produziert werden. Deshalb sind Online-Untersuchungen bei vielen kritischen Prozessschritten wünschenswert, um eine kontinuierliche Überwachung der Kontaminationskonzentrationen und somit eine Echtzeitprozesskontrolle zu erhalten <sup>61</sup>.

In den letzten Jahren wurden große Fortschritte durch die Erhöhung von Sensitivität und Geschwindigkeit bei zerstörungsfreien instrumentellen Analysemethoden für Ultrapurenkontaminationen auf Oberflächen gemacht. Die häufigsten und besten Methoden zur Oberflächenanalyse sind dabei Secondury Ion Mass Spectroscopy (SIMS) und Total-Reflection X-Ray Fluorescence (TXRF)-Analyse. Durch Kombination dieser Methoden mit einer Vapor Phase Decomposition (VPD)-Technik zur Anreicherung der Verunreinigungen können bei den neuesten Geräten sehr niedrige Nachweisgrenzen von  $10^7$ - $10^8$  Atome/cm<sup>2</sup> erreicht werden.

Neben den oberflächensensitiven wurden auch volumensensitive Methoden für den Nachweis von Bulk-Kontamination in Halbleitern weiter verbessert und entwickelt. Beispiele hierfür sind Surface Photovoltage (SPV) zur Bestimmung von Diffusionslängen von Minoritätsladungsträgern oder DLTS (Deep-Level Transistent Spectroscopy) zur Messung der Lebensdauer von Ladungsträgern <sup>62-69</sup>

Die am meisten angewandte Methode für die Bestimmung von Oberflächenkontaminationen mit Metallen ist die TXRF-Analyse, die im Folgenden ausführlich vorgestellt wird.

## 2.4 Totalreflexionsröntgenfluoreszenzanalyse

### 2.4.1 Röntgenfluoreszenz

Trifft Strahlung hoher Energie (0,1-100 keV) auf ein Atom, so können Elektronen aus den inneren Schalen entfernt werden. Die entstehenden Lücken werden durch Elektronen aus weiter außen liegenden Schalen wieder aufgefüllt. Dabei können sie die Energiedifferenz in Form von Röntgenstrahlung abgeben. Dieser Prozess wird als Röntgenfluoreszenz bezeichnet. Die Spektrallinien werden in K-, L-, M- und N-Serien eingeteilt, je nachdem aus welcher Schale das Elektron herausgeschleudert wurde, bzw. in welche Schale das äußere Elektron springt (Abbildung 10).

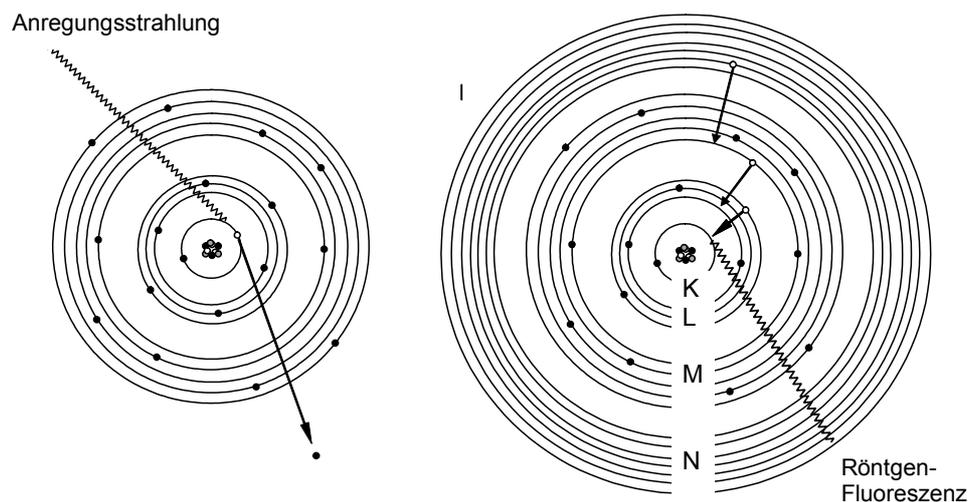


Abbildung 10 Prinzip der Röntgenfluoreszenz

Als energiereiche Anregungsstrahlung können Elektronen-, Ionen-, Röntgen- oder Gammastrahlen verwendet werden. Die Energie der Strahlung muss mindestens der Bindungsenergie des herauszuschlagenden Elektrons entsprechen. In der Röntgenfluoreszenzanalytik wird hauptsächlich die Anregung mit Röntgenstrahlen angewendet. Dazu dienen meist Wolfram- oder Molybdän-Röntgenröhren.

Die Röntgenfluoreszenz ist elementspezifisch und eignet sich daher zur Elementanalyse, da die freiwerdende Energie von der Ordnungszahl des jeweiligen Elements abhängt.

Das Gesetz von *Moseley* zeigt diesen Zusammenhang (Formel 1).

**Formel 1** Zusammenhang zwischen Röntgenfluoreszenz und Ordnungszahl

$$\Delta E = R_y \cdot (Z - \sigma)^2 \cdot \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

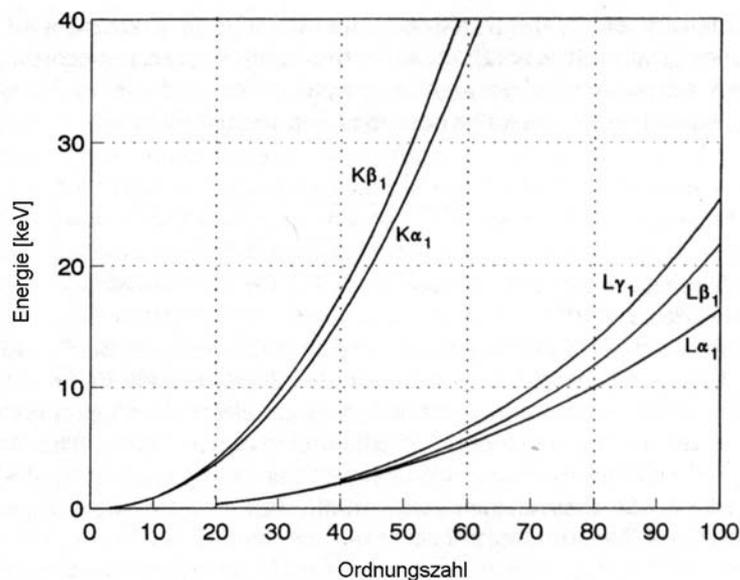
$R_y$ : Rydbergkonstante

$Z$ : Ordnungszahl

$\sigma$ : Abschirmkonstante

$n_1, n_2$ : Hauptquantenzahlen ( $n_2 > n_1$ )

Die Abschirmkonstante  $\sigma$  beschreibt die abschirmende Wirkung der Elektronenhülle gegenüber dem Kern. Mit wachsender Ordnungszahl nimmt  $\sigma$  zu.  $(Z - \sigma)$  wird als effektive Kernladungszahl bezeichnet. In Abbildung 11 ist dieser Zusammenhang graphisch dargestellt.

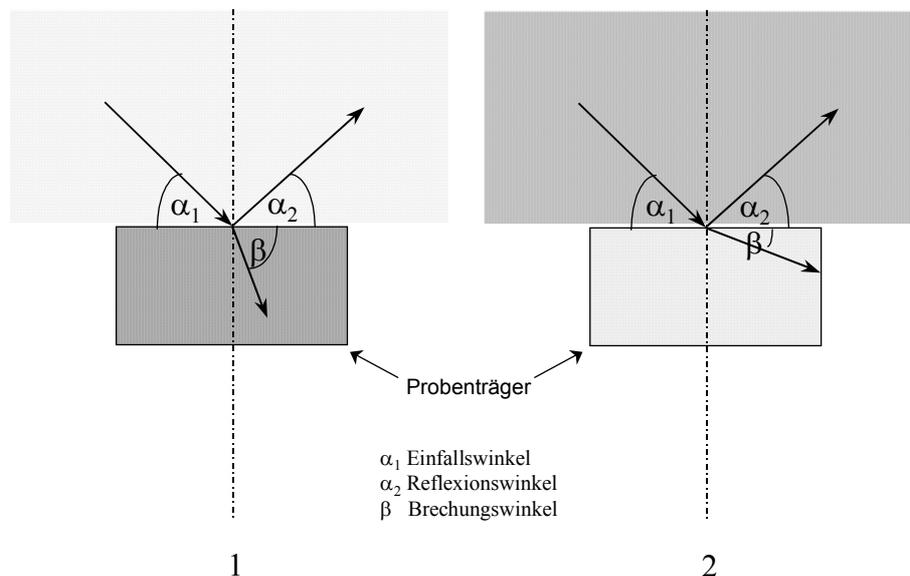


**Abbildung 11** Röntgenfluoreszenz in Abhängigkeit von der Ordnungszahl

Abbildung 11 zeigt deutlich, dass eine sinnvolle Detektion von Röntgenfluoreszenz erst ab einer Ordnungszahl  $>11$  durchgeführt werden kann. In der Praxis ist Silicium das erste Element, das empfindlich nachgewiesen werden kann.

## 2.4.2 Prinzip der Totalreflexion

Trifft ein Röntgenstrahl auf den Probenträger, so wird ein Teil reflektiert und ein Teil gebrochen. Der Reflexionswinkel ist dabei immer gleich dem Einfallswinkel des Strahls. Der Brechungswinkel hängt dagegen vom Transportmedium - normalerweise Luft oder Vakuum – und vom Probenträgermaterial ab.



**Abbildung 12** Reflexions- und Brechungswinkel in Abhängigkeit der optischen Dichten

Ist das Probenmaterial optisch dichter als Luft oder Vakuum (1), so ist der Brechungswinkel größer, bei optisch dünnerem Probenmaterial ist der Brechungswinkel kleiner (2) als der Einfallswinkel. (vgl. Abbildung 12)

Die optische Dichte wird durch den komplexen Brechungsindex  $n$  beschrieben. (vgl. Formel 2)

**Formel 2**     *Brechungsindex*

$$n = 1 - \delta - i\beta$$

$n$ :     *komplexer Brechungsindex*

$\delta$ :     *dispersiver Term*

$\beta$ :     *adsorptiver Term oder Schwächungsterm*

$\delta$  beschreibt die elastische Streuung des Photons und ist im Wesentlichen von der Dichte des reflektierenden Materials abhängig. Bei Röntgenstrahlung liegt  $\delta$  in der Größenordnung von  $10^{-6}$ . Die Intensitätsveränderung der Strahlung beim Durchgang durch ein Medium wird durch  $\beta$  beschrieben und wird hauptsächlich vom Massenabsorptionskoeffizienten bestimmt. Beide Terme sind von der Wellenlänge bzw. der Energie der Primärstrahlung abhängig. Bei Röntgenstrahlung ergibt sich für den Brechungsindex  $n$  somit ein Wert, der geringfügig kleiner als 1 ist. Das heißt, dass für Röntgenstrahlen alle Materialien optisch dünner sind als Luft oder Vakuum. Bei der TXRF gilt immer der zweite Fall. (vgl. Abbildung 12)

Wird der Einfallswinkel kleiner gewählt, so wird auch der Brechungswinkel kleiner. Ab einem Grenzwinkel  $\alpha_G$  wird der Brechungswinkel dann Null. Bei allen Einfallswinkeln, die kleiner oder gleich dem Grenzwinkel  $\alpha_G$  sind, wird die gesamte Lichtenergie reflektiert - man spricht deshalb von Totalreflexion.

Mit Hilfe des *Snellius'schen* Gesetz kann der Grenzwinkel  $\alpha_G$  wie folgt berechnet werden (Formel 3):

**Formel 3**     *Gesetz von Snellius zur Berechnung des Grenzwinkels  $\alpha_G$*

$$\alpha_G = \sqrt{2\delta}$$

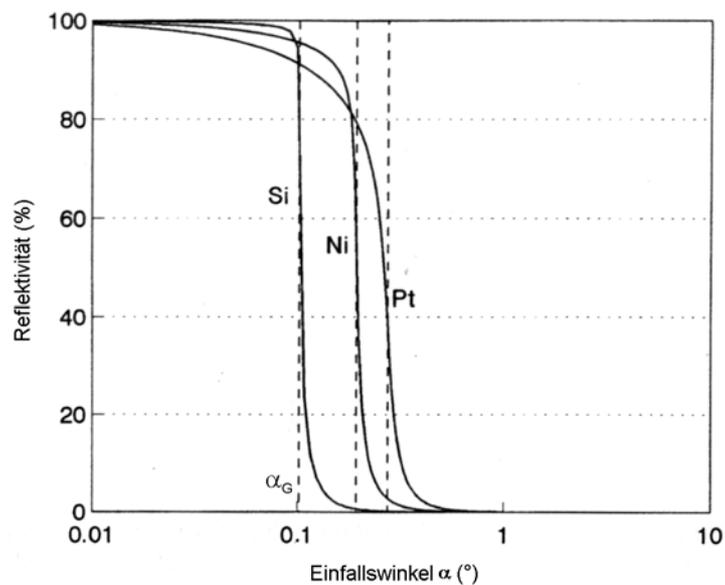
$\alpha_G$      *Grenzwinkel*

$\delta$ :     *dispersiver Term*

Voraussetzung für eine Totalreflexion ist eine glatte Oberfläche des Materials. Der Grenzwinkel  $\alpha_G$  ist abhängig vom verwendeten Material und der Energie des auftreffenden Röntgenstrahls. Grenzwinkel üblicher Materialien liegen z.B. im Bereich von  $0,16^\circ$  bis  $0,21^\circ$  bei einer Energie von 8,4 keV.

Mit Hilfe der *Fresnel'schen* Gleichungen lässt sich aus dem komplexen Brechungsindex, dem Einfallswinkel  $\alpha$  und dem Grenzwinkel  $\alpha_G$  eines Mediums die Reflektivität  $R$  seiner Oberfläche und die Eindringtiefe  $Z_p$  unter verschiedenen Winkeln berechnen.

Die Reflektivität ergibt sich aus dem Verhältnis der Strahlungsintensitäten des reflektierenden und einfallenden Strahls. Unterhalb des Grenzwinkels  $\alpha_G$  ist  $R$  annähernd 100 %, während nach dem Überschreiten des Grenzwinkels die Reflektivität gegen Null geht. (vgl. Abbildung 13)



**Abbildung 13** Reflektivität in Abhängigkeit vom Einfallswinkel bei verschiedenen Materialien

Die Eindringtiefe  $Z_p$  kann nach Formel 4 berechnet werden:

**Formel 4** Berechnung der Eindringtiefe  $Z_p$

$$Z_p = \frac{1}{2} \cdot \sqrt{\frac{\lambda}{\pi(\mu/\rho) \cdot \rho}}$$

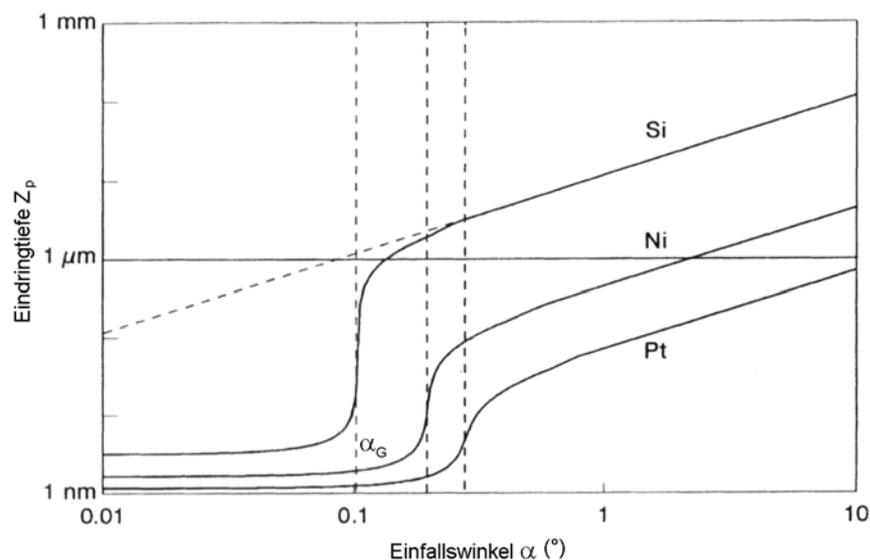
$Z_p$ : Eindringtiefe

$\lambda$ : Wellenlänge

$\rho$ : Dichte

$\mu/\rho$ : Massenschwächungskoeffizient

Auch bei der Eindringtiefe  $Z_p$  zeigt sich nach dem Überschreiten des Grenzwinkels eine deutliche Veränderung. Während  $Z_p$  unterhalb des Grenzwinkels nur wenige Nanometer beträgt, steigt sie oberhalb des Grenzwinkels bis in den Mikrometerbereich an. (vgl. Abbildung 14)

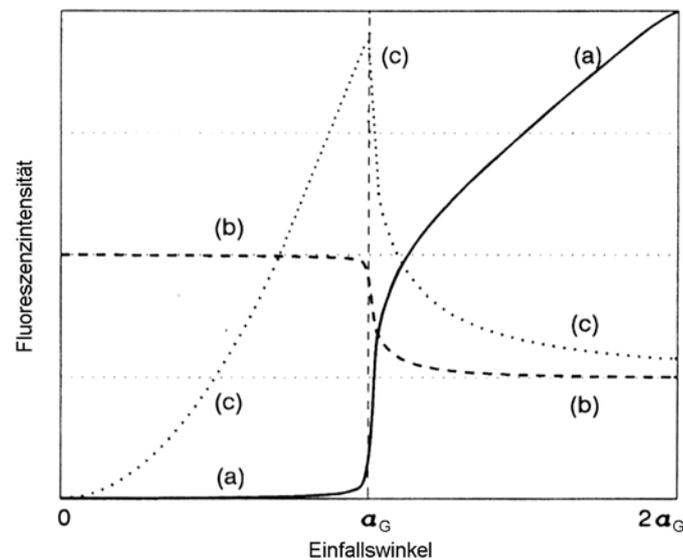


**Abbildung 14** Einfluss des Einfallswinkels auf die Eindringtiefe bei verschiedenen Materialien

Aufgrund der niedrigen Eindringtiefe und einer damit verbundenen geringen Anregung des Probenträgermaterials, wird die *Compton*- und *Rayleigh*-Streuung reduziert und somit ein niedriger spektraler Untergrund erhalten <sup>70</sup>.

Ein weiterer Vorteil der Totalreflexionsröntgenfluoreszenzanalyse ist die Winkelabhängigkeit der Fluoreszenzintensität. Die Fluoreszenzintensität ist proportional zu  $1+R$ . Da die Reflektivität  $R$  unterhalb des Grenzwinkels  $\alpha_G$  annähernd 1 ist (vgl. Abbildung 13), kommt dies praktisch einer Verdopplung der Intensität gleich.

Die Winkelabhängigkeit der Fluoreszenzintensität unterscheidet sich dabei deutlich je nach Art der Kontamination auf der Oberfläche <sup>71</sup>. (vgl. Abbildung 15)

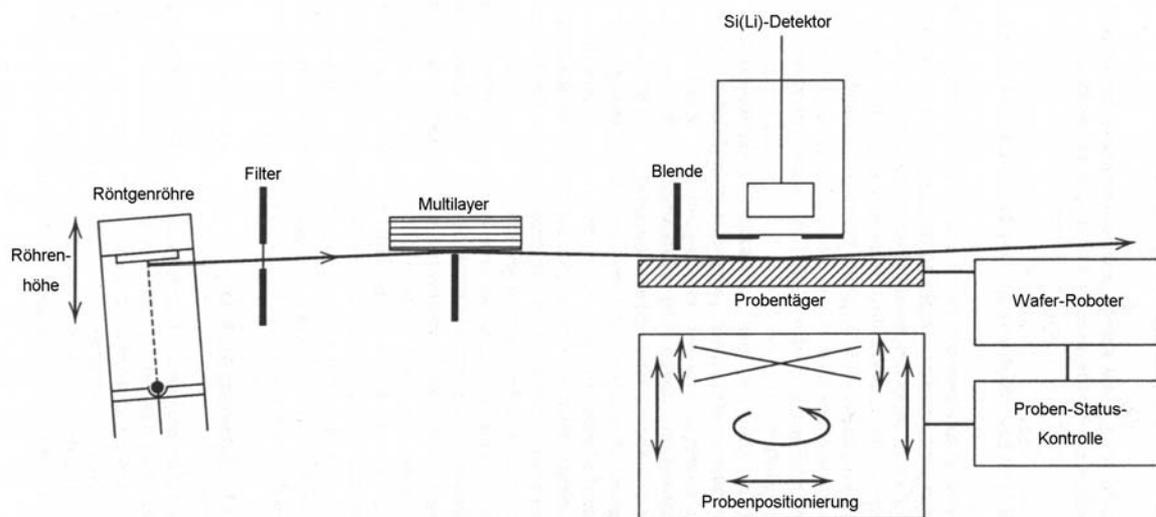


**Abbildung 15** Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität vom Einfallswinkel für (a) Bulk-, (b) Partikel- bzw. (c) Film-Kontamination

Die beiden beschriebenen Effekte – Verdopplung der Fluoreszenzintensität und Reduktion des spektralen Untergrunds – führen zu einem gegenüber der klassischen Röntgenfluoreszenz tausendfach verbesserten Signal/Untergrund-Verhältnis.

### 2.4.3 Aufbau und Funktionsweise eines TXRF-Spektrometers

Bei einer TXRF-Messung trifft Röntgenstrahlung auf einen polierten und optisch ebenen Probenträger und wird dabei totalreflektiert. Die auf dem Probenträger vorhandenen Atome werden zur Fluoreszenz angeregt und die entstehende Röntgenfluoreszenz durch einen Si(Li)-Detektor erfasst. Abbildung 16 zeigt den schematischen Aufbau eines TXRF-Spektrometers.



**Abbildung 16** Schematischer Aufbau eines TXRF-Geräts

Der verwendete Si(Li)-Detektor beruht auf dem Prinzip der p-n-Übergänge. Im unter Hochspannung stehenden Detektorkristall sind, aufgrund der Kühlung mit flüssigem Stickstoff, zunächst keine freien Ladungsträger vorhanden. Durch die einfallende Strahlung wird das Detektormaterial ionisiert, es entsteht ein Elektronen-Loch-Paar. Die Ladungsträger werden im elektrischen Feld abgesaugt, der Stromimpuls ist proportional zu der im Halbleiter umgesetzten Energie. Die Photonen werden also „gezählt“ und können den einzelnen Energien zugeordnet werden.

Durch Aufsummation der Photonen bei den einzelnen Energien entsteht ein Spektrum mit relativen Intensitäten. Bei Zugabe eines internen Standards kann zusätzlich zur qualitativen Aussage auch eine quantitative Aussage berechnet werden. Dazu müssen allerdings auch die relativen Sensitivitäten der einzelnen Elemente bekannt sein. Diese können experimentell bestimmt werden. Zur Berechnung der Konzentration eines Analyten  $x$  wird Formel 5 verwendet.

**Formel 5** Bestimmung der Analytkonzentration

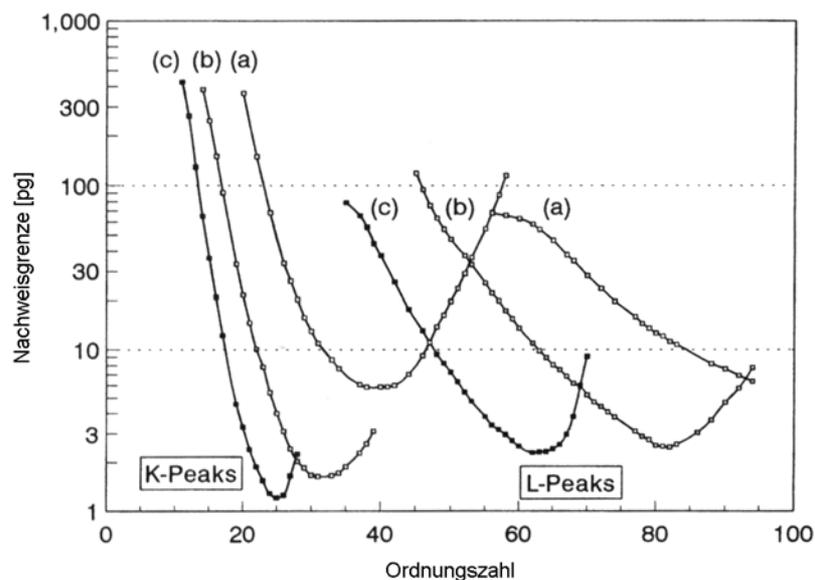
$$c_x = \frac{\frac{N_x}{S_x}}{\frac{N_{int}}{S_{int}}} \cdot c_{int}$$

$N_{x/int}$  = Nettointensität des Analyten / internen Standards

$S_{x/int}$  = rel. Sensitivität des Analyten / internen Standards

$c_{x/int}$  = Konzentration des Analyten / internen Standards

Die instrumentellen Nachweisgrenzen sind von den Fluoreszenzintensitäten der einzelnen Elemente abhängig. Für Schwermetalle können Nachweisgrenzen bis in den sub-pg-Bereich erreicht werden <sup>72</sup>. In Abbildung 17 sind die Nachweisgrenzen für verschiedene Röntgenröhren dargestellt.



**Abbildung 17** Nachweisgrenzen TXRF mit verschiedenen Röntgenröhren:  
 (a) W-Röhre, 50 kV, (b) Mo-Röhre 50 kV, (c) W-Röhre 25 kV

## **3 Entwicklung einer modifizierten, einstufigen RCA-Reinigung**

### **3.1 Allgemeines und Zielsetzung**

Seit mehr als 30 Jahren wird die RCA-Reinigung<sup>10</sup> zur Entfernung von Verunreinigungen auf und in Siliciumoberflächen in der Halbleiterindustrie eingesetzt. Während dieser Zeit wurden zahlreiche Versuche unternommen diese Methode zu ersetzen, tatsächlich ist es aber nur gelungen sie weiterzuentwickeln bzw. für spezielle Anwendungen zu erweitern (vgl. Kapitel 2.3).

Erste große Fortschritte bei der Verbesserung dieser Reinigungsmethode wurden durch den Einsatz hochreiner Chemikalien<sup>39-42</sup> erzielt. Weitere signifikante Steigerungen der Effektivität der Reinigung können aber auf diesem Weg nicht erwartet werden, da insbesondere Elementverunreinigungen selbst mit extremen Aufwand nicht vollständig entfernt werden können. Gerade für die Halbleiterindustrie, die aufgrund des Preisverfalls für Halbleiterprodukte sehr kostenorientiert arbeitet, muss deshalb ein alternativer Weg gefunden werden um die Reinigungseffizienz für Wafer deutlich zu steigern.

Ein neuer Trend ist der Einsatz von Komplexbildnern bei der SC-1-Reinigung<sup>73-79</sup>. SC-1 dient der Entfernung von Partikeln und Organik, wobei jedoch für die entstehende hydrophile Oberfläche eine hohe Gefahr der Kontamination und Rekontamination mit Metallen besteht. Diese Metalle können bei der herkömmlichen RCA-Methode mit dem anschließenden SC-2 entfernt werden. Der Einsatz von Komplexbildnern könnte diesen zusätzlichen Schritt einsparen. Durch Zugabe von Komplexbildnern zum SC-1 sollte neben der Entfernung von Partikeln und Organik auch die Beseitigung von Metallen möglich sein. Des Weiteren kann damit auch eine Rekontamination mit Metallen während des SC-1-Schritts verhindert werden, da die Metalle durch effiziente Komplexierung in Lösung gehalten werden.

Ziel dieser Arbeit war deshalb die Entwicklung einer solchen einstufigen Reinigungsprozedur für SC-1-Bäder.

### 3.2 Anforderungen an Komplexbildner für den Einsatz in SC-1-Bädern

Komplexbildner für die Reduktion von Metallabscheidungen in SC-1-Lösungen müssen sehr hohen Anforderungen genügen, die im Folgenden aufgelistet sind.

- *Komplexbildungseigenschaften*

Die Komplexbildungskonstanten müssen deutlich höher als die Affinität zu  $\text{OH}^-$ -Ionen bzw.  $\text{NH}_3$  sein, damit gewährleistet ist, dass sich die Metalle nicht als Hydroxide oder Aminkomplexe auf der Si-Oberfläche abscheiden. Insbesondere bei  $\text{Al}^{3+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$ , die Hydroxide mit Löslichkeitsprodukten von  $1,9 \cdot 10^{-33} \text{ mol}^4/\text{l}^4$  ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) bzw.  $5 \cdot 10^{-38} \text{ mol}^4/\text{l}^4$  ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) bilden, ist das nur schwer realisierbar. Grundsätzlich sollten möglichst viele kritische Metalle (vgl. Kapitel 3.4) in Lösung gehalten werden.

- *Stabilität*

Hohe Wasserstoffperoxidkonzentrationen und Temperaturen von ca. 70 – 80 °C erfordern eine hohe Oxidations- und Hydrolysebeständigkeit.

- *Löslichkeit*

Der Ligand und die gebildeten Komplexe müssen unter den SC-1-Bedingungen sehr gut löslich sein, damit es nicht zu einer Rekontamination der Siliciumoberfläche kommen kann.

- *Kinetik*

Zur Erzielung kurzer Reinigungszeiten muss die Komplexbildung schnell und ohne kinetische Hemmung ablaufen.

- *Oberflächenverhalten*

Weder der Ligand noch die gebildeten Komplexe dürfen an der Siliciumoberfläche adsorbieren, um eine Kontamination der Wafer auf diesem Wege auszuschließen. Beschädigungen der Siliciumoberfläche müssen in jedem Fall verhindert werden. Die Mobilisierung bereits gebundener Metalle sollte ebenfalls möglich sein.

- *Reinheit/Verfügbarkeit*

Die Liganden müssen in ausreichender Reinheit verfügbar sein bzw. entsprechende Reinigungsschritte ermöglichen, damit eine Kontamination der Wafer durch die Liganden ausgeschlossen werden kann. Wünschenswert wäre eine kommerzielle Verfügbarkeit oder eine akzeptable Synthese im technischen Maßstab.

### 3.3 Untersuchte Liganden

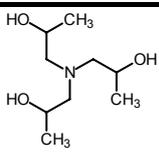
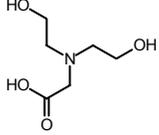
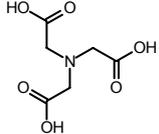
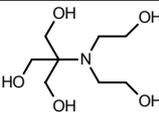
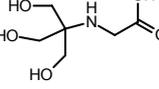
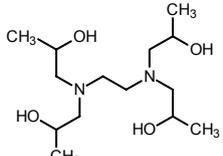
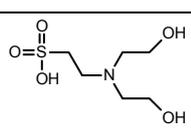
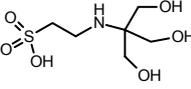
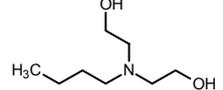
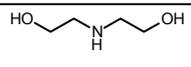
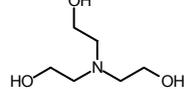
Ziel der Waferreinigung ist die Überführung von oberflächlich adsorbierten und schwerlöslichen Metallspezies in lösliche Komplexe bzw. die Verhinderung der Abscheidung bereits gelöster Spezies. Bei der Reinigung mit SC-1-Lösungen bilden Metalle wie Kupfer, Silber, Cobalt, Nickel oder Zink lösliche Ammin Komplexe<sup>80</sup>, die dreiwertigen Kationen wie z.B. Eisen oder Aluminium bilden dagegen schwerlösliche Hydroxide. Der Komplexbildner muss somit mit den jeweiligen Metallen stabilere Komplexe als die entsprechenden Ammin Komplexe bzw. Hydroxide bilden.

Ringmann et al.<sup>81-83</sup> konnte durch den Einsatz von Triethanolamin (TEA) Metallkontaminationen auf PFA-Oberflächen vermindern. Gärtner<sup>84</sup> zeigte, dass durch die Verwendung von TEA die Abscheidung von  $\text{Fe}^{3+}$  auf Siliciumoberflächen verringert werden kann. Für TEA als Komplexbildner sprachen dabei folgende Gründe:

- Die negativ geladenen Sauerstoffatome des deprotonierten Liganden besitzen eine wesentlich höhere Donorstärke als  $\text{OH}^-$ -Ionen<sup>85</sup>. Die daraus resultierende größere thermodynamische Stabilität der gebildeten TEA-Komplexe bewirkt beispielsweise sogar die Verdrängung von  $\text{OH}^-$ -Ionen aus Eisenhydroxid.
- Durch den induktiven Effekt des Stickstoffatoms wird die Acidität der terminalen Hydroxygruppen erhöht. In Isopropanol bestimmte Dissoziationskonstanten von TEA zeigen eine beinahe um zwei  $\text{pK}_a$ -Einheiten gesteigerte Acidität im Vergleich zu Ethanol ( $\text{pK}_a(\text{TEA}) = 18,86$ ,  $\text{pK}_a(\text{EtOH}) = 20,65$ )<sup>86</sup>. Eine ausreichende Deprotonierung des Liganden bei pH 9-10 ist somit sichergestellt.
- TEA ist unter den Bedingungen im SC-1-Bad weitgehend oxidationsstabil<sup>84</sup> und besitzt außerdem eine ausreichende Thermostabilität für die Anwendung bei höheren Temperaturen.

Ausgehend von TEA wurden deshalb strukturell ähnlich aufgebaute, kommerziell erhältliche Liganden nach den oben genannten Voraussetzungen ausgewählt und eingehender untersucht. Tabelle 4 zeigt die untersuchten Komplexbildner.

Tabelle 4 Ausgewählte Liganden

Ligand	Strukturformel	Name
1		1,1',1''-Nitrilotri-2-propanol
2		N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-glycin
3		Nitrilotriessigsäure
4		2,2-Bis-(Hydroxyethyl)-(iminotris)-(hydroxymethyl)-methan
5		N-(Tris(hydroxymethyl)-methyl)-glycin
6		Ethylendiamin-N,N,N',N'-tetra-2 propanol
7		N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-2-aminoethansulfonsäure
8		N-(Tris(hydroxymethyl)-methyl)-2-aminoethansulfonsäure
9		Pentaerythrit
10		N-Butyl-2,2'-iminodiethanol
11		Diethanolamin
12		Triethanolamin

Im Folgenden werden die Liganden nur noch nach der in dieser Tabelle verwendeten Numerierung benannt.

### **3.4 Untersuchte Metalle**

Während der SC-1-Reinigung und bei der späteren Herstellung von Halbleiterbauelementen bereiten einige ubiquitäre Metallionen große Schwierigkeiten. Besonders kritisch sind dabei die im Folgenden aufgeführten Metalle, die deshalb zur Überprüfung der Reinigungseffizienz herangezogen wurden.

- $\text{Fe}^{3+}$
- $\text{Zn}^{2+}$
- $\text{Ca}^{2+}$
- $\text{Ni}^{2+}$
- $\text{Al}^{3+}$

### **3.5 Allgemeine Vorgehensweise**

Die untersuchten Komplexbildner müssen bei der Reinigung zwei Grundvoraussetzungen erfüllen:

1. Metalle die sich gelöst im SC-1-Bad befinden müssen komplexiert werden und somit eine Abscheidung auf die Waferoberfläche verhindert werden.
2. Metalle die sich auf der Waferoberfläche befinden müssen mobilisiert und anschließend in Lösung gehalten werden, damit eine Rekontamination des Wafers vermieden werden kann.

Deshalb wurde bei allen Reinigungsversuchen zuerst die Oberflächenbelegung mit dem jeweiligen Metall in Abhängigkeit von der Metallkonzentration im SC-1-Bad bestimmt. Dazu wurde eine Metallstandardlösung zum SC-1-Bad gegeben. Die

daraus erhaltenen Oberflächenbelegungen geben einen Hinweis auf das Kontaminationsverhalten der gelösten Metallionen und dienen als Basis für die vergleichenden Versuche mit Ligandzugabe.

Anschließend wurde bei einer ausgewählten Metallkonzentration der Einfluss der einzelnen Liganden auf die Oberflächenbelegung bestimmt. Anhand dieser Ergebnisse wurden dann besonders wirksame Liganden ausgewählt und detaillierteren Untersuchungen unterzogen.

Zum Ende einer Versuchsreihe wurde die Reinigungswirkung der ausgewählten Liganden bei bereits kontaminierten Wafern bestimmt, um sicherzustellen, dass auch Verunreinigungen auf der Waferoberfläche mobilisiert werden können.

Zielsetzung war außerdem die Anzahl der zum SC-1-Bad zugesetzten Komplexbildner möglichst gering zu halten.

### **3.6 Maßnahmen zur Vermeidung von Kontaminationen**

Beim Arbeiten im Spuren- und Ultraspurenbereich hat die Vermeidung von Kontaminationen während der Probenbehandlung höchste Priorität. Ziel war es im Rahmen der Möglichkeiten eine optimale Behandlung der Proben zu gewährleisten und somit die Kontamination der Wafer während der Probenvorbereitung und Versuchsdurchführung zu minimieren.

Die Hauptkontaminationsquellen und die durchgeführten Gegenmaßnahmen sind im Folgenden aufgeführt:

- *Umgebungsluft*

Grundvoraussetzung für die Vermeidung von Kontamination aus der Umgebungsluft war der Einsatz einer "Clean-Bench". Alle Versuche und die Probenvorbereitung wurden unter einer Laminarflowbox durchgeführt. Auch die Bestimmung der Oberflächenbelegung mittels TXRF-Analyse erfolgte unter einer Laminarflowbox.

- *Mensch*

Der Operator stellt eine weitere Kontaminationsquelle dar. Während der Versuchsdurchführung können beispielsweise Hautpartikel oder Kleidungsfasern auf die Waferoberfläche gelangen. Durch die Verwendung von speziellen Reinraumanzügen konnte das Kontaminationsrisiko während der Versuchsdurchführung minimiert werden.
- *Materialien*

Für die Untersuchungen wurden ausschließlich Perfluoralkoxy (PFA)-Gefäße verwendet, die aufgrund ihrer sehr glatten Oberfläche und der geringen Bulkverunreinigungen besonders gut für den Einsatz in der Spurenanalytik geeignet sind. Nach dem Gebrauch wurden die PFA-Gefäße mehrmals gespült, mit verdünnter Salpetersäure gefüllt und anschließend 30 min in ein Ultraschallbad gestellt.
- *Chemikalien*

Alle für das SC-1-Bad eingesetzten Chemikalien waren von höchster Reinheit und entsprechen dem Super Large Scale Integration (SLSI)-Standard. Beim Abmessen der Chemikalien wurden ausschließlich PFA-Dispenser eingesetzt, um das Kontaminationsrisiko zu minimieren. Die Chemikalien konnten so direkt aus dem gelieferten Spezial-Gefäßen entnommen werden.
- *Durchführung*

Um eine optimale Benetzung der Oberfläche sicherzustellen, wurden die Wafer während der SC-1-Reinigung in einem extra angefertigten "Korb" aus PFA aufbewahrt. Die Wafer stehen in diesem Korb und werden nur an den Kanten gehalten, so dass es nicht zu Überlagerungen von zwei Wafern während des SC-1-Prozesses kommen kann.
- *Trocknung*

Bei der Trocknung der Substrate kam eine N<sub>2</sub>-Pistole zum Einsatz, die den Trocknungsvorgang erheblich verkürzt. Mit Hilfe des hohen Drucks von 10 bar kann der Flüssigkeitsfilm auf der Waferoberfläche gezielt in sehr kurzer Zeit entfernt werden.

- *Transport*

Während der Überführung zur TXRF-Analyse wurden die Wafer in einer speziellen staub- und ausdünstungsfreien Box aufbewahrt.

Alle beschriebenen Sicherheitsvorkehrungen minimieren die Kontamination der Wafer auf ein Mindestmass. Beim Arbeiten im Spuren- und Ultraspurenbereich treten trotzdem nichtlineare Effekte auf, die häufig auf lokale Effekte, wie z.B. Keim- oder Inselbildung zurückzuführen sind. Solche Effekte führen, u. a. wegen der begrenzten Messfläche bei der TXRF-Bestimmung, zu stark schwankenden Ergebnissen.

### **3.7 Versuchsdurchführung**

Die Versuche zur Bestimmung von Oberflächenbelegungen mit Metallen wurden in zuvor mit verdünnter  $\text{HNO}_3$  gereinigten PFA-Gefäßen durchgeführt. In das PFA-Gefäß wurden  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  entsprechend der gewünschten SC-1-Badzusammensetzung gegeben. Das SC-1-Bad wurde durch ein thermostatisierbares Wasserbad auf  $70\text{ }^\circ\text{C}$  temperiert und je nach Versuch mit der entsprechenden Menge an Metallstandardlösung versetzt. Zur Reduzierung des Waferverbrauchs wurden Waferbruchstücke (Substrate) anstelle ganzer Wafer eingesetzt. Bei den Substraten handelt es sich um  $2,3 \times 2,3$  cm große Bruchstücke, die mit Hilfe eines Glasschneiders aus 6-Zoll-Wafern erhalten wurden. Jeweils 3 Substrate wurden dann 10 min dem SC-1-Bad ausgesetzt. Anschließend wurden die behandelte Substrate in ein Bad mit hochreinem, ultrafiltriertem Wasser (UPW, Ultra Pure Water) getaucht und mit gefiltertem  $\text{N}_2$  trockengeblasen. Die behandelten Substrate wurden dann mit etwas Hochvakuumfett auf einem 6-Zoll-Wafer fixiert und die Oberflächenbelegung mittels TXRF bestimmt.

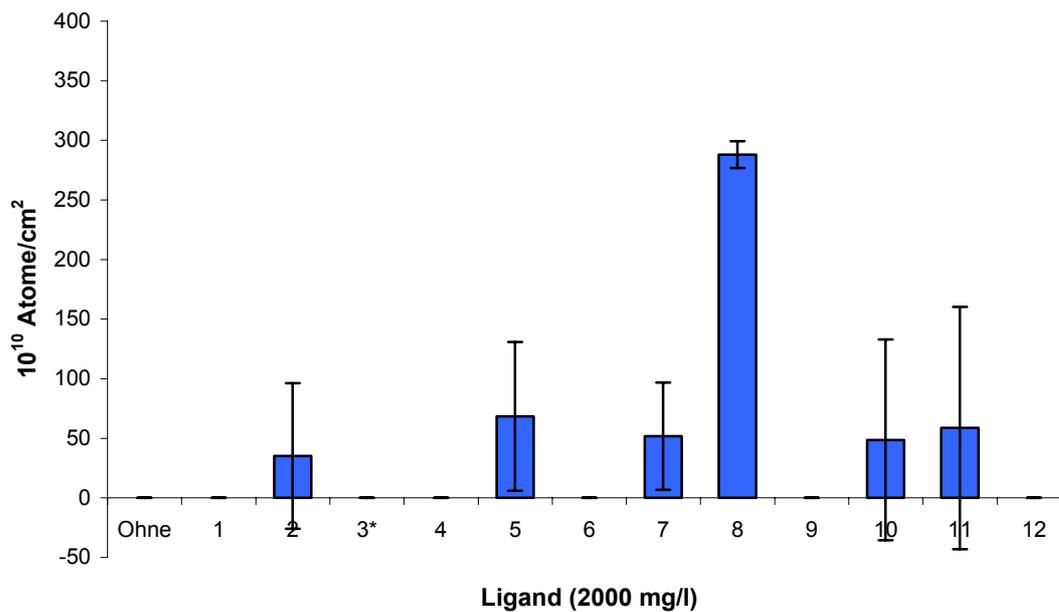
### **3.8 *Kontamination durch die Liganden***

Parallel zu den Oberflächenbelegungen mit den einzelnen Metallen wurde auch das Kontaminationspotential der Liganden untersucht. Dabei wird festgestellt, ob der Wafer bereits durch die Anwesenheit der Liganden im SC-1-Bad kontaminiert wird. Diese Untersuchungen wurden für Fe, Zn, Ca, Ni und Al durchgeführt. Für Ni konnten keine Kontaminationen festgestellt werden, weshalb auf Ni in diesem Kapitel nicht weiter eingegangen wird.

Aufgrund von Vorversuchen zur Wirksamkeit der Liganden wurde eine Ligandkonzentration von 2000 mg/l ausgewählt. Höhere Konzentrationen wurden in keinem Fall eingesetzt, so dass dieser Wert der maximalen Ligandkonzentration bei den Untersuchungen entspricht.

### 3.8.1 Kontaminationslevel für Fe

Die Oberflächenbelegungen mit Fe wurden für alle 12 eingesetzten Komplexbildner, sowie für eine Referenz ohne Ligandzugabe, bestimmt und sind in Abbildung 18 dargestellt.

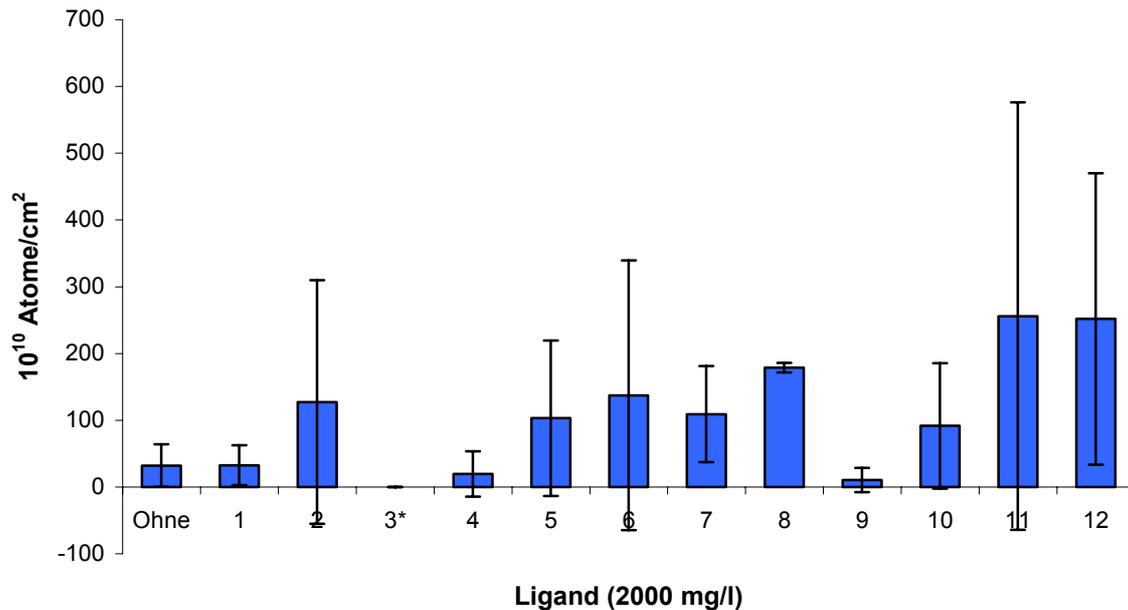


**Abbildung 18** Bestimmung des Kontaminationslevels durch die Liganden für Fe bei verschiedenen Ligandkonzentrationen im SC-1-Bad mittels TXRF-Analyse  
\* bei Ligand 3 wurden aufgrund seiner geringeren Löslichkeit nur 500 mg/l eingesetzt

Die Kontamination durch die Liganden ist in den meisten Fällen sehr gering. Bei den Liganden 1, 3, 4, 6, 9 und 12 kann keine Verunreinigung durch die Komplexbildner nachgewiesen werden. Die Kontamination durch die Liganden 2, 5, 7, 10 und 11 ist unter Einbeziehung der Standardabweichungen vernachlässigbar. Lediglich Ligand 8 führt zu einer Verunreinigung. Untersuchungen mit Graphitofen-Atomabsorptionsspektroskopie (GFAAS) bestätigten eine Kontamination des Liganden im unteren ppm-Bereich.

### 3.8.2 Kontaminationslevel für Zn

Entsprechend den Versuchen zu Fe wurden auch die Kontaminationslevel der Liganden für Zn bestimmt. Die gemessenen Oberflächenbelegungen mit Zn sind in Abbildung 19 zusammengestellt.

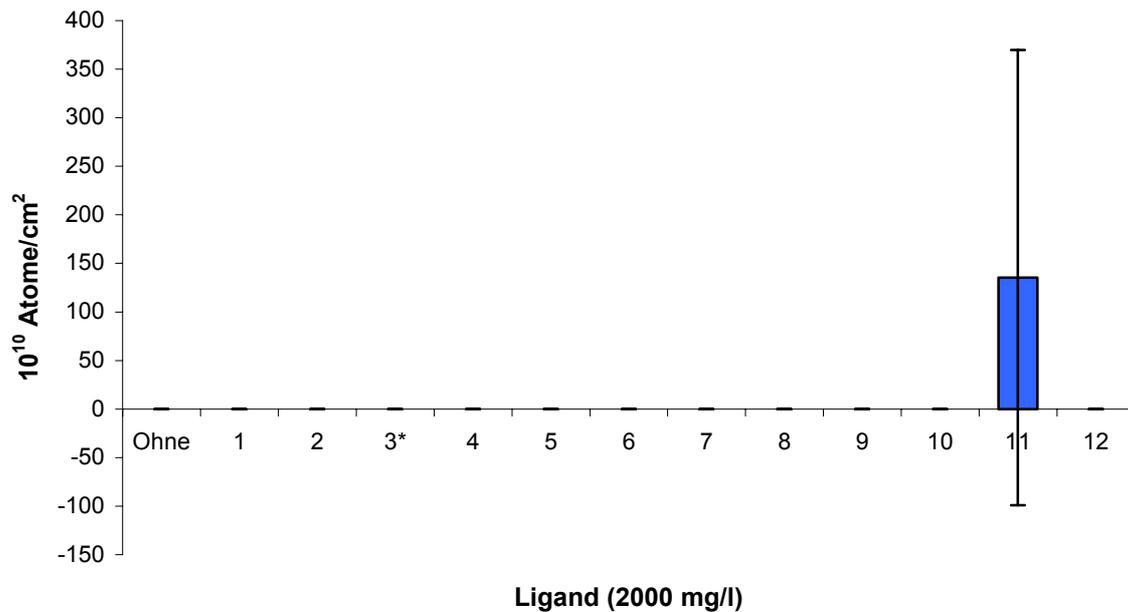


**Abbildung 19** Bestimmung des Kontaminationslevels durch die Liganden für Zn bei verschiedenen Ligandkonzentrationen im SC-1-Bad mittels TXRF-Analyse  
\* bei Ligand 3 wurden aufgrund seiner geringeren Löslichkeit nur 500 mg/l eingesetzt

Abgesehen von Ligand 3 kann eine mehr oder weniger starke Kontamination der Waferoberfläche nicht ausgeschlossen werden. Eine mögliche Erklärung für die gefundenen Werte ist die Kontamination der Liganden mit Zn (vgl. Kapitel 3.10.2). Die relativ großen Standardabweichungen könnten trotz der Verwendung einer Laminarflowbox auf Verunreinigungen aus der Umgebungsluft zurückzuführen sein.

### 3.8.3 Kontaminationslevel für Ca

In Abbildung 20 sind die Werte für die Kontamination mit Ca durch die eingesetzten Liganden dargestellt.

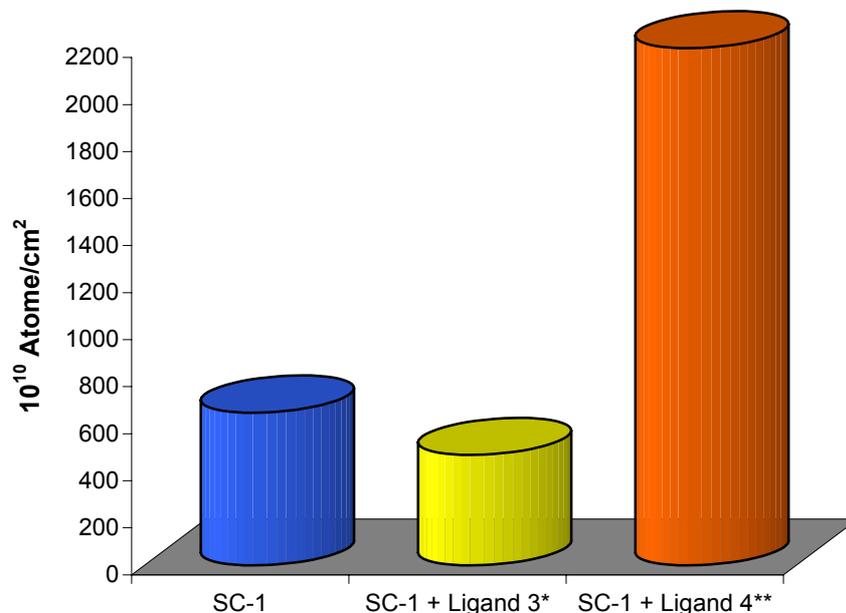


**Abbildung 20** Bestimmung des Kontaminationslevels durch die Liganden für Ca bei verschiedenen Ligandkonzentrationen im SC-1-Bad mittels TXRF-Analyse  
\* bei Ligand 3 wurden aufgrund seiner geringeren Löslichkeit nur 500 mg/l eingesetzt

Aus Abbildung 20 wird ersichtlich, dass die Kontamination mit Ca durch die eingesetzten Liganden keine Rolle spielt. Lediglich bei Liganden 11 ist eine Verunreinigung der Si-Oberfläche nicht auszuschließen.

### 3.8.4 Kontaminationslevel für Al

Die Untersuchungen der Al-Kontaminationen durch die Liganden stellen einen Sonderfall dar. Al kann mittels TXRF-Analyse nicht nachgewiesen werden. Deshalb wurden die Untersuchungen mit Al erst nachträglich und unter Einbeziehung der erhaltenen Ergebnisse für die einzelnen Metallkontaminationen durchgeführt. Die Al-Verunreinigungen auf der Waferoberfläche werden mit Hilfe von Vapor Phase Decomposition–Atomic Absorption Spectrometry (VPD-AAS) durchgeführt und beschränken sich auf die Liganden 3 und 4. Die erhaltenen Werte für die Oberflächenbelegung mit Al sind in Abbildung 21 dargestellt.



**Abbildung 21** Bestimmung der Oberflächenbelegung mit Al mittels VPD-AAS bei Zugabe von Ligand 3 und 4 zum SC-1-Bad

\* 500 mg/l Ligand 3 im SC-1-Bad

\*\* 2000 mg/l Ligand 4 im SC-1-Bad

Aus Abbildung 21 wird ersichtlich, dass die Oberflächenbelegung mit Al bereits nach der Reinigung mit dem SC-1-Bad ohne Ligandzugabe relativ hoch ist. Durch die Verwendung von Ligand 4 nimmt die Kontamination mit Al nochmals zu. Der Grund dafür liegt an der Verunreinigung des Liganden mit Al. Untersuchungen von Ligand 4 mittels Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) haben

ergeben, dass dieser mit 1,5 ppm Al verunreinigt ist. Eine Aufreinigung des Liganden kann dieses Problem beheben.

Die Zugabe von Ligand 3 führt dagegen zu einer reduzierten Oberflächenbelegung mit Al. Damit ist sichergestellt, dass durch die Verwendung von Ligand 3 keine Kontamination der Wafer mit Al erfolgt, sondern die Abscheidung von Al sogar reduziert wird.

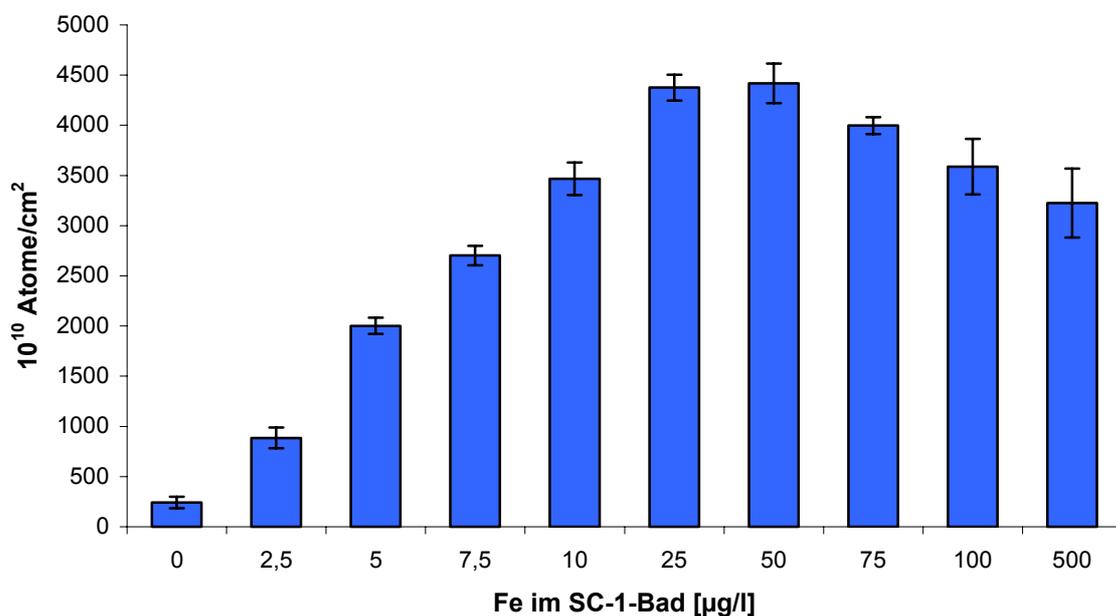
### **3.8.5 Zusammenfassung**

Die Bestimmungen der Kontaminationslevel der Liganden für Fe, Zn, Ca, Ni und Al liefern für die einzelnen Elemente sehr unterschiedliche Ergebnisse. Bezogen auf Ca und Ni besteht durch die eingesetzten Komplexbildner keine Kontaminationsgefahr für die Waferoberfläche. Bei Fe führt lediglich Ligand 8 zu einer Verunreinigung des Wafers. Die Untersuchungen zeigen allerdings, dass eine Kontamination mit Zn nicht ausgeschlossen werden kann. Aufgrund der sehr großen Standardabweichungen liegt jedoch die Vermutung nahe, dass die Verunreinigungen in erster Linie aus der Umgebung stammen. Die Ausnahme bildet Ligand 3 bei dem keine Kontamination der Si-Oberfläche durch den Liganden nachgewiesen werden kann. Dieser Befund zeigt sich auch bei Al. Hier gelingt durch den Einsatz von Ligand 3 sogar eine Reduzierung der sehr hohen Grundkontamination mit Al.

### 3.9 Untersuchungen mit Eisen

#### 3.9.1 Oberflächenbelegung mit Eisen

Zu Beginn der Untersuchungen wird der Einfluss der Oberflächenbelegung mit Fe in Abhängigkeit von der Fe-Konzentration im SC-1-Bad bestimmt. Die erhaltenen Werte sind in Abbildung 22 dargestellt.

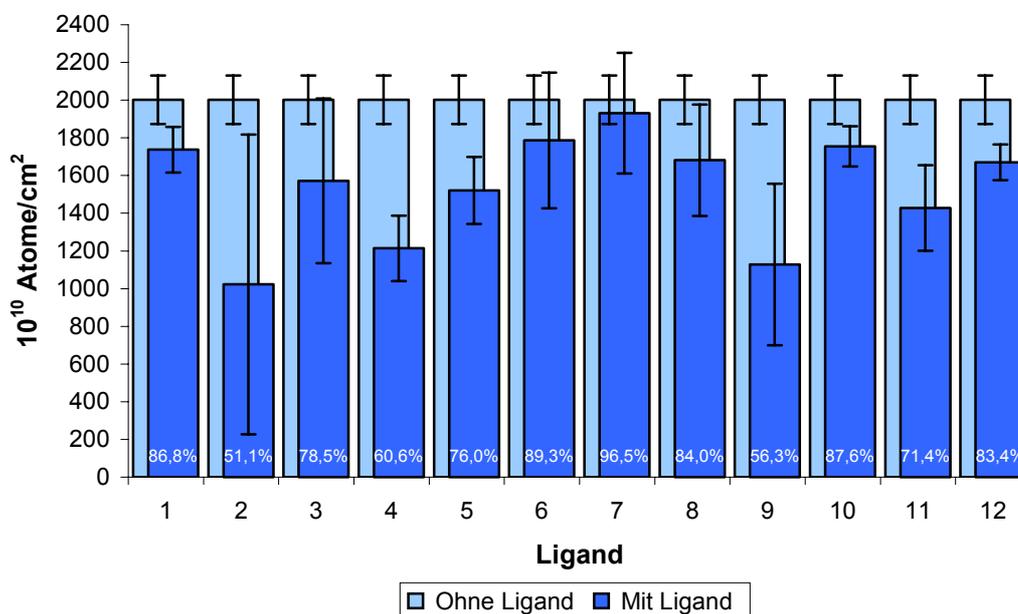


**Abbildung 22** Bestimmung der Oberflächenbelegung mittels TXRF-Analyse bei verschiedenen Fe-Konzentrationen im SC-1-Bad

Aus Abbildung 22 wird deutlich, dass mit steigender Fe-Konzentration im SC-1-Bad auch die Oberflächenbelegung auf dem Wafer zunimmt. Hierbei zeigt sich zwischen 0 und 25  $\mu\text{g/l}$  Fe ein linearer Anstieg. Bei Konzentrationen über 25  $\mu\text{g/l}$  tritt eine Sättigung der Oberfläche ein und bei einer weiteren Erhöhung des Fe-Gehalts zeigt sich sogar eine geringere Oberflächenbelegung mit Fe. Ein Grund hierfür könnte die Zusammenballung des im SC-1-Bad gebildeten  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  sein, wodurch die Abscheidung des Fe auf die Waferoberfläche erschwert wird. Für die weiteren Untersuchungen wurde deshalb mit einer Fe-Konzentration zwischen 0 und 50  $\mu\text{g/l}$  gearbeitet, um im linearen Bereich zu bleiben.

### 3.9.2 Oberflächenbelegung mit Eisen bei Zugabe von Ligand

Der Einfluss der Liganden auf die Abscheidung mit Fe wurde durch Zugabe des jeweiligen Liganden zu einem SC-1-Bad ermittelt, das 5 µg/l Fe enthält. Dieser Fe-Gehalt führt zu einer Kontamination der Wafer, die in der Mitte des linearen Anstiegs der Oberflächenbelegung liegt (vgl. Abbildung 22). Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 23 dargestellt.



**Abbildung 23** Bestimmung der Oberflächenbelegung mittels TXRF-Analyse bei 5 µg/l Fe und  $2 \cdot 10^{-4}$ -molarem Überschuss an Ligand im SC-1-Bad

Alle eingesetzten Komplexbildner führen zu einer Reduzierung der Oberflächenbelegung mit Fe. Dies bestätigt, dass sich die ausgewählten Liganden prinzipiell zur Komplexierung von Fe eignen.

Während die meisten Komplexbildner eine Fe-Abscheidung auf die Si-Oberfläche um durchschnittlich 15 % verringern, liefern die Liganden 2, 4 und 9 wesentlich bessere Ergebnisse. Durch den Einsatz dieser Liganden kann die Oberflächenbelegung mit Fe auf die Hälfte reduziert werden.

Deshalb wurden mit den Komplexbildnern 2, 4 und 9 eingehendere Versuche durchgeführt.

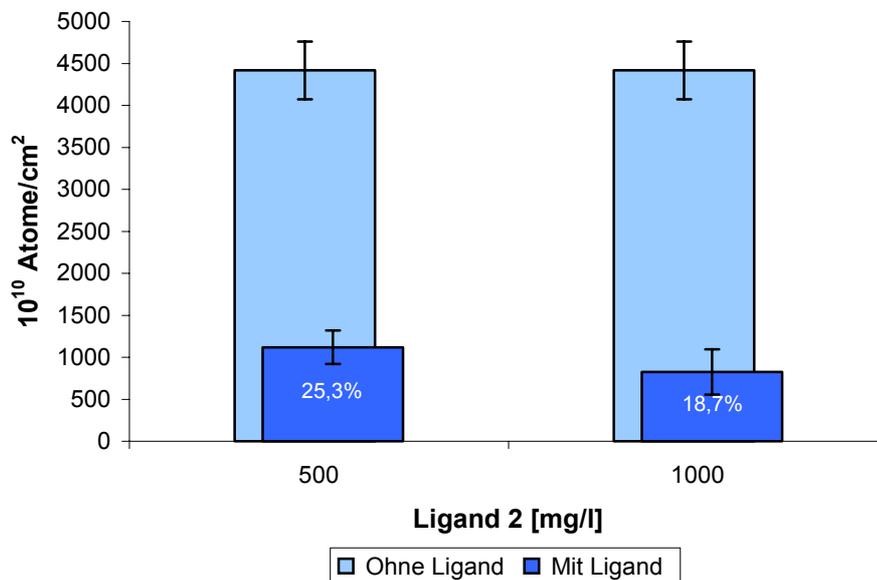
### **3.9.3 Detaillierte Untersuchung der Liganden 2, 4 und 9**

Für die weitergehenden Untersuchungen der Liganden 2, 4 und 9 wurde deren Einfluss auf die Fe-Abscheidung auf die Si-Oberfläche bei 5 und 50 µg/l Fe im SC-1-Bad bestimmt. Die Auswahl von 5 und 50 µg/l Fe erfolgte, weil die resultierenden Kontaminationen bei 5 µg/l in der Mitte und bei 50 µg/l am Ende des linearen Bereiches der Oberflächenbelegung liegen (vgl. Abbildung 22). Auch die Konzentration der Liganden wurde zwischen 500 und 1000 mg/l variiert, um die Auswirkung der Ligandkonzentration auf die Oberflächenbelegung zu bestimmen.

#### **3.9.3.1 Oberflächenbelegung bei 50 µg/l Eisen im SC-1-Bad**

Zunächst wurde die Bestimmung der Oberflächenbelegung mit Fe bei 50 µg/l im SC-1-Bad und Zugabe von Ligand 2 durchgeführt.

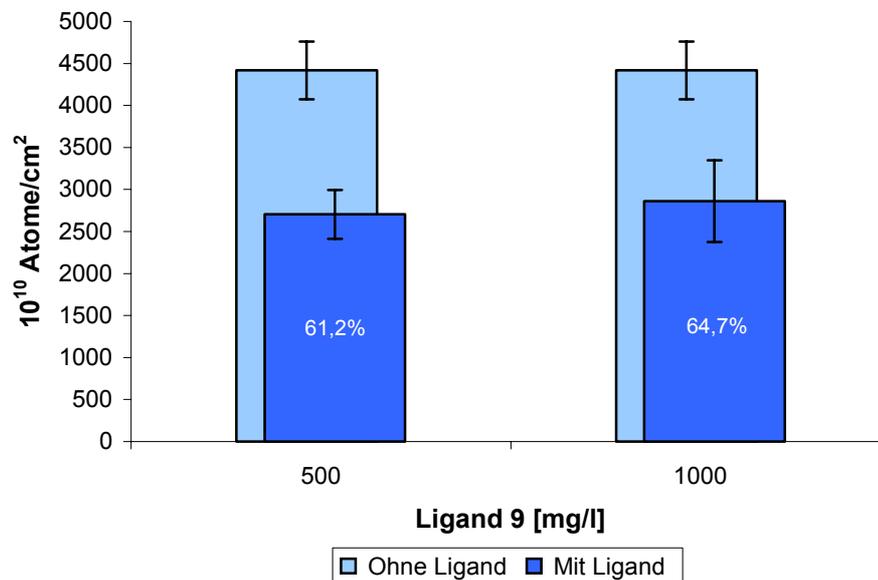
Abbildung 24 zeigt die erhaltenen Ergebnisse für Ligand 2.



**Abbildung 24** Bestimmung der Oberflächenbelegung mittels TXRF-Analyse bei Zugabe von 50  $\mu\text{g/l}$  Fe und 500 bzw. 1000 mg/l Ligand 2 zum SC-1-Bad

Durch den Einsatz von Ligand 2 gelingt eine deutliche Reduzierung der Fe-Kontamination des Wafers. Die Oberflächenbelegung mit Fe kann bei 500 mg/l auf 25 % und bei 1000 mg/l auf etwa 19 % des ursprünglichen Werts ohne Ligandzugabe gesenkt werden. Die Verdoppelung der Ligandmenge führt aber unter Berücksichtigung der Standardabweichung zu keiner signifikanten Verbesserung.

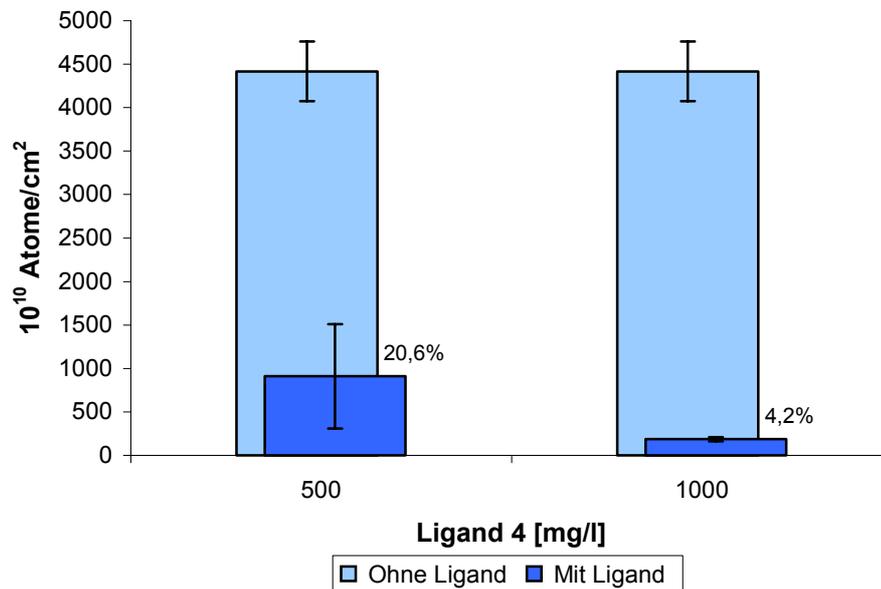
Ein ähnlicher, wenn auch nicht so deutlicher Effekt zeigt sich bei Ligand 9. (vgl. Abbildung 25)



**Abbildung 25** Bestimmung der Oberflächenbelegung mittels TXRF-Analyse bei Zugabe von 50 µg/l Fe und 500 bzw. 1000 mg/l Ligand 9 zum SC-1-Bad

Durch die Verwendung von Ligand 9 gelingt eine Verminderung der Fe-Oberflächenbelegung bei 50 µg/l Fe im SC-1-Bad um ca. 38 %. Die nahezu identischen Werte bei den unterschiedlichen Ligandmengen machen deutlich, dass bereits eine Zugabe von 500 mg/l Ligand 9 ausreicht.

Anders zeigt sich die Situation beim Einsatz von Ligand 4. Die erhaltenen Oberflächenbelegungen mit Fe bei 50 µg/l Fe im SC-1-Bad und Zugabe von Ligand 4 sind in Abbildung 26 dargestellt.

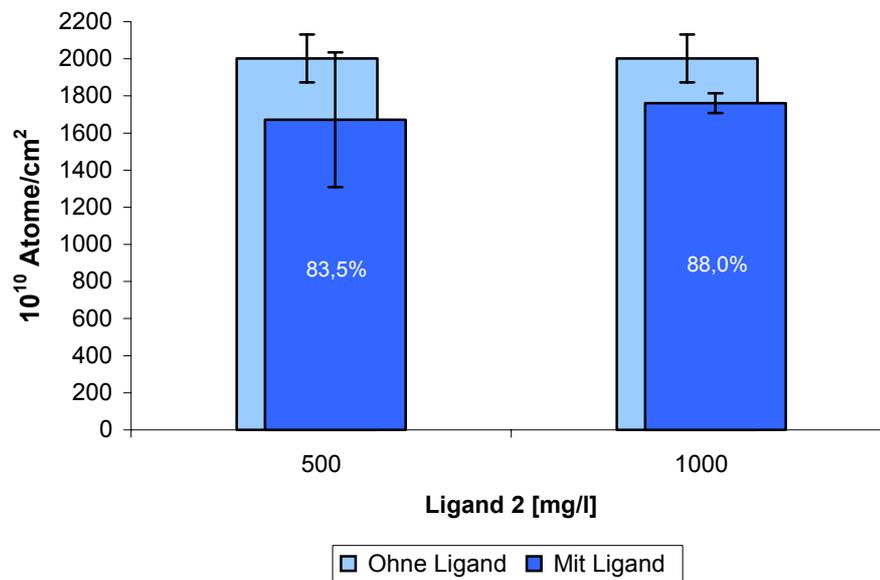


**Abbildung 26** Bestimmung der Oberflächenbelegung mittels TXRF-Analyse bei Zugabe von 50  $\mu\text{g/l}$  Fe und 500 bzw. 1000 mg/l Ligand 4 zum SC-1-Bad

Durch den Einsatz von Ligand 4 gelingt eine deutliche Reduzierung der Fe-Kontamination auf dem Wafer. Bei Zugabe von 500 mg/l Ligand 4 wird die Abscheidung des Fe um 80 % verringert, bei 1000 mg/l Ligand 4 im SC-1-Bad kann die Oberflächenbelegung sogar auf 4 % des Wertes ohne Ligandzugabe reduziert werden. Die Verdoppelung der Ligandkonzentration bewirkt also nochmals eine Verminderung der Fe-Verunreinigungen auf der Si-Oberfläche. Durch die Erhöhung der Ligandkonzentration wird das chemische Gleichgewicht auf die Seite des gebildeten Komplexes verschoben und somit die Kontamination deutlich verringert. Dies zeigt sich auch durch die wesentlich geringere Standardabweichung bei den Versuchen mit 1000 mg/l Ligand 4.

### 3.9.3.2 Oberflächenbelegung bei 5 µg/l Eisen im SC-1-Bad

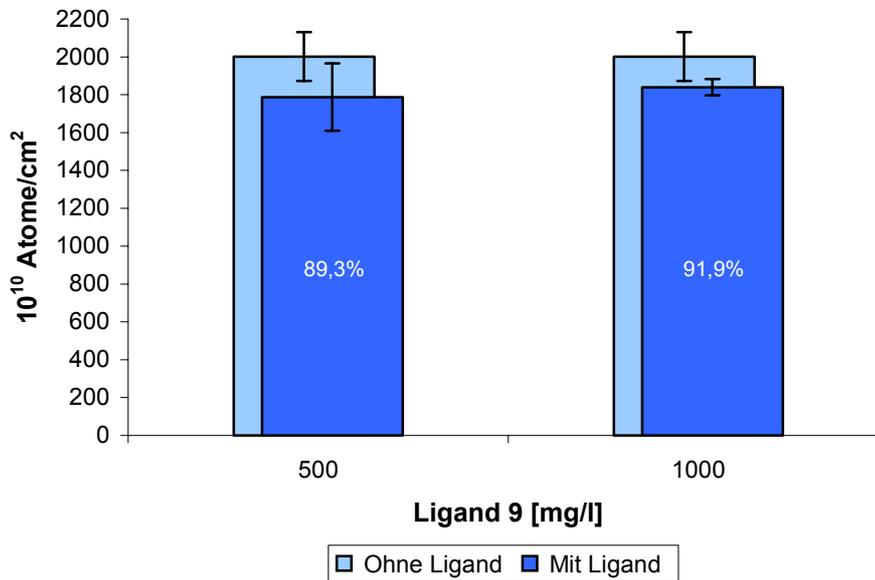
Der Einfluss der Liganden auf die Oberflächenbelegung mit Fe wurde im Folgenden bei einer Fe-Konzentration von 5 µg/l im SC-1-Bad untersucht. Abbildung 27 zeigt die erhaltenen Ergebnisse für Ligand 2.



**Abbildung 27** Bestimmung der Oberflächenbelegung mittels TXRF-Analyse bei Zugabe von 5 µg/l Fe und 500 bzw. 1000 mg/l Ligand 2 zum SC-1-Bad

Im Vergleich zu den Versuchen mit 50 µg/l Fe zeigt sich, dass durch den Einsatz von Ligand 2 bei beiden Ligandkonzentrationen nur noch eine Reduzierung der Kontamination um ca. 15 % erreicht wird. Wie schon bei den Untersuchungen mit 50 µg/l Fe spielt dabei die gewählte Ligandkonzentration keine Rolle. Die Stabilität des gebildeten Fe-Komplexes ist unter diesen Bedingungen nicht mehr ausreichend um eine signifikante Verminderung bei der Verunreinigung der Wafer zu erzielen.

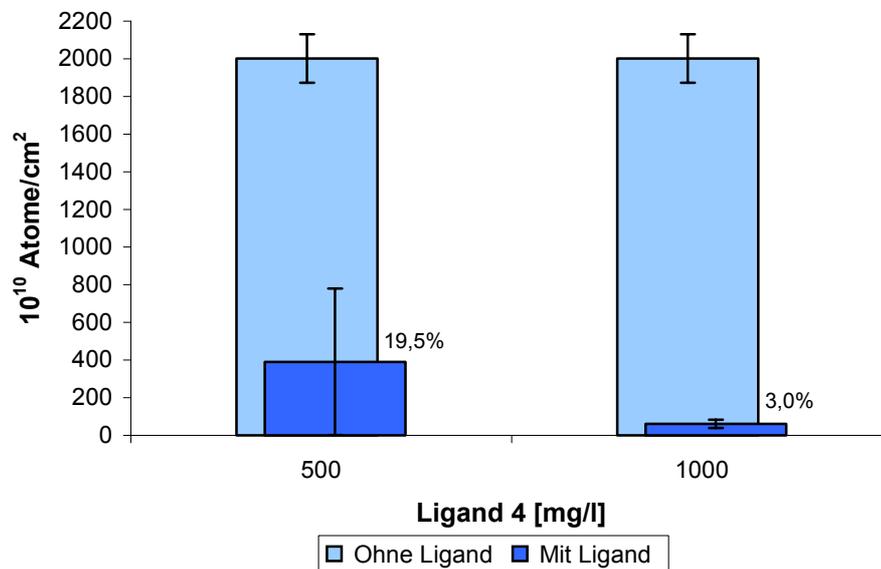
In Abbildung 28 wird der Einfluss von Ligand 9 bei 5 µg/l Fe im SC-1-Bad dargestellt.



**Abbildung 28** Bestimmung der Oberflächenbelegung mittels TXRF-Analyse bei Zugabe von 5 µg/l Fe und 500 bzw. 1000 mg/l Ligand 9 zum SC-1-Bad

Entsprechend der Ergebnisse von Ligand 2, kann auch Ligand 9 die Abscheidung von Fe auf die Waferoberfläche nur noch geringfügig reduzieren. Die Oberflächenbelegung mit Fe kann auf 90 % des Werts ohne Zugabe des Liganden verringert werden. Die zugegebene Ligandmenge besitzt dabei keinen Einfluss auf die Oberflächenbelegung.

Die Ergebnisse der Versuche mit Ligand 4 zeigt Abbildung 29. Die erhaltenen Werte bestätigen nochmals die Untersuchungen mit 50 µg/l Fe. Es wird deutlich, dass durch den Einsatz von Ligand 4 die Oberflächenbelegung mit Fe drastisch reduziert werden kann.



**Abbildung 29** Bestimmung der Oberflächenbelegung mittels TXRF-Analyse bei Zugabe von 5  $\mu\text{g/l}$  Fe und 500 bzw. 1000 mg/l Ligand 4 zum SC-1-Bad

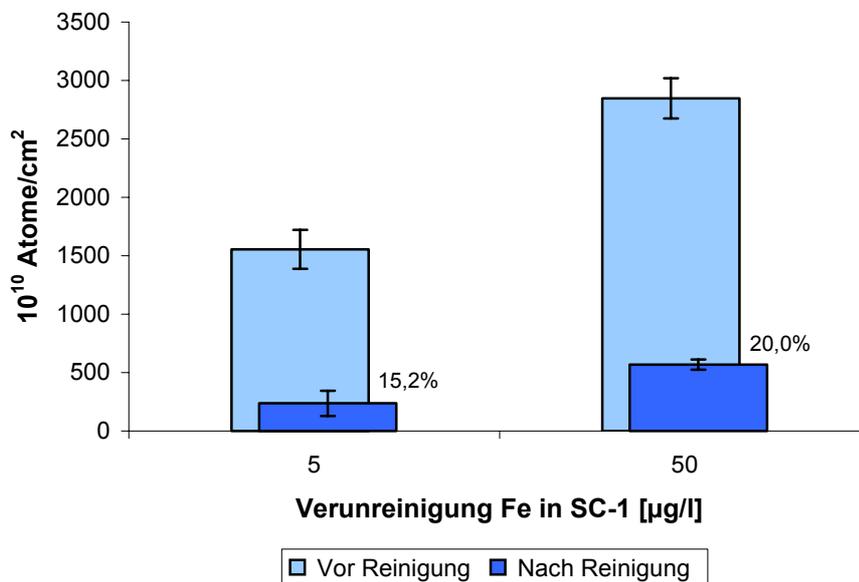
Während bei einer Zugabe von 500 mg/l Ligand zum SC-1-Bad eine Reduzierung der Oberflächenbelegung des Wafers mit Fe auf 19,5 % des Ausgangswerts gelingt, kann beim Einsatz von 1000 mg/l Ligand 4 die Abscheidung von Fe auf die Si-Oberfläche nahezu vollständig verhindert werden. Die Verunreinigung mit Fe beträgt nur noch 3 % der ursprünglichen Fe-Oberflächenbelegung. Wie bei den Versuchen mit 50  $\mu\text{g/l}$  Fe kann die Kontamination durch die Verdopplung der Ligandmenge signifikant verringert werden.

### 3.9.3.3 Untersuchung der Reinigungswirkung der Liganden 2, 4 und 9

Die bisherigen Untersuchungen konnten zeigen, dass durch den Einsatz von Komplexbildnern eine Abscheidung von Metallen aus der SC-1-Lösung unterbunden werden kann. Ein weiterer wichtiger Gesichtspunkt ist aber auch die Mobilisierung von bereits auf der Oberfläche befindlichen Metallen, die mit Hilfe des SC-1-Bads entfernt werden sollen. Deshalb wurden die Liganden 2, 4 und 9 auf ihre Reinigungs-

wirkung untersucht. Dazu wurden 6 Waferbruchstücke (Substrate) zuerst in einem SC-1-Bad mit Fe bei 5 und 50  $\mu\text{g/l}$  Fe im SC-1-Bad verunreinigt. 3 der Substrate wurden dann mittels TXRF gemessen und somit die Oberflächenbelegung mit Fe bestimmt. Die anderen 3 Substrate wurden in einem zweiten SC-1-Bad unter Zusatz des jeweiligen Liganden gereinigt und anschließend die Oberflächenbelegung mit Fe bestimmt.

Zum Vergleich erfolgte auch eine Reinigung von verunreinigten Substraten ohne Zugabe eines Liganden. Abbildung 30 zeigt die Reinigungswirkung des SC-1-Bads ohne Zusatz.

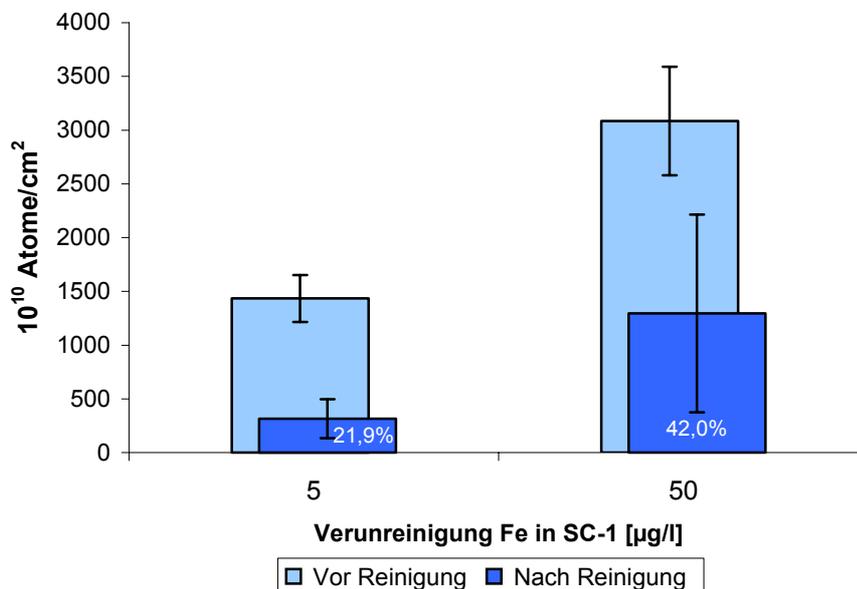


**Abbildung 30** Reinigungswirkung des SC-1-Bads ohne Zusatz bei bereits kontaminierten Wafern

Durch die Ätzwirkung des SC-1-Bads werden die obersten Atomlagen des Wafers entfernt und dadurch die darin befindlichen Fe-Ionen mobilisiert. Die deutliche Reduzierung der Fe-Kontamination spricht für die Wirkungsweise des SC-1-Schritts, es muss jedoch angemerkt werden, dass es sich bei diesem Versuch auch um eine "Verdünnung" handelt. Die verunreinigten Substrate werden nämlich in ein SC-1-Bad ohne Zusatz gegeben. Die Ätzwvorgänge und die damit verbundene Mobilisierung der Fe-Ionen bewirken eine Kontamination der SC-1-Lösung, wobei die entstehende Fe-Konzentration im SC-1-Bad weitaus geringer ist als bei den Referenzuntersuchungen

mit 5 und 50  $\mu\text{g/l}$ . Dadurch kommt es zu einer Reduzierung der Oberflächenkontamination. Jedoch gelingt keine vollständige Entfernung der Fe-Verunreinigungen. Es können also entweder nicht alle Fe-Ionen von der Waferoberfläche mobilisiert werden oder die durch die Reinigung in Lösung befindlichen Fe-Ionen können nicht an einer Rekontamination der Substrate gehindert werden.

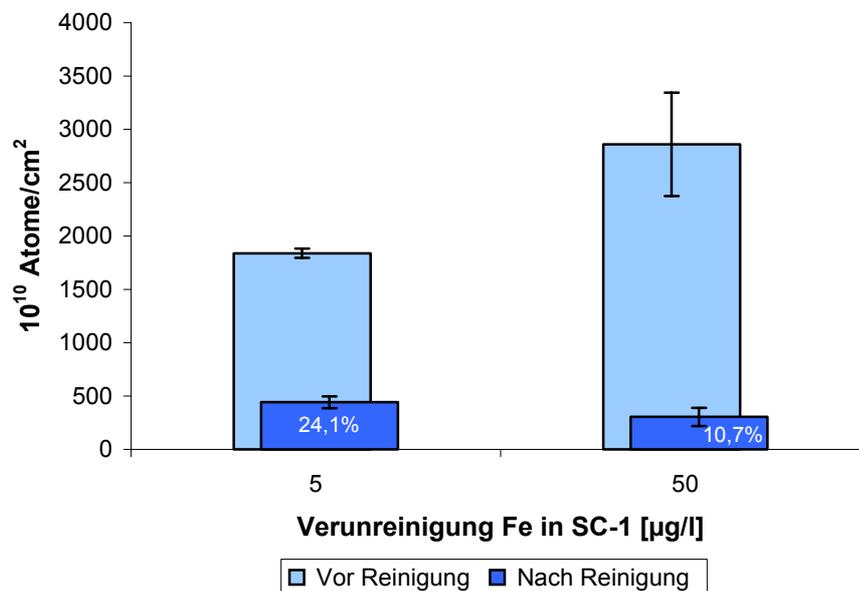
Ein ähnliches Ergebnis wird auch durch die Verwendung von Ligand 2 erzielt (vgl. Abbildung 31). Die Reinigung der zuvor verunreinigten Substrate erfolgt in einem SC-1-Bad, in dem 1000 mg/l Ligand 2 enthalten sind.



**Abbildung 31** Reinigungswirkung von Ligand 2 bei bereits kontaminierten Wafern

Die Ergebnisse von Ligand 2 sind im Wesentlichen mit der Reinigung ohne Ligandzugabe vergleichbar. Bei den mit 50  $\mu\text{g/l}$  verunreinigten Substraten kann die Oberflächenbelegung jedoch nur auf 42 % des Ausgangswertes gesenkt werden. Durch den Einsatz von Ligand 2 kann somit keine bessere Reinigungswirkung erzielt werden.

Die Effektivität der Reinigung mit 1000 mg/l Ligand 9 ist in Abbildung 32 dargestellt.

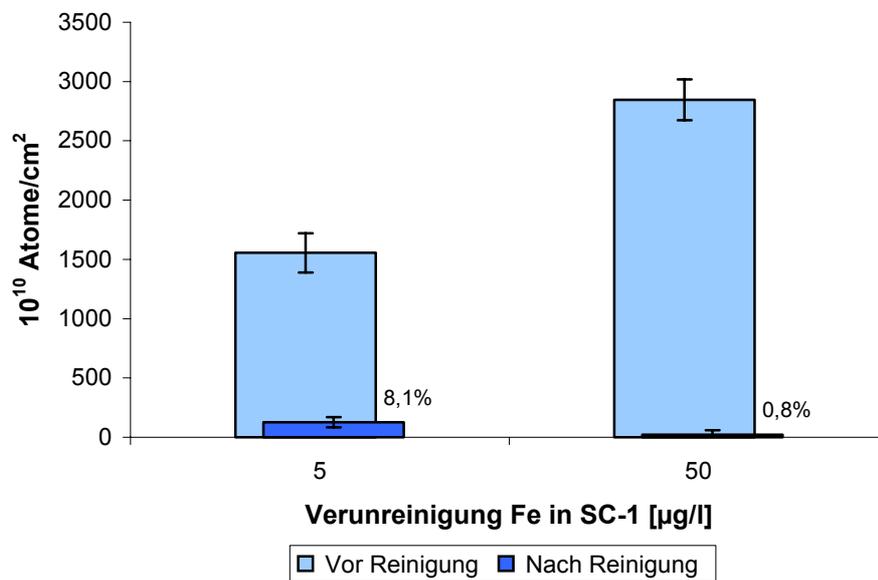


**Abbildung 32** Reinigungswirkung von Ligand 9 bei bereits kontaminierten Wafern

Durch Ligand 9 gelingt eine Reduzierung der Oberflächenbelegung, die vergleichbar mit der Reinigung ohne Ligandzugabe ist. Bei den mit 50 µg/l Fe verunreinigten Substraten zeigt sich im Vergleich zur Behandlung ohne Ligand eine deutliche Verbesserung. Dies deutet daraufhin, dass die in Lösung gebrachten Ionen durch den Liganden komplexiert werden und somit die Waferoberfläche nicht erneut kontaminieren können.

Für die Versuche mit Ligand 4 wurden aufgrund der in Kapitel 3.9.3.1 und 3.9.3.2 erhaltenen Ergebnisse 2000 mg/l Ligand 4 eingesetzt. Bei 500 mg/l Ligandzugabe konnte die volle Leistungsfähigkeit des Liganden nicht ausgeschöpft werden. Deshalb erfolgte die Zugabe von 2000 mg/l Ligand 4.

In Abbildung 33 sind die Oberflächenbelegungen mit Fe vor und nach der Reinigung mit Ligand 4 dargestellt.



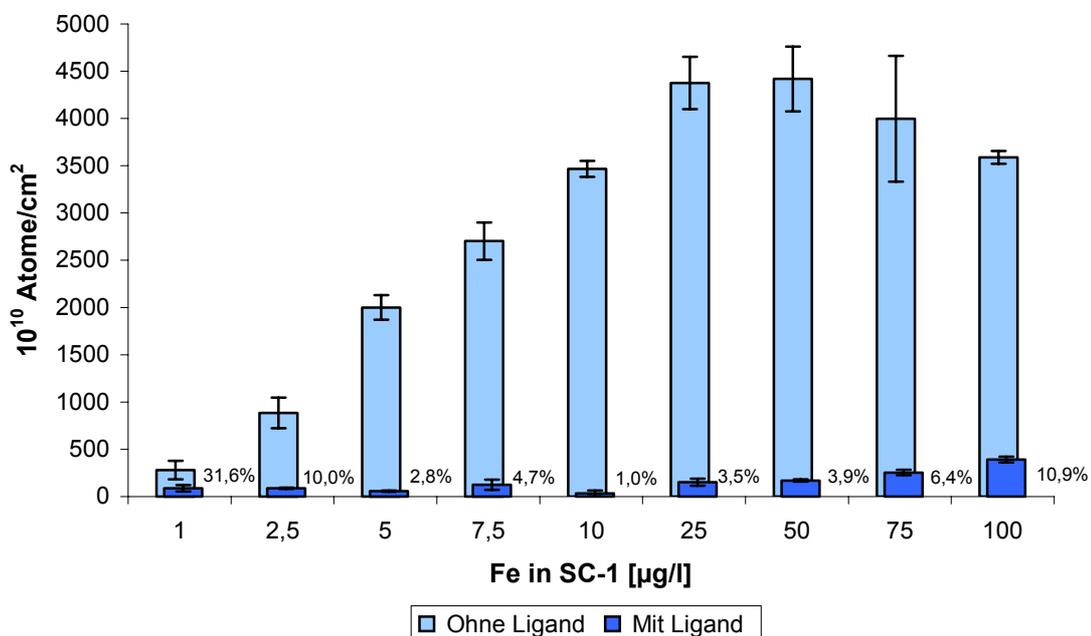
**Abbildung 33** Reinigungswirkung von Ligand 4 bei bereits kontaminierten Wafern

Mit Hilfe von Ligand 4 gelingt eine nahezu vollständige Entfernung der Fe-Kontaminationen unabhängig vom Grad der Verschmutzung der Substrate. Dies macht deutlich, dass durch den Einsatz von Ligand 4 sowohl eine Mobilisierung der auf der Oberfläche enthaltenen Fe-Ionen gelingt, als auch eine Rekontamination der Oberfläche durch in Lösung gegangene Ionen verhindert wird. Die Fe-Ionen werden durch die Komplexbildung erfolgreich an einer Abscheidung auf der Waferoberfläche gehindert.

### 3.9.4 Oberflächenbelegung bei verschiedenen Eisenkonzentrationen im SC-1-Bad und Zugabe von Ligand 4

Nachdem bei der detaillierten Untersuchung der Komplexbildner 2, 4 und 9 Ligand 4 die besten Komplexierungseigenschaften zeigte, wurde in einem weiteren Versuch der Einfluss der Fe-Konzentration im SC-1-Bad auf die Oberflächenbelegung in Anwesenheit von 2000 mg/l Ligand 4 untersucht.

In Abbildung 34 ist das Ergebnis der Untersuchung dargestellt.



**Abbildung 34** Bestimmung der Oberflächenbelegung mittels TXRF-Analyse bei verschiedenen Fe-Konzentrationen im SC-1-Bad ohne Ligand und mit Zugabe von 2000 mg/l Ligand 4

Durch die Verwendung von 2000 mg/l Ligand 4 im SC-1-Bad kann eine Fe-Abscheidung auf den Wafer im Konzentrationsbereich zwischen 1 und 100 µg/l Fe im SC-1-Bad erfolgreich verhindert werden. Dies zeigt nochmals die sehr guten Komplexbildungseigenschaften von Ligand 4. Der entstehende Komplex aus Fe und Ligand 4 kann in Lösung gehalten werden und somit eine Oberflächenbelegung mit Fe weitgehend vermieden werden.

### 3.9.5 Zusammenfassung

Die erhaltenen Ergebnisse zeigen deutlich, dass durch den Einsatz von Komplexbildnern im SC-1-Bad eine Reduzierung der Oberflächenbelegung mit Fe möglich ist. Die Liganden 2 und 9 verhalten sich dabei sehr ähnlich. Während bei einer Fe-Konzentration von 50 µg/l im SC-1-Bad eine deutliche Abnahme der Fe-Kontamination des Wafers erreicht wird, ist bei 5 µg/l im SC-1-Bad nur eine geringfügige Verminderung der Fe-Oberflächenbelegung zu beobachten. Der Einsatz der Liganden 2 und 9 bei bereits kontaminierten Substraten bringt im Vergleich zur Reinigung ohne Ligandzugabe keine nennenswerten Vorteile. Im Hinblick auf einen geplanten Einsatz in der Halbleiterindustrie, wo das Hauptaugenmerk gerade auf den niedrigen ppb-Bereich fällt, muss von diesen Liganden Abstand genommen werden, da der Nutzen im Vergleich zum Aufwand viel zu gering ist.

Ganz anders stellt sich die Situation bei Ligand 4 dar. Sowohl bei 5 als auch bei 50 µg/l Fe im SC-1-Bad kann die Oberflächenbelegung mit Fe auf ein Minimum reduziert werden. Anhand der ermittelten Daten zeigt sich aber auch, dass eine Ligandkonzentration von 500 mg/l nicht ausreichend ist. Die Verdoppelung der Ligandmenge führt zu einer deutlichen Steigerung der Reinigungswirkung und damit zu einer deutlichen Reduzierung der Fe-Abscheidung auf den Wafer.

Durch den Einsatz von Ligand 4 gelingt außerdem eine erfolgreiche Reinigung von bereits kontaminierten Substraten. Neben der Komplexierung gelingt somit auch eine Mobilisierung des Fe von der Oberfläche. Von der Waferoberfläche entfernte Fe-Ionen können also in der Lösung komplexiert werden und an einer Rekontamination der Si-Oberfläche gehindert werden.

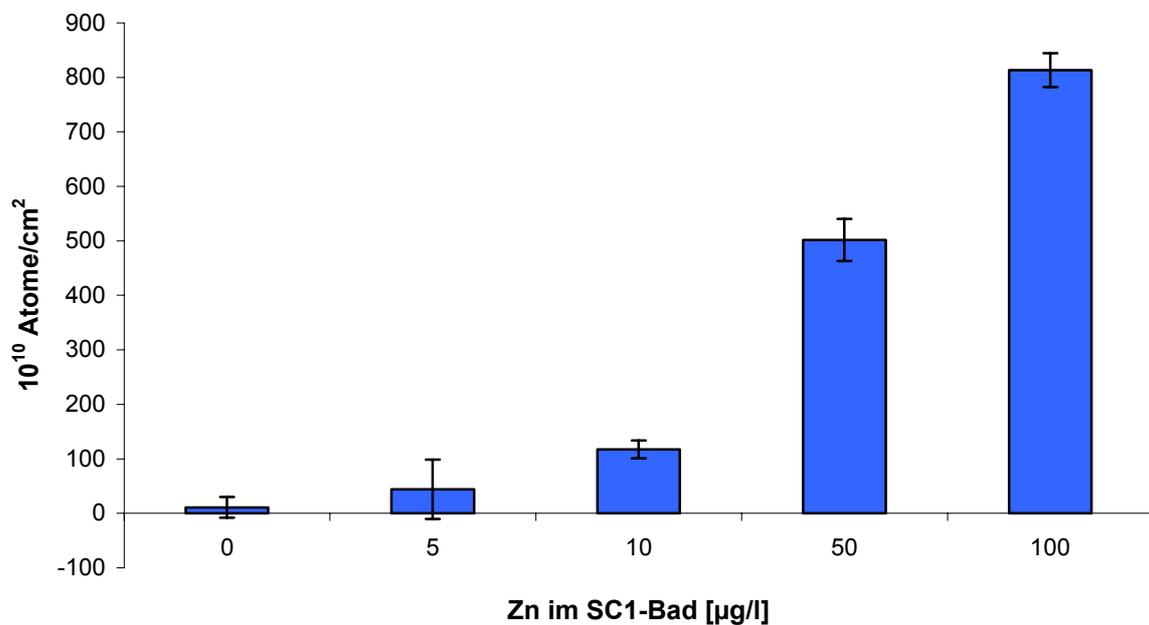
Bei der Aufnahme einer Fe-Konzentrationsreihe unter Zusatz von 2000 mg/l Ligand 4 zum SC-1-Bad zeigen sich einmal mehr die guten Komplexierungseigenschaften von Ligand 4 bezüglich Fe. Während bei den Untersuchungen ohne Ligandzugabe ein linearer Zusammenhang zwischen der Fe-Konzentration im SC-1-Bad und der Oberflächenbelegung besteht, kann bei Verwendung von Ligand 4 eine Abscheidung des Fe auf die Waferoberfläche nahezu vollständig verhindert werden. Unabhängig von der Fe-Konzentration kann die Oberflächenbelegung auf ein Minimum reduziert werden.

### 3.10 Untersuchungen mit Zink

#### 3.10.1 Oberflächenbelegung mit Zink

Wie bei Fe erfolgte auch bei den Zn-Untersuchungen zuerst die Bestimmung der Oberflächenbelegung in Abhängigkeit von der Zn-Konzentration im SC-1-Bad. Das Abscheidungsverhalten von Zn wurde dabei im Konzentrationsbereich zwischen 0 und 100 µg/l untersucht.

Abbildung 35 zeigt die erhaltenen Ergebnisse für die Oberflächenbelegung mit Zn.



**Abbildung 35** Bestimmung der Oberflächenbelegung mittels TXRF-Analyse bei verschiedenen Zn-Konzentrationen im SC-1-Bad

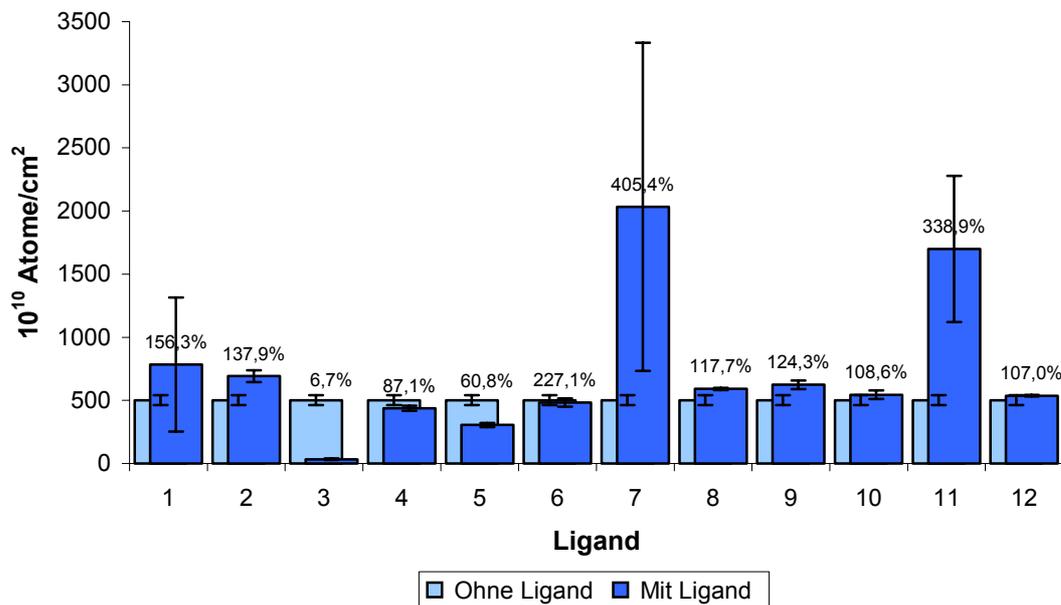
Die Werte für die Oberflächenbelegung dienen als Basis für die vergleichenden Experimente mit Ligandzugabe zum SC-1-Bad. Die Oberflächenbelegung mit Zn zeigt im Bereich zwischen 0 und 100 µg/l den erwarteten linearen Anstieg der Oberflächenkontamination. Für eingehendere Untersuchungen wurde deshalb mit einer Zn-Konzentration von 50 µg/l im SC-1-Bad gearbeitet.

### **3.10.2 Oberflächenbelegung mit Zink bei Zugabe von Ligand**

Der Einfluss der zu untersuchenden Liganden auf die Zn-Abscheidung erfolgte bei Zugabe von 50 µg/l Zn zum SC-1-Bad. Die Zn-Konzentration wurde aufgrund der Ergebnisse in Kapitel 3.10.1 gewählt, da bei dieser Konzentration eine deutliche Kontamination der Waferoberfläche zu beobachten ist. Die Reduzierung der Oberflächenbelegung durch den jeweiligen Liganden kann somit nachgewiesen werden.

Die Ligandkonzentration betrug 2000 mg/l, damit eine ausreichende Verfügbarkeit der Liganden und somit eine optimale Wirkungsweise im SC-1-Bad sichergestellt war. Eine Ausnahme bildet Ligand 3, der aufgrund seiner geringeren Löslichkeit nur mit einer Konzentration von 500 mg/l eingesetzt wurde.

Der Einfluss der Liganden auf die Zn-Abscheidung ist in Abbildung 36 dargestellt.



**Abbildung 36** Bestimmung der Oberflächenbelegung mittels TXRF-Analyse bei 50 µg/l Zn und 2000 mg/l Ligand im SC-1-Bad

Im Gegensatz zu den Fe-Versuchen zeigt sich hier sehr deutlich, dass nicht alle Liganden einen positiven Einfluss auf die Oberflächenbelegung mit Zn ausüben. Insbesondere bei den Liganden 7 und 11 wird sogar eine deutlich höhere Kontamination mit Zn nachgewiesen. Grund dafür ist die Verunreinigung der Liganden mit Zn (1,5 ppm), die mit Hilfe von GFAAS bestimmt werden konnte. Die Liganden 1, 2, 8, 9, 10 und 12 beeinflussen die Zn-Abscheidung nicht nennenswert, während bei den Komplexbildnern 3, 4 und 5 eine Reduzierung der Zn-Verunreinigung zu beobachten ist. Vor allem Ligand 3 verhindert die Zn-Abscheidung auf die Waferoberfläche fast vollständig.

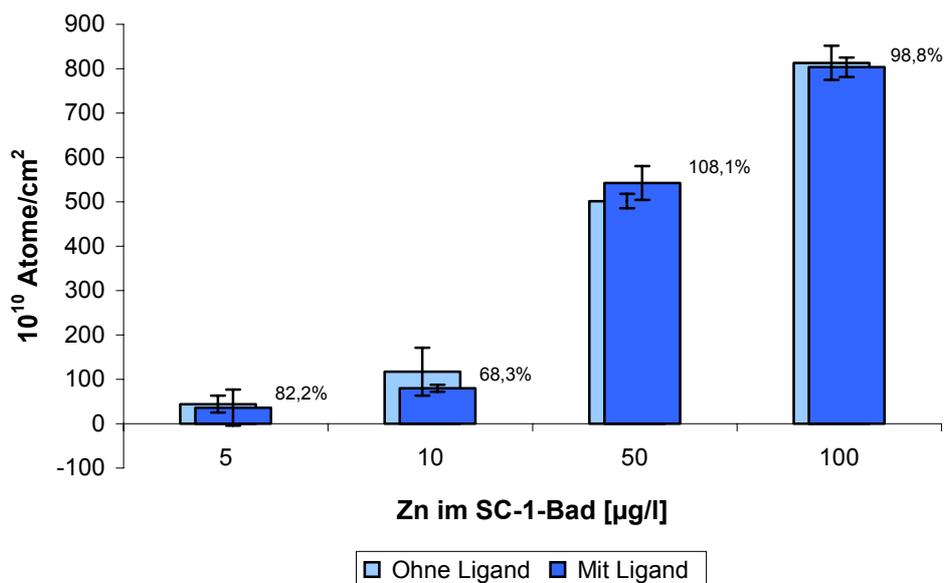
Für die eingehenderen Untersuchungen wurden deshalb die Liganden 3 und 4 ausgewählt, obwohl Ligand 4 nur eine geringfügige Abnahme bei der Oberflächenbelegung mit Zn erzielt. Der Grund für die weiteren Untersuchungen von Ligand 4 bei der Zn-Abscheidung liegt in seiner sehr guten Komplexierung von Fe und dem Bestreben die Anzahl der zum SC-1-Bad zugesetzten Komplexbildner möglichst gering zu halten.

### 3.10.3 Detaillierte Untersuchung der Liganden 3 und 4

#### 3.10.3.1 Oberflächenbelegung mit Zink bei Zugabe von Ligand 4

Die Einflussnahme von Ligand 4 auf die Oberflächenbelegung mit Zn wurde im Konzentrationsbereich zwischen 5 und 100 µg/l Zn im SC-1-Bad bestimmt. Die Versuche wurden einmal ohne Zugabe von Ligand und mit Zugabe von 500 mg/l Ligand 4 zum SC-1-Bad durchgeführt.

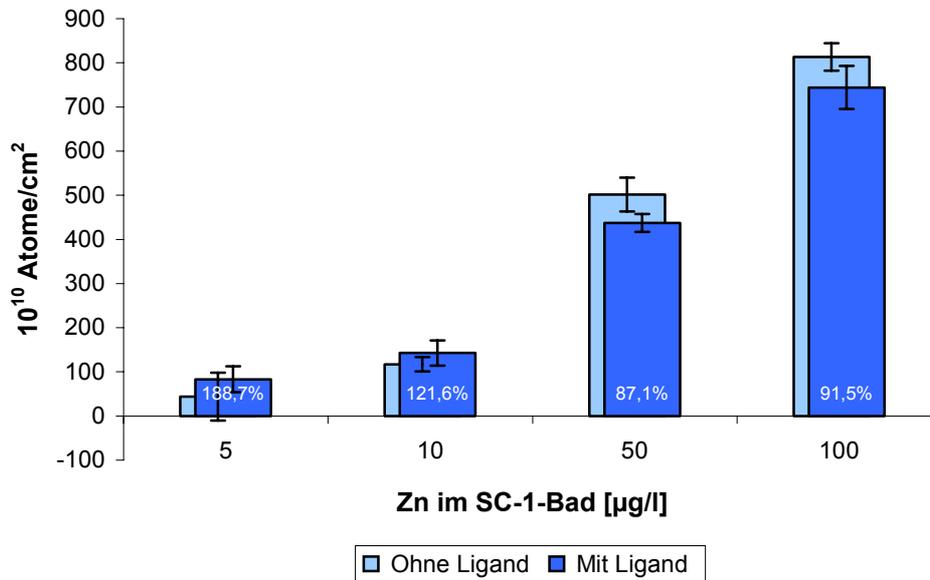
In Abbildung 37 sind die erhaltenen Werte für die Oberflächenbelegung mit Zn dargestellt.



**Abbildung 37** Bestimmung der Oberflächenbelegung mittels TXRF-Analyse bei verschiedenen Zn-Konzentrationen im SC-1-Bad ohne Ligand und mit Zugabe von 500 mg/l Ligand 4

Aus Abbildung 37 wird ersichtlich, dass Ligand 4 keinen Einfluss auf die Oberflächenbelegung mit Zn besitzt. Die ermittelte Kontamination mit Zn ist über den gesamten Konzentrationsbereich nahezu identisch mit den Untersuchungen ohne Ligandzugabe. Damit können aber auch negative Einflüsse des Liganden auf die Abscheidung mit Zn ausgeschlossen werden.

Durch die Zugabe von 2000 mg/l Ligand 4 zum SC-1-Bad sollte in weiteren Versuchen der Einfluss der Ligandmenge auf die Zn-Abscheidung bestimmt werden. Die erhaltenen Oberflächenbelegungen mit Zn sind in Abbildung 38 dargestellt.

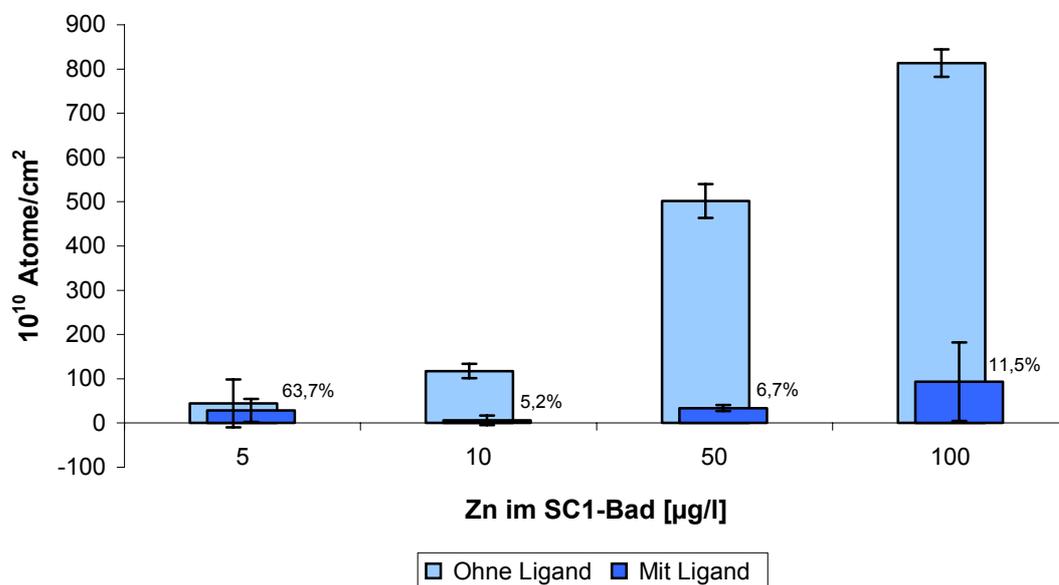


**Abbildung 38** Bestimmung der Oberflächenbelegung mittels TXRF-Analyse bei verschiedenen Zn-Konzentrationen im SC-1-Bad ohne Ligand und mit Zugabe von 2000 mg/l Ligand 4

Bei Zugabe von 2000 mg/l Ligand 4 zum SC-1-Bad zeigen sich gegenüber den Untersuchungen mit 500 mg/l Ligand 4 (vgl. Abbildung 37) keine signifikanten Unterschiede. Der Einsatz von Ligand 4 bringt zwar keine Reduzierung der Kontamination mit Zn, eine Verunreinigung des Wafers durch den Liganden kann aber ausgeschlossen werden, da die Erhöhung der Ligandmenge keinen Einfluss auf die Oberflächenbelegung zeigt.

### 3.10.3.2 Oberflächenbelegung mit Zink bei Zugabe von Ligand 3

Die Untersuchungen mit Ligand 3 erfolgten analog den Versuchen mit Ligand 4. Die Oberflächenbelegung mit Zn wurde in Abhängigkeit von der Zn-Konzentration im SC-1-Bad sowohl ohne als auch mit Zugabe von Ligand 3 ermittelt. Dazu wurden 500 mg/l Ligand 3 zum SC-1-Bad gegeben. Abbildung 39 zeigt die erhaltenen Ergebnisse.



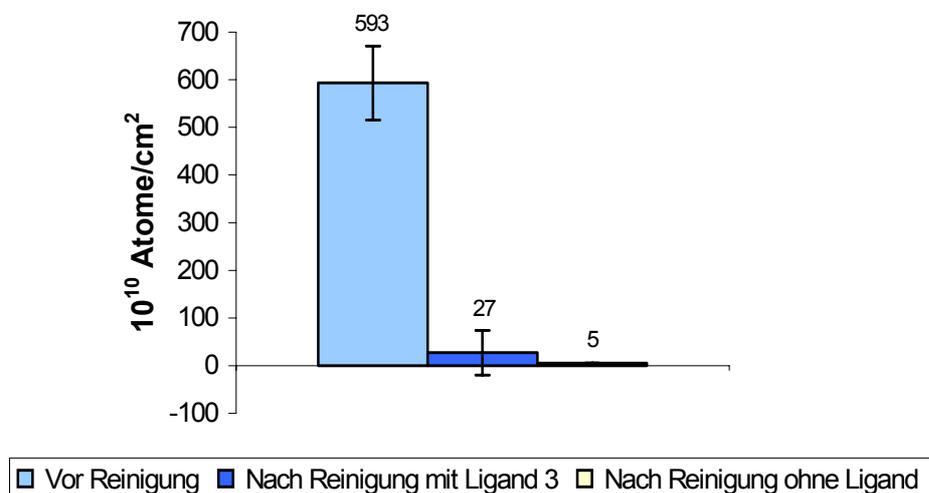
**Abbildung 39** Bestimmung der Oberflächenbelegung mittels TXRF-Analyse bei verschiedenen Zn-Konzentrationen im SC-1-Bad ohne Ligand und mit Zugabe von 500 mg/l Ligand 3

Im Gegensatz zur Reinigung ohne Ligandzugabe kann durch den Einsatz von 500 mg/l Ligand 3 eine Kontamination der Substrate fast vollständig verhindert werden. Damit zeigt Ligand 3 für die Kontamination mit Zn ein identisches Verhalten wie Ligand 4 bei der Fe-Abscheidung. (vgl. Kapitel 3.9)

### 3.10.4 Untersuchung der Reinigungswirkung von Ligand 3

Die bisherigen Untersuchungen haben gezeigt, dass durch den Einsatz von Ligand 3 zum SC-1-Bad eine Abscheidung von Zn auf die Waferoberfläche deutlich verringert werden kann. Die Reinigung von bereits kontaminierten Substraten sollte zeigen, ob mit Hilfe von Ligand 3 auch Zn-Ionen, die sich bereits auf der Oberfläche befinden, mobilisiert werden können und anschließend durch Komplexbildung an der erneuten Abscheidung auf den Wafer gehindert werden können. Dazu wurden 6 Substrate einem SC-1-Bad mit einem Zn-Gehalt von 50 µg/l ausgesetzt. 3 der Waferbruchstücke wurden mittels TXRF gemessen und somit die Oberflächenbelegung mit Zn bestimmt. Die anderen 3 Substrate wurden in einem zweiten SC-1-Bad unter Zusatz des jeweiligen Liganden gereinigt und anschließend die Oberflächenbelegung mit Zn bestimmt. Zum Vergleich wurde auch eine Reinigung von verunreinigten Substraten ohne Zugabe eines Liganden durchgeführt.

Abbildung 40 zeigt die erhaltenen Ergebnisse.



**Abbildung 40** Reinigungswirkung bei bereits kontaminierten Wafern ohne Ligand und bei Zugabe von 500 mg/l Ligand 3

Aus Abbildung 40 wird deutlich, dass durch den Einsatz von Ligand 3 eine effektive Reinigung der kontaminierten Waferoberfläche gelingt. Der Versuch zeigt aber auch, dass die Reinigung der Substrate auch mit einem SC-1-Bad ohne Ligandzugabe erfolgreich ist. Dies spricht für die Effektivität der SC-1-Reinigung, bei der Zn durch die Bildung von Aminkomplexen in Lösung gehalten werden kann.

### 3.10.5 Zusammenfassung

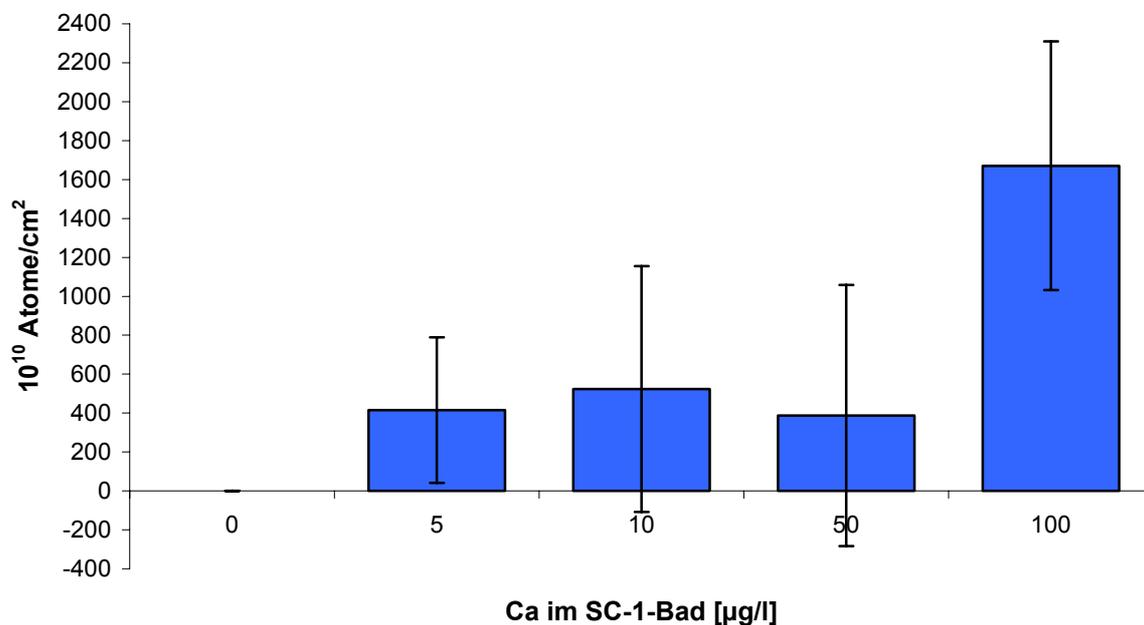
Die Untersuchung der Oberflächenbelegung mit Zn in Abhängigkeit von der Zn-Konzentration im SC-1-Bad liefert im Konzentrationsbereich von 0 bis 100 µg/l Zn einen linearen Anstieg der Zn-Abscheidung auf der Waferoberfläche. Anhand der im Vergleich zu Fe wesentlich geringeren Absolutwerte wird aber auch deutlich, dass die Effektivität der SC-1-Reinigung bezüglich Zn durch die Bildung der stabilen Zn-Amminkomplexe wesentlich besser ist.

Die 12 untersuchten Liganden zeigen in einer ersten Versuchsreihe sehr unterschiedliche Ergebnisse. Während einige Liganden sogar die Zn-Kontamination erhöhen, zeigen die meisten Liganden keinen Einfluss auf die Oberflächenbelegung mit Zn. Ligand 4 kann die Kontamination mit Zn im Gegensatz zu den Untersuchungen mit Fe nur geringfügig reduzieren. Die Ausnahme bildet Ligand 3, der die Zn-Abscheidung auf den Wafer fast vollständig verhindert. Auch bei den Untersuchungen zur Mobilisierung von Zn von der Waferoberfläche und Verhinderung einer Rekontamination des Wafers werden hervorragende Ergebnisse erzielt. Durch den Einsatz von Ligand 3 kann damit eine Verunreinigung von Wafern mit Zn unterbunden werden.

### 3.11 Untersuchungen mit Calcium

#### 3.11.1 Oberflächenbelegung mit Calcium

Die Grundlage für die Untersuchungen mit Ca stellt die Bestimmung der Oberflächenbelegung in Abhängigkeit von der Ca-Konzentration im SC-1-Bad dar. Die Ca-Konzentration im Bad betrug dabei zwischen 0 und 100 µg/l. Abbildung 41 zeigt die erhaltenen Ergebnisse.



**Abbildung 41** Bestimmung der Oberflächenbelegung mittels TXRF-Analyse bei verschiedenen Ca-Konzentrationen im SC-1-Bad

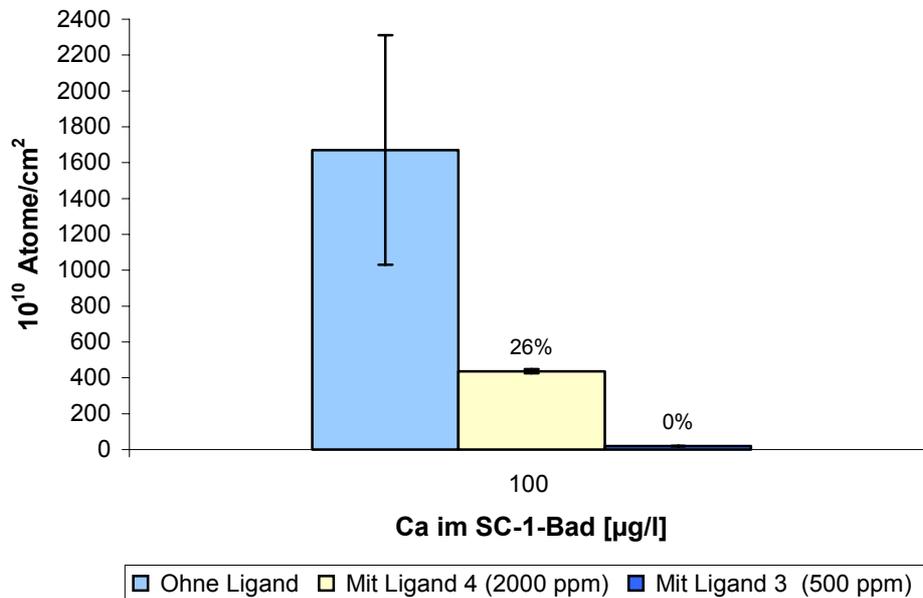
Bei den Versuchen mit Ca wird im Gegensatz zu den Versuchen mit Fe und Zn kein linearer Anstieg der Oberflächenbelegung bei steigender Ca-Konzentration im SC-1-Bad beobachtet. Eine Kontamination der Wafer ist jedoch erkennbar, wobei die erhaltenen Werte bei einer Konzentration für die eingesetzten 3 Substrate stark schwanken. Dies zeigt sich auch in den relativ großen Standardabweichungen. Erst bei 100 µg/l Ca im SC-1-Bad kann daher von einer eindeutigen Kontamination der Oberfläche ausgegangen werden.

Der Grund für die starken Schwankungen liegt im inhomogenen Abscheidungsverhalten von Ca, das dazu neigt, sich partiell auf der Oberfläche abzuscheiden. Durch die Fokussierung bei der TXRF-Analyse auf eine Messfläche von 1 cm<sup>2</sup> kann es vorkommen, dass ein Bereich untersucht wird der nicht Ca-kontaminiert ist. Durch Mehrfachmessung der einzelnen Substrate bei unterschiedlichen Messpositionen konnte diese Vermutung bestätigt werden.

Aufgrund der stark schwankenden Oberflächenbelegung mit Ca und den somit fehlenden reproduzierbaren Vergleichswerten ohne Ligandzugabe wurde auf eine Versuchsreihe mit allen Liganden verzichtet und nur die bisher sehr effektiven Liganden 3 und 4 genauer untersucht.

### **3.11.2 Oberflächenbelegung mit Calcium bei Zugabe von Ligand 3 bzw. Ligand 4**

Die Bestimmung der Oberflächenbelegung mit Ca bei Zugabe von Ligand 3 oder Ligand 4 erfolgte bei einer Ca-Konzentration von 100 µg/l im SC-1-Bad. Dadurch ist eine flächendeckende Kontamination der Substrate mit Ca sichergestellt (vgl. Abbildung 41). Bei den Liganden wurden entsprechend den vorausgegangenen Untersuchungen mit den anderen Metallen 500 mg/l Ligand 3 und 2000 mg/l Ligand 4 eingesetzt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 42 dargestellt.



**Abbildung 42** Bestimmung der Oberflächenbelegung mittels TXRF-Analyse bei 100  $\mu\text{g/l}$  Ca im SC-1-Bad ohne Ligand und mit Zugabe von Ligand 3 bzw. 4

Die Bestimmung der Oberflächenbelegung mit Ca bei Zugabe von Ligand zum SC-1-Bad zeigt eine deutliche Reduzierung der Kontamination mit Ca. Beim Einsatz von Ligand 4 wird eine Verminderung der Verunreinigung mit Ca auf 26 % des Ausgangswertes erreicht. Des Weiteren wird anhand der eher geringen Standardabweichung deutlich, dass durch den Einsatz des Liganden eine homogene Abscheidung des Ca auf die Oberfläche erfolgt.

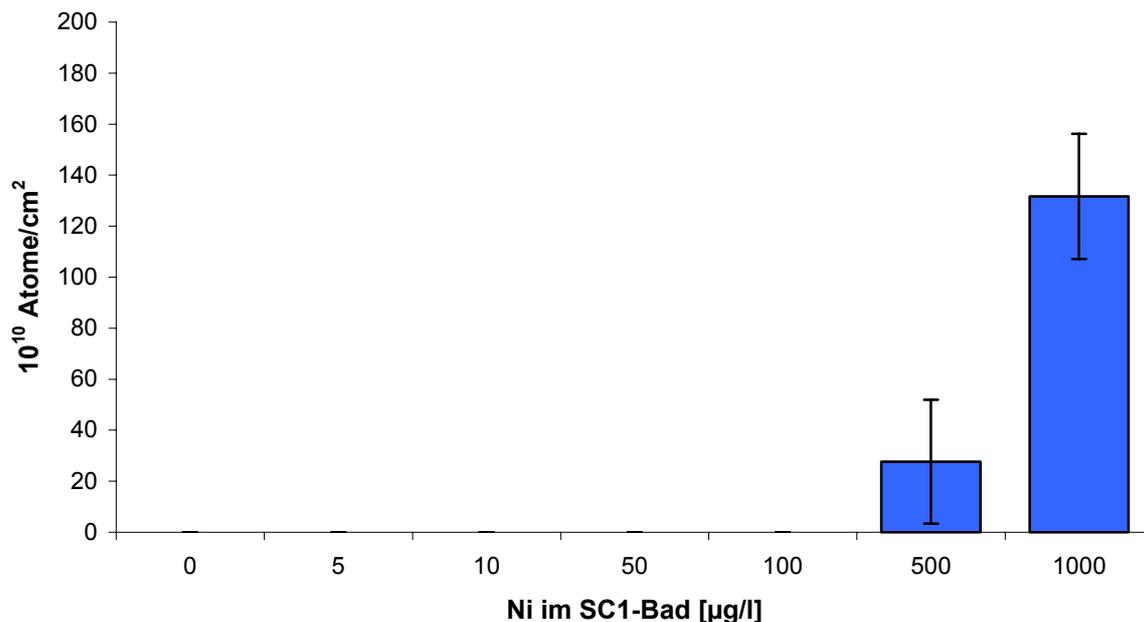
Durch den Einsatz von Ligand 3 kann die Kontamination der Waferoberfläche dagegen vollständig ( $< \text{NWG } 10^{11} \text{ Atome/cm}^2$ ) verhindert werden. Somit unterbindet der Einsatz von Ligand 3 neben der Abscheidung von Zn auch die Abscheidung von Ca auf die Siliciumoberfläche.

### 3.12 Untersuchungen mit Nickel

#### 3.12.1 Oberflächenbelegung mit Nickel

Die Untersuchungen zur Bestimmung der Oberflächenbelegung bei verschiedenen Ni-Konzentrationen im SC-1-Bad wurden analog zu den anderen Metallen in einem Bereich zwischen 0 und 100 µg/l durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass die SC-1-Reinigung durch die Bildung stabiler Amminkomplexe sehr gut funktioniert und somit keine Verunreinigungen nachgewiesen werden konnten. Deshalb wurde die Ni-Konzentration im SC1-Bad bis auf 1 mg/l erhöht.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Kontamination in Abhängigkeit der Konzentration an Ni im SC-1-Bad sind in Abbildung 43 dargestellt.



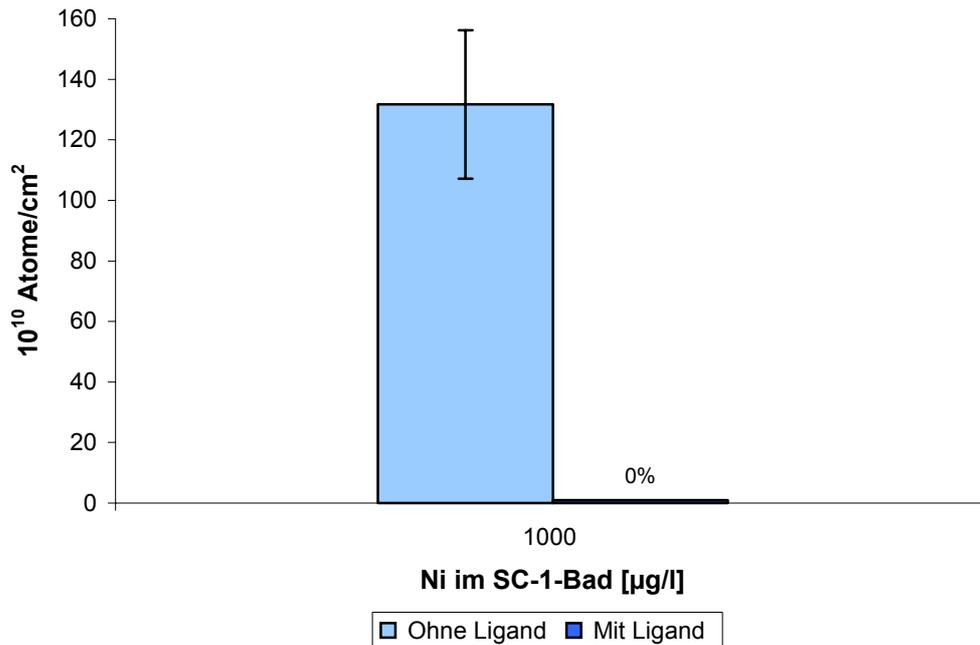
**Abbildung 43** Bestimmung der Oberflächenbelegung mittels TXRF-Analyse bei verschiedenen Ni-Konzentrationen im SC-1-Bad

Aus Abbildung 43 wird ersichtlich, dass die SC-1-Reinigung in Bezug auf Ni sehr effizient ist. Erst bei einer Steigerung der Ni-Konzentration auf 1 mg/l kann eine Abscheidung beobachtet werden. Deshalb wurde nur der Einfluss von Ligand 3 auf die Oberflächenbelegung untersucht.

### 3.12.2 Oberflächenbelegung mit Nickel bei Zugabe von Ligand 3

Die Auswirkung von Ligand 3 auf die Kontamination mit Ni wurde bei 1 mg/l Ni im SC-1-Bad untersucht (vgl. Abbildung 43). Analog zu den bisherigen Versuchen wurden auch hier 500 mg/l Ligand 3 eingesetzt.

Die erhaltenen Werte sind in Abbildung 44 dargestellt.



**Abbildung 44** Bestimmung der Oberflächenbelegung mittels TXRF-Analyse bei 1 mg/l Ni im SC-1-Bad ohne Ligand und mit Zugabe von 500 mg/l Ligand 3

Durch den Einsatz von Ligand 3 kann eine Abscheidung von Ni erfolgreich verhindert werden. Damit kann Ligand 3 neben Zn und Ca auch für Ni eingesetzt werden.

### **3.13 Untersuchungen mit Aluminium**

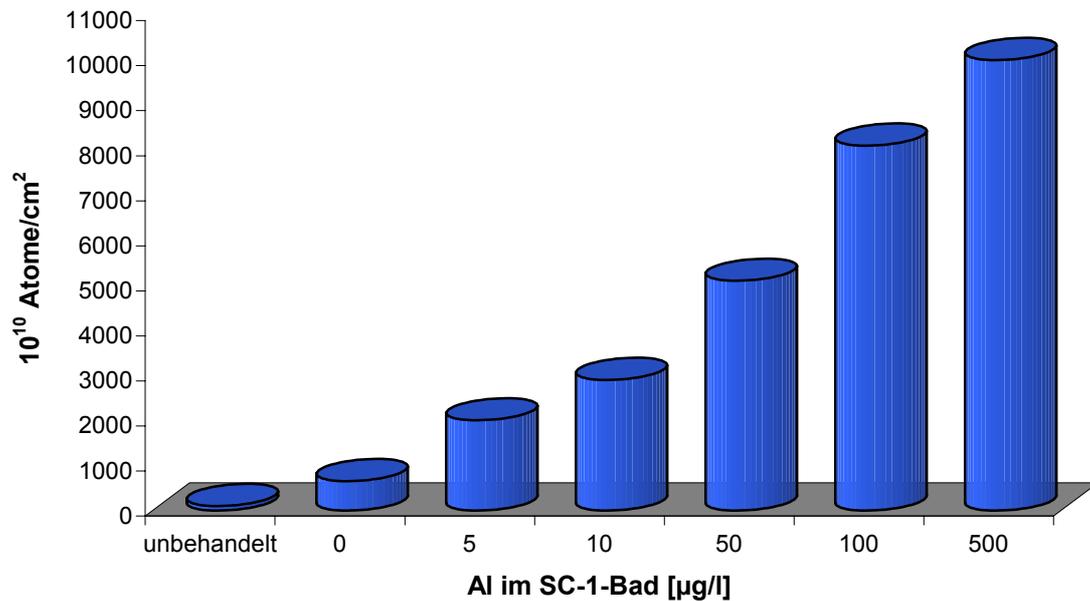
Die Bestimmung der Oberflächenbelegung mit Al konnte nicht mittels TXRF-Analyse erfolgen, da diese Methode für den Nachweis von Al ungeeignet ist (vgl. Kapitel 2.4). Deshalb wurden sämtliche Proben zuerst im Labor präpariert und anschließend die Al-Kontamination mit Hilfe von VPD-AAS untersucht. Da diese Untersuchungen sehr kostspielig sind, wurde die Anzahl der Versuche auf ein notwendiges Maß reduziert. Die Fokussierung erfolgte deshalb auf die Liganden 3 und 4.

Für diese Art der Untersuchung konnten keine Substrate eingesetzt werden. Deshalb wurde pro Versuch ein 6-Zoll-Wafer verwendet. Die Durchführung der Versuche blieb ansonsten unverändert.

#### **3.13.1 Oberflächenbelegung mit Aluminium**

Analog zu den Versuchen mit den bereits untersuchten Metallen wurde zuerst die Oberflächenbelegung in Abhängigkeit von der Al-Konzentration im SC-1-Bad bestimmt. Dazu wurde die Al-Konzentration im SC-1-Bad zwischen 0 und 500 µg/l variiert. Zum Vergleich wurde außerdem ein unbehandelter Wafer direkt aus der Aufbewahrungsbox als Referenz auf Al-Verunreinigungen untersucht.

Die erhaltenen Werte für die Oberflächenbelegungen mit Al sind in Abbildung 45 dargestellt.



**Abbildung 45** Bestimmung der Oberflächenbelegung mittel VPD-AAS bei verschiedenen Al-Konzentrationen im SC-1-Bad

Abbildung 45 zeigt den Verlauf der Oberflächenbelegung, die mit zunehmender Al-Konzentration im SC-1-Bad annähernd linear ansteigt.

Auffällig sind die im Vergleich zu den anderen Elementen sehr hohen Absolutwerte der Oberflächenbelegung. Bereits die Behandlung mit einem SC-1-Bad ohne Zusatz hat eine beachtliche Kontamination der Waferoberfläche mit Al zur Folge.

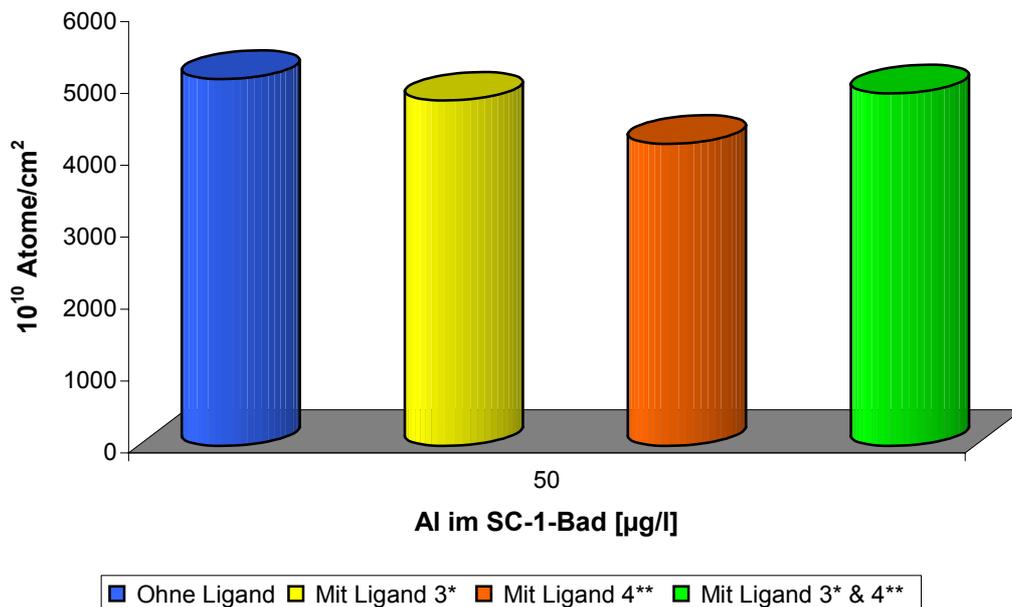
### 3.13.2 Oberflächenbelegung mit Aluminium bei Zugabe von Ligand

Der Einfluss der Liganden auf die Abscheidung von Al wurde bei 50 und 5 µg/l Al im SC-1-Bad untersucht. Dabei wurden Ligand 3 (500 mg/l im SC-1-Bad) und Ligand 4 (2000 mg/l im SC-1-Bad) jeweils alleine und in Kombination (500 mg/l Ligand 3 und 2000 mg/l Ligand 4 im SC-1-Bad) getestet.

Die eingesetzten Al-Gehalte wurden anhand der Ergebnisse in 3.13.1 ausgewählt. Der Einsatz von 50 µg/l Al im SC-1-Bad bewirkt bereits eine Belegung mit fast  $5,5 \cdot 10^{13}$  Atomen Al/cm<sup>2</sup> auf dem Wafer.

Selbst die Verwendung von 5 µg/l Al ruft eine Kontamination der Waferoberfläche von  $2 \cdot 10^{13}$  Atomen Al/cm<sup>2</sup> hervor. Dieser Wert ist eigentlich immer noch sehr hoch, jedoch ist unter den gegebenen Arbeitsbedingungen bereits die Grundkontamination mit Al so stark, dass eine weitere Reduzierung der Al-Konzentration keinen Sinn macht.

Die Auswirkungen der Liganden auf die Oberflächenbelegung bei Al-Werten von 50 µg/l im SC-1-Bad sind in Abbildung 46 dargestellt.



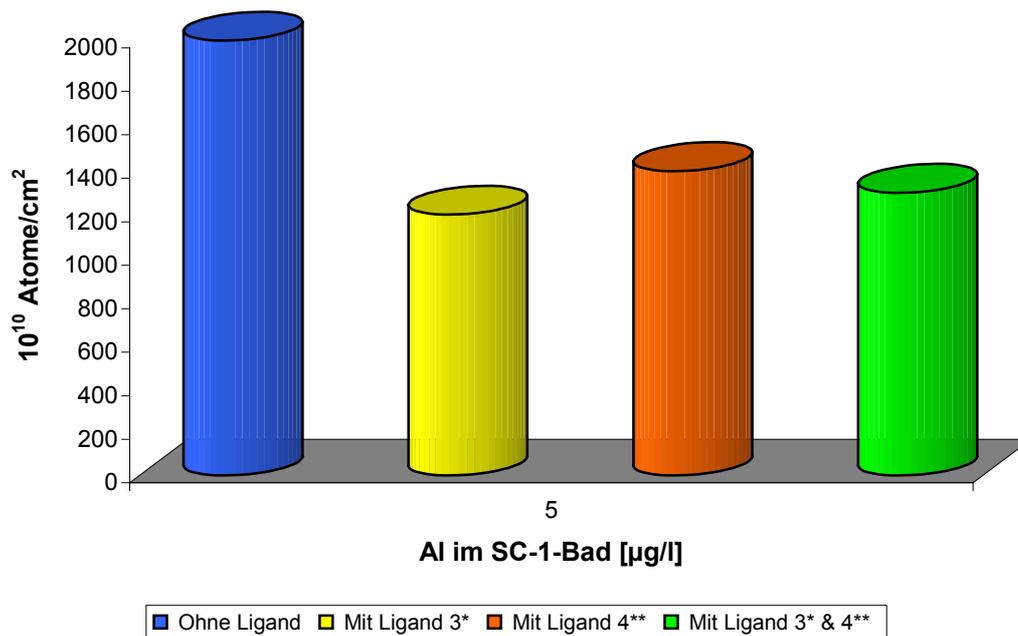
**Abbildung 46** Bestimmung der Oberflächenbelegung mittels VPD-AAS bei 50 µg/l Al im SC-1-Bad

\* 500 mg/l Ligand 3 im SC-1-Bad; \*\* 2000 mg/l Ligand 4 im SC-1-Bad

Anhand von Abbildung 46 wird deutlich, dass die Liganden die Kontamination mit Al unter den gewählten Bedingungen nur geringfügig reduzieren.

Die größte Reduzierung der Al-Kontamination erzielt dabei Ligand 4. Ligand 3 und die Kombination aus Ligand 3 und 4 sind aber nur geringfügig schlechter. Offensichtlich sind die Liganden bei dieser Al-Konzentration nicht in der Lage, alle Al-Ionen zu komplexieren und somit eine Abscheidung auf die Waferoberfläche zu verhindern.

In Abbildung 47 sind die Werte für die Oberflächenbelegung mit Al bei 5 µg/l Al und Zugabe des jeweiligen Liganden zusammengefasst.



**Abbildung 47** Bestimmung der Oberflächenbelegung mittels VPD-AAS bei 5 µg/l Al im SC-1-Bad

\* 500 mg/l Ligand 3 im SC-1-Bad; \*\* 2000 mg/l Ligand 4 im SC-1-Bad

Beim Einsatz von 5 µg/l Al im SC-1-Bad zeigt sich ein wesentlich besseres Ergebnis. Durch die Zugabe der Liganden kann die Kontamination mit Al deutlich reduziert werden. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Liganden sind dabei gering. Dies ist ein Indiz dafür, dass sowohl Ligand 4 als auch Ligand 3 Al komplexieren und von der Abscheidung auf der Waferoberfläche abhalten.

Durch den Einsatz von Ligand 3 kann die Kontamination mit Al auf fast die Hälfte reduziert werden.

### 3.13.3 Zusammenfassung

Al zeigt vergleichbare Ergebnisse zu den bisher getesteten Elementen Fe, Zn, Ca und Ni. Die Oberflächenbelegung steigt bei zunehmender Al-Konzentration im SC-1-Bad im Bereich zwischen 0 und 500 µg/l annähernd linear an. Auffällig sind jedoch die sehr hohen Absolutwerte für die Oberflächenbelegung. So werden bereits bei 5 µg/l Al im SC1-Bad  $2 \cdot 10^{13}$  Atome Al/cm<sup>2</sup> auf der Waferoberfläche gefunden. Auch die Grundkontamination mit Al ist im Vergleich zu den anderen untersuchten Metallen wesentlich höher.

Die Überprüfung der Al-Kontamination durch die Liganden 3 und 4 zeigt differierende Werte. Während der Einsatz von Ligand 4 eine zusätzliche Verschmutzung der Waferoberfläche zur Folge hat, gelingt durch die Verwendung von Ligand 3 eine Absenkung der Grundkontamination.

Auch der Einfluss der Liganden auf die Abscheidung mit Al bei verschiedenen Al-Konzentrationen im SC-1-Bad liefert unterschiedliche Ergebnisse.

Bei 50 µg/l Al im SC-1-Bad kann die Kontamination des Wafers mit Al durch Liganden nur geringfügig reduziert werden. Die Komplexbildung ist unter diesen Bedingungen nicht stark genug, um eine Abscheidung von Al zu verhindern. Dies gilt gleichermaßen für beide Liganden einzeln, sowie für die Kombination aus Ligand 3 und 4.

Bei einer Al-Konzentration von 5 µg/l im SC-1-Bad kann die Kontamination auf nahezu die Hälfte reduziert werden. Auch hier sind die Unterschiede zwischen den einzelnen Liganden sehr gering, jedoch liefert einmal mehr Ligand 3 die besten Ergebnisse. Damit konnte gezeigt werden, dass beide Liganden für die Komplexbildung von Al geeignet sind und die Kontamination der Wafer durch Al reduzieren können.

Für eingehendere Untersuchungen müssten jedoch die Arbeitsbedingungen stark verbessert werden. Die hohe Grundkontamination könnte beispielsweise durch Aufreinigung von Chemikalien, den Einsatz von hochreinen Gefäßen oder das Arbeiten in Reinraumatmosferae reduziert werden. Dieser enorme Mehraufwand

würden jedoch den Rahmen dieser Arbeit sprengen, weshalb eine Einflussnahme auf die Grundkontamination nicht möglich ist.

### 3.14 Mehrelementuntersuchungen

Durch den Einsatz einer Mehrelementmischung wurde das Abscheidungsverhalten auf die Waferoberfläche in Anwesenheit weiterer Metalle bestimmt. Die Präsenz mehrere Metalle kann zu Konkurrenzreaktionen bei der Komplexierung und der Abscheidung auf die Waferoberfläche führen und somit unerwünschte Effekte verursachen.

Die Mehrelementmischung bestand aus allen untersuchten Metallen. Die Konzentrationen im SC-1-Bad sind in Tabelle 5 dargestellt.

**Tabelle 5** Zusammensetzung des Mehrelementmischung im SC-1-Bad

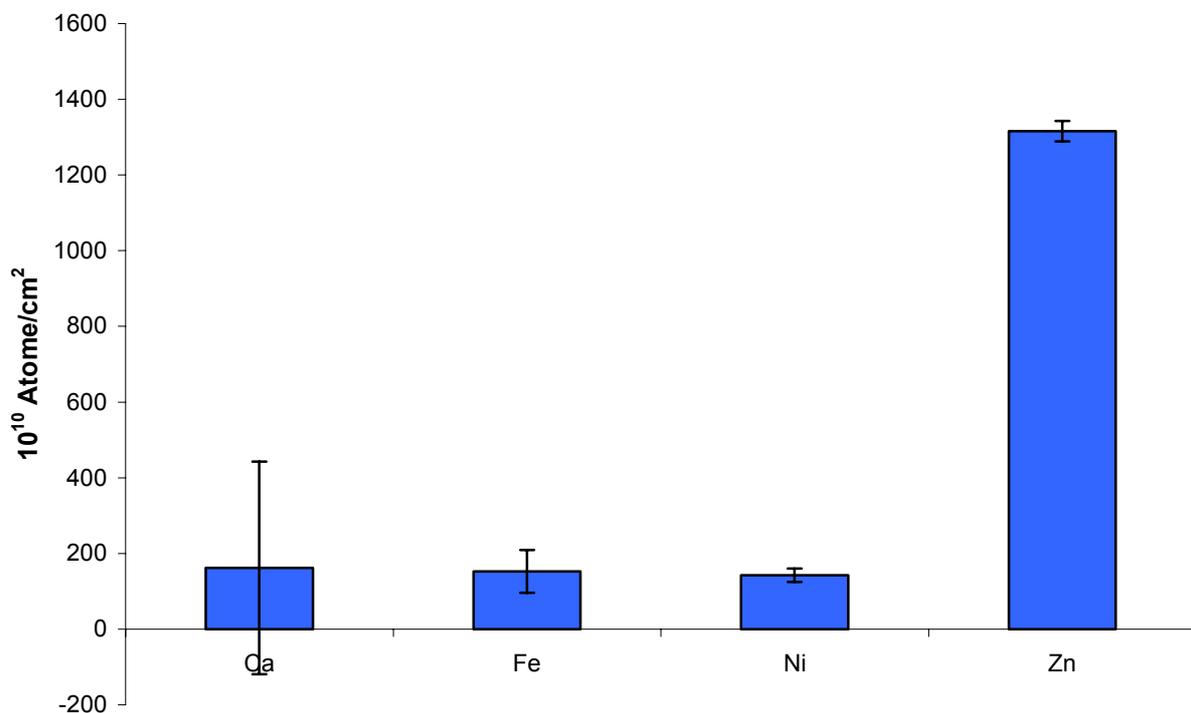
Element	Konzentration [µg/l]
Al	10
Ca	100
Fe	5
Ni	1000
Zn	50

Die ausgewählten Konzentrationen für die einzelnen Elemente entsprachen den Konzentrationen bei den jeweiligen Einzelversuchen. Deshalb wurde auch Al zugegeben, obwohl es mittels TXRF-Analyse nicht bestimmt werden kann.

Die Durchführung blieb bei den Mehrelementversuchen im Vergleich zu den Einzelversuchen unverändert.

### 3.14.1 Oberflächenbelegung mit Ca, Fe, Ni und Zn

Zu Beginn der Versuchsreihe wurde die Oberflächenbelegung mit Ca, Fe, Ni und Zn bestimmt. Dazu wurde ein SC-1-Bad hergestellt, das 100 µg/l Ca, 5 µg/l Fe, 1000 µg/l Ni und 50 µg/l Zn enthielt. Die behandelten Substrate wurden dann mittels TXRF-Analyse gemessen. Die erhaltenen Ergebnisse dienen als Referenz für die anschließenden Untersuchungen und sind in Abbildung 48 dargestellt.



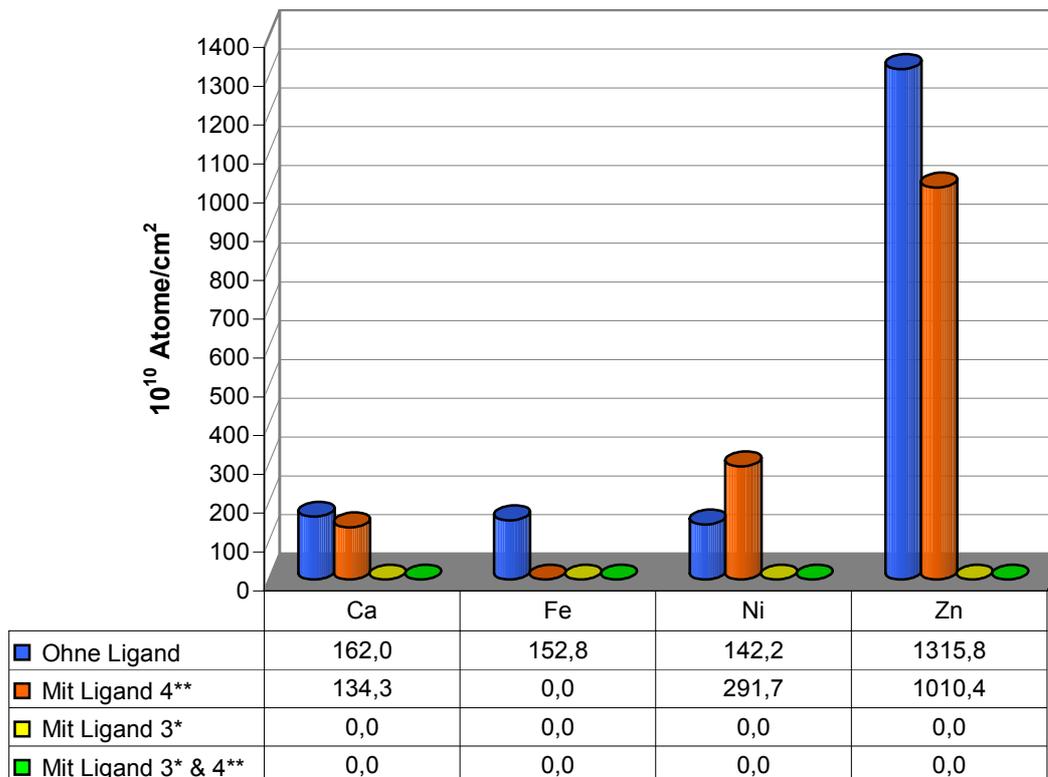
**Abbildung 48** Bestimmung der Oberflächenbelegung mittels TXRF-Analyse bei 10 µg/l Al, 100 µg/l Ca, 5 µg/l Fe, 1000 µg/l Ni und 50 µg/l Zn im SC-1-Bad

Die erhaltenen Oberflächenbelegungen für die einzelnen Metalle zeigen mit Ausnahme von Fe keine gravierenden Unterschiede zu den Einzelversuchen. Die Fe-Belegung ist im Vergleich zur Einzelbestimmung jedoch wesentlich geringer. Ein möglicher Grund kann die im Verhältnis zu den anderen Metallen sehr geringe Konzentration an Fe im SC-1-Bad sein, so dass die Oberfläche in erster Linie mit den zahlreicher verfügbaren Ionen kontaminiert wird und freie Adsorptionsplätze bereits belegt sind.

Des Weiteren wird deutlich, dass alle eingesetzten Elemente auf der Waferoberfläche nachgewiesen werden konnten und somit eine ausreichende Basis für die vergleichenden Versuche mit Ligandzugabe besteht.

### 3.14.2 Oberflächenbelegung mit Ca, Fe, Ni und Zn bei Zugabe von Ligand

Für die Mehrelementuntersuchungen wurden nur die Liganden 3 und 4 herangezogen. Die Konzentration von Ligand 3 betrug dabei 500 mg/l und von Ligand 4 wurden 2000 mg/l zum SC-1-Bad gegeben. Außerdem wurde eine Mischung aus Ligand 3 und 4 eingesetzt, wobei die Konzentrationen den Werten aus den Einzelversuchen entsprechen. Die erhaltenen Oberflächenbelegungen mit den eingesetzten Metallen zeigt Abbildung 49.



**Abbildung 49** TXRF-Bestimmung der Oberflächenbelegung bei 10 µg/l Al, 100 µg/l Ca, 5 µg/l Fe, 1000 µg/l Ni, 50 µg/l Zn im SC-1-Bad ohne und mit Ligandzugabe  
\* 500 mg/l Ligand 3 im SC-1-Bad; \*\* 2000 mg/l Ligand 4 im SC-1-Bad

Die Ergebnisse aus den Einzelversuchen werden bei den Mehrelementuntersuchungen bestätigt.

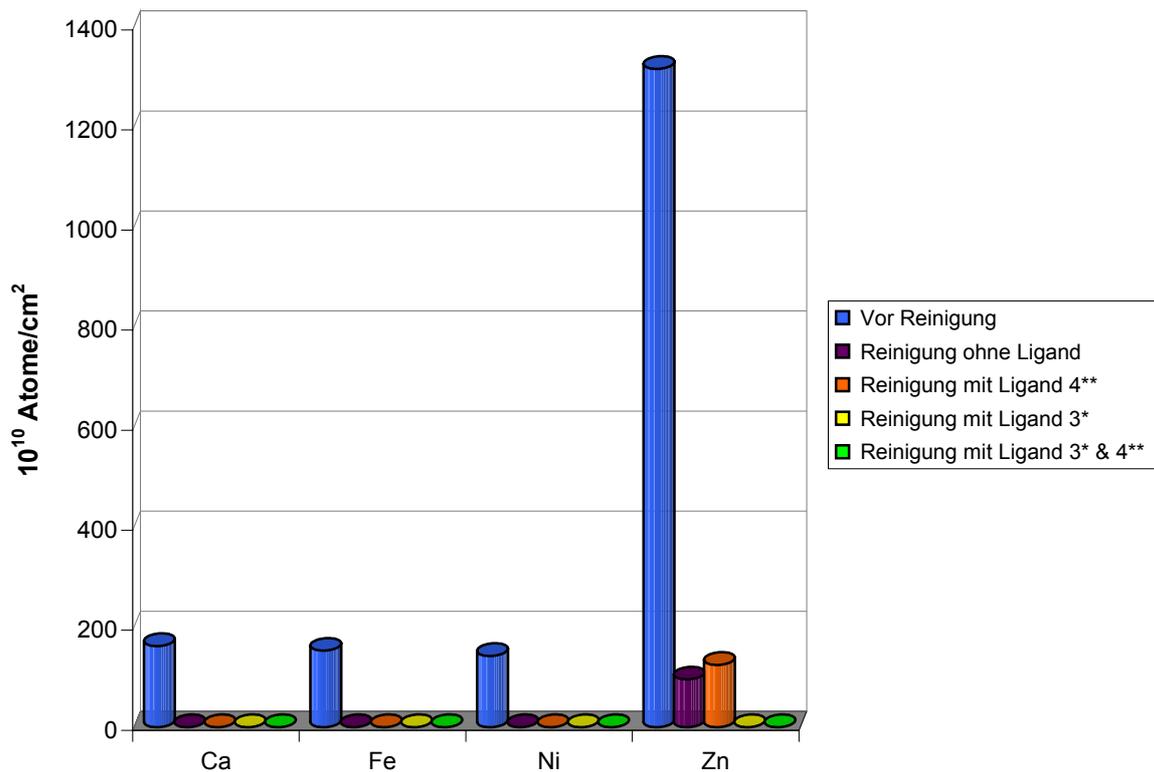
Ligand 4 zeigt lediglich bei Fe einen positiven Einfluss auf die Kontamination. Die Abscheidung der anderen Metalle wird durch den Einsatz von Ligand 4 nicht nennenswert beeinflusst. Dies entspricht den erhaltenen Ergebnissen aus den Einzeluntersuchungen.

Durch die Verwendung von Ligand 3 kann eine Kontamination der Waferoberfläche verhindert werden ( $< \text{NWG } 10^{11} \text{ Atome/cm}^2$ ). Alle eingesetzten Metalle werden komplexiert und somit die Oberflächenbelegung auf ein Minimum reduziert. Hervorzuheben ist hierbei, dass durch den Einsatz von Ligand 3 auch die Abscheidung von Fe unterbunden werden kann. Damit wird deutlich, dass Ligand 3 unter den gewählten Bedingungen neben Ca, Zn und Ni auch Fe komplexieren kann.

Analoge Ergebnisse liefert auch die Kombination aus Ligand 3 und 4, wobei keine unerwünschten Nebeneffekte auftreten. Die Komplexierungseigenschaften der einzelnen Liganden werden demnach durch die Anwesenheit des anderen Komplexbildners nicht beeinflusst.

### **3.14.3 Untersuchung der Reinigungswirkung**

In Kapitel 3.14.2 konnten die Fähigkeiten von Ligand 3 und 4 die untersuchten Metalle zu komplexieren und in Lösung zu halten bestätigt werden. In diesen Versuch soll jetzt die Mobilisierung der Metalle von einer bereits kontaminierten Oberfläche überprüft werden. Die eingesetzten Substrate wurden deshalb in einem SC-1-Bad, das 10 µg/l Al, 100 µg/l Ca, 5 µg/l Fe, 1000 µg/l Ni und 50 µg/l Zn enthält, mit den Metallen kontaminiert. In einem zweiten Reinigungsschritt wurden diese verunreinigten Substrate zusammen mit dem jeweiligen Liganden in ein SC-1-Bad gegeben. Die Kontaminationen auf dem Wafer, vor und nach der Reinigung, sind in Abbildung 50 dargestellt.



**Abbildung 50** Bestimmung der Oberflächenbelegung mit Ca, Fe, Ni und Zn mittels TXRF-Analyse nach Reinigung von bereits kontaminierten Wafern ohne und mit Ligandzugabe

\* 500 mg/l Ligand 3 im SC-1-Bad; \*\* 2000 mg/l Ligand 4 im SC-1-Bad

Zum Vergleich wurde auch eine Reinigung ohne Ligandzugabe durchgeführt. Dabei zeigt sich, dass bereits die SC-1-Reinigung ohne Zusatz sehr effektiv ist. Lediglich bei Zn bleibt ein geringer Rückstand auf der Waferoberfläche zurück.

Das gleiche Ergebnis wird durch die Zugabe von Ligand 4 erzielt, der auf die Abscheidung von Zn keinen Einfluss besitzt.

Die Verwendung von Ligand 3 bewirkt dagegen eine vollständige ( $< \text{NWG } 10^{11} \text{ Atome/cm}^2$ ) Reinigung der Waferoberfläche. Alle Metallkontaminationen auf den Substraten können entfernt werden.

Die positiven Eigenschaften von Ligand 3 führen auch bei den Versuchen mit gleichzeitiger Zugabe von Ligand 3 und 4 zur erfolgreichen Reinigung der Substrate.

Damit wird erneut bestätigt, dass die beiden Liganden keinen gegenseitigen Einfluss aufeinander besitzen. Die Komplexbildungseigenschaften der einzelnen Liganden bleiben erhalten.

### 3.14.4 Zusammenfassung

Im Vergleich zu den Einzelversuchen mit den jeweiligen Metallen führte die Untersuchung der Kontamination mit der Mehrelementmischung zu sehr ähnlichen Ergebnissen. Die Kontamination der Waferoberfläche mit den eingesetzten Metallen ist, bis auf Fe, mit den Einzeluntersuchungen der Metalle absolut vergleichbar. Bei Fe zeigt sich aufgrund der Anwesenheit weiterer Metalle eine wesentlich geringere Oberflächenbelegung.

Die Zugabe von Ligand 4 kann lediglich die Fe-Abscheidung auf den Wafer unterbinden. Die anderen Metalle werden durch die Anwesenheit von Ligand 4 nicht an der Kontamination der Waferoberfläche gehindert.

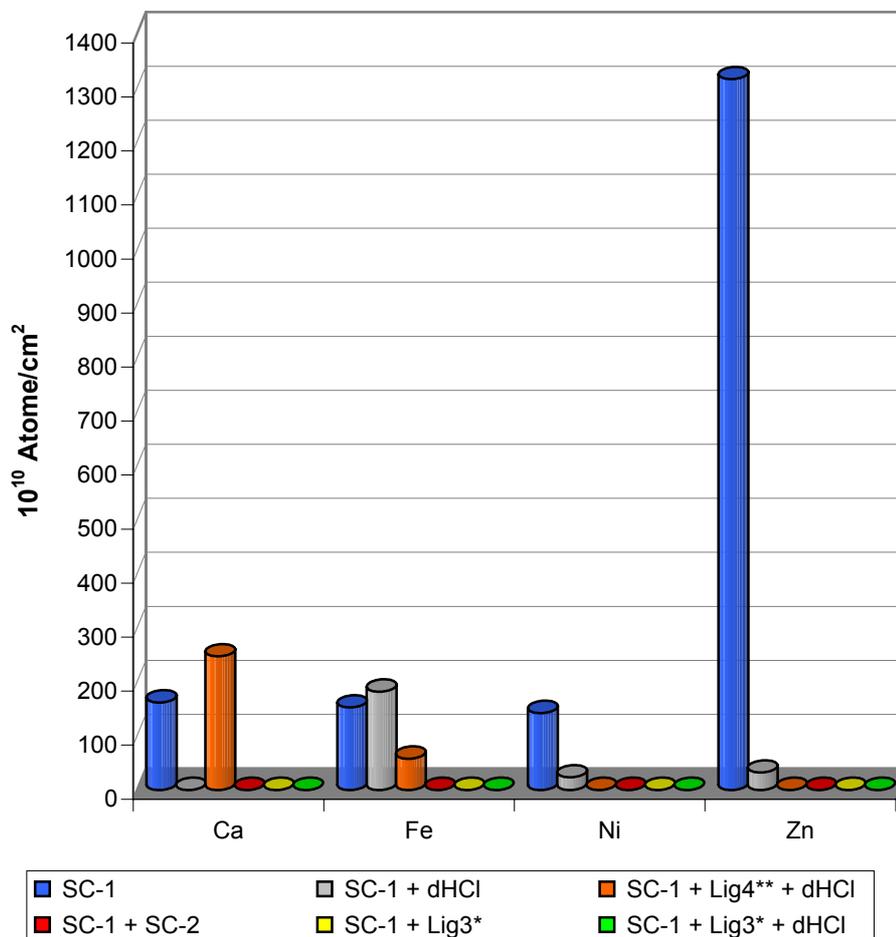
Ligand 3 dagegen kann analog zu den Einzelversuchen eine Abscheidung sämtlicher eingesetzter Metalle auf den Wafer verhindern. Die Versuche haben gezeigt, dass unter den gegebenen Bedingungen auch Fe komplexiert werden kann. Somit deckt Ligand 3 das ganze Spektrum ab, womit auch ein ausschließlicher Einsatz von Ligand 3 durchaus Sinn macht.

Die Kombination aus Ligand 3 und 4 führt zu keiner signifikanten Veränderung, was beweist, dass sich die Liganden gegenseitig nicht negativ beeinflussen.

Neben der Komplexierung von gelösten Metallen konnte auch die Mobilisierung von Metallen von bereits zuvor kontaminierten Wafern nachgewiesen werden. Während Ligand 4 im Vergleich zu einer Reinigung ohne Ligandzugabe keine nennenswerten Vorteile bringt, gelingt die Reinigung durch den Einsatz von Ligand 3 vollständig ( $< \text{NWG } 10^{11} \text{ Atome/cm}^2$ ). Die Kombination aus Ligand 3 und 4 liefert die gleichen Ergebnisse.

### 3.15 Vergleich der Oberflächenbelegung bei anschließender Reinigung mit SC-2 oder verdünnter HCl

Die Einführung einer einstufigen Reinigung erfordert natürlich einen Vergleich mit der herkömmlichen Methode. Deshalb wurde die SC-1-Reinigung (mit und ohne Einsatz von Liganden) mit der RCA-Reinigung (SC-1 + SC-2) und einer SC-1-Reinigung mit einem nachgeschalteten Dip in verdünnter HCl (pH = 2,5), der in der Halbleiterindustrie häufig eingesetzt wird, verglichen. Die Kontamination erfolgt dabei immer durch die Zugabe der bekannten Mehrelementmischung (vgl. Tabelle 5) zum SC-1-Bad. Die Ergebnisse sind in Abbildung 51 dargestellt.



**Abbildung 51** Bestimmung der Oberflächenbelegung mittels TXRF-Analyse bei 10 µg/l Al, 100 µg/l Ca, 5 µg/l Fe, 1000 µg/l Ni, 50 µg/l Zn im SC-1-Bad ohne und mit Ligandzugabe und optionalem weiteren Spülschritt

\* 500 mg/l Ligand 3 im SC-1-Bad; \*\* 2000 mg/l Ligand 4 im SC-1-Bad

Die eingesetzte SC-2-Lösung besitzt die Zusammensetzung  $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 1:5:20$  (Vol.%). Für die Untersuchungen mit Ligandzugabe wurden die Liganden 3 und 4 jeweils alleine und in Kombination eingesetzt. Als Referenz dient die Oberflächenbelegung mit den eingesetzten Metallen im kontaminierten SC-1-Bad ohne Ligandzugabe.

Aus Abbildung 51 wird ersichtlich, dass durch den anschließenden Dip in verdünnter HCl (dHCl) die Oberflächenbelegung mit den Metallen reduziert werden kann. Nur bei Fe kann keine Verminderung der Abscheidung beobachtet werden.

Der Einsatz von Ligand 4 mit anschließendem dHCl-Dip bringt dabei keine verbesserte Reinigungswirkung, da bei Ca und Fe Rückstände auf den Wafern bleiben.

Die Anwendung der RCA-Reinigung, also SC-1 mit nachgeschaltetem SC-2, kann die Abscheidung der Metalle unterbinden.

Die gleichen Ergebnisse werden jedoch durch die Zugabe von Ligand 3 zum SC-1-Bad erreicht. Eine Kontamination der Waferoberfläche wird somit effektiv durch den Einsatz von Ligand 3 verhindert. Ein anschließender Dip in verdünnte HCl bringt deshalb keine weiteren Vorteile. Dies stellt ein weiteres Mal die herausragenden Eigenschaften von Ligand 3 unter Beweis.

Durch den Einsatz dieses Komplexbildners können nachgeschaltete Reinigungsschritte entfallen. Damit sind viele ökonomische und ökologische Vorteile verbunden. Neben einer kürzeren Aufenthaltszeit für die Reinigung der Wafer können enorme Einsparungen bei den eingesetzten Chemikalien gemacht werden, was zu weiteren Vorteilen bei der Entsorgung führt, da wesentlich weniger Abfall anfällt.

### **3.16 Untersuchung der Effektivität von Ligand 3 bei veränderten Reinigungsbedingungen**

#### **3.16.1 Oberflächenbelegung mit Ca, Fe, Ni und Zn bei Variation der SC-1-Parameter**

In der Industrie ist ein Trend zu immer verdünnteren SC-1-Lösungen bei niedrigeren Temperaturen zu verzeichnen, da auf diese Weise Chemikalien sowie Energie eingespart werden und somit die Produktivität gesteigert werden kann. In diesem Kapitel wird daher der Einfluss der SC-1-Zusammensetzung und der Temperatur auf die Oberflächenbelegung mit Ca, Fe, Ni und Zn bestimmt.

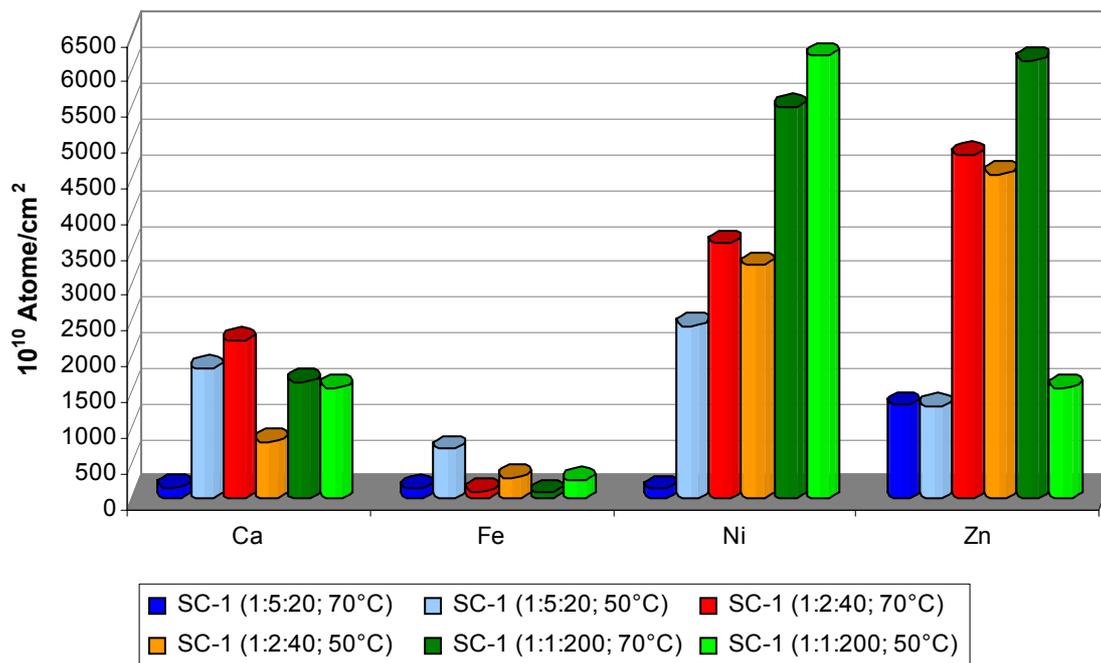
Zur Kontamination der Waferoberflächen wurde erneut die Mehrelementmischung zum SC-1-Bad gegeben. Die Konzentrationen der eingesetzten Metalle im SC-1-Bad entsprechen denen aus den vorausgegangenen Versuchen (vgl. Tabelle 5).

Für die Untersuchungen wurden 3 verschiedene SC-1-Zusammensetzungen gewählt, die in Tabelle 6 zusammengefasst sind.

**Tabelle 6** *Zusammensetzung der untersuchten SC-1-Bäder in Volumenanteilen*

	<b>NH<sub>3</sub></b>	<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>
<b>Standard-SC-1-Bad</b>	1	5	20
<b>Verdünntes SC-1-Bad</b>	1	2	40
<b>Stark verdünntes SC-1-Bad</b>	1	1	200

In weiteren Versuchen wurde außerdem die Temperatur für alle untersuchten SC-1-Zusammensetzungen von den üblichen 70 °C auf 50 °C reduziert. Die erhaltenen Oberflächenbelegungen sind in Abbildung 52 dargestellt.



**Abbildung 52** Bestimmung der Oberflächenbelegung mittels TXRF-Analyse bei 10 µg/l Al, 100 µg/l Ca, 5 µg/l Fe, 1000 µg/l Ni und 50 µg/l Zn in unterschiedlich verdünnten SC-1-Bädern bei 70 °C bzw. 50 °C

Aus Abbildung 52 wird deutlich, dass durch den Einsatz verdünnterer SC-1-Bäder die Oberflächenbelegung mit den gewählten Metallen signifikant ansteigt. Speziell bei Ni und Zn nimmt die Kontamination extrem zu.

Der Grund für die ansteigenden Verunreinigungen auf der Waferoberfläche liegt zum einen an der Änderung des pH-Wertes und zum anderen an der Reduzierung der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Menge. Die Ätzprozesse sind abhängig von der OH<sup>-</sup>-Konzentration und damit vom pH-Wert der SC-1-Lösung. Je höher der pH-Wert ist, umso effektiver ist der Ätzvorgang. Durch den Einsatz stärker verdünnter SC-1-Bäder nimmt somit die Reinigungskraft deutlich ab. Die Folge ist eine verstärkte Abscheidung der Metalle auf die Waferoberfläche.

Ein zweiter Grund für die steigende Kontamination auf der Waferoberfläche ist die durch die Verdünnung des SC-1-Bads bedingte Reduzierung der NH<sub>3</sub>-Menge. Die Komplexierung der Metalle kann dadurch nicht mehr so effektiv erfolgen. Dies wird vor allem durch die stark ansteigenden Oberflächenbelegungen mit Ni und Zn deutlich, die Ammin Komplexe bilden.

Die Reduzierung der Temperatur von 70 °C auf 50 °C führt zu unterschiedlichen Ergebnissen. Bei einer SC-1-Zusammensetzung von 1:5:20 steigt die Oberflächenbelegung mit den eingesetzten Metallen durch die Reduzierung der Temperatur an. Bei den beiden verdünnteren Zusammensetzungen ist der Einfluss der Temperatur als gering einzustufen.

Eine Erklärung dafür liefert erneut das Ätzpotential. Beim konzentriertesten SC-1-Bad ist die Ätz- und damit die Reinigungskraft am stärksten. Eine hohe Temperatur führt zu einer hohen Oxidationskraft und damit einer Steigerung der Ätzprozesse. Durch den Einsatz der verdünnteren SC-1-Bäder nimmt auch das Ätzpotential und somit die Einflussmöglichkeit der Temperatur ab. Die Auswirkungen auf die Waferoberfläche sind deshalb geringer.

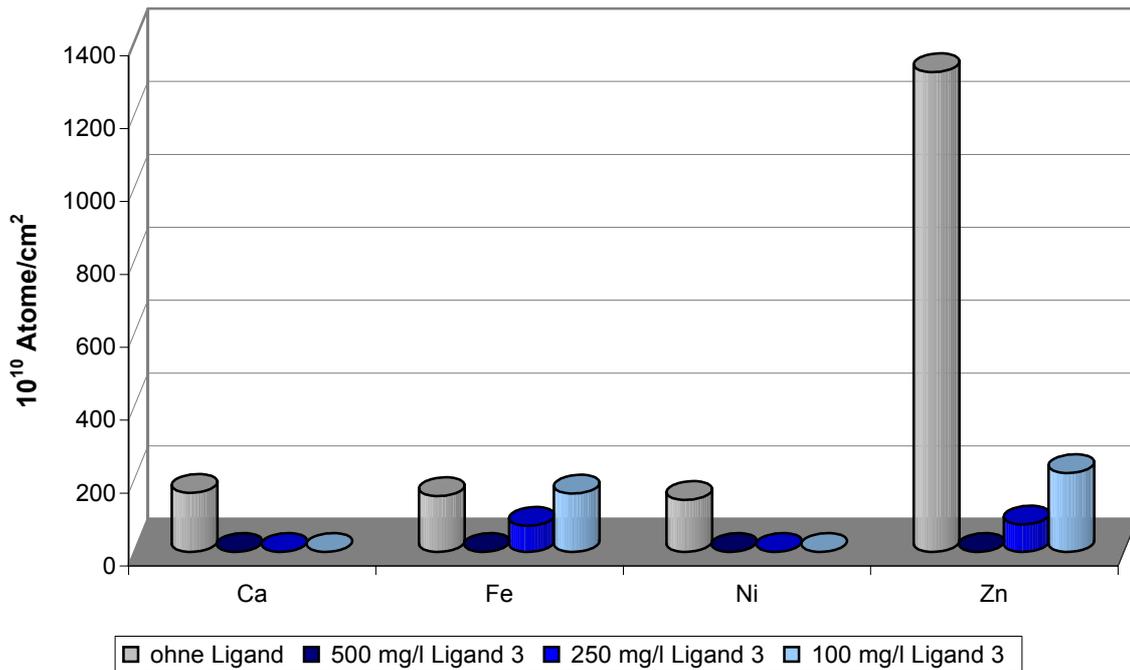
Anhand dieser Untersuchungen konnte sehr deutlich gezeigt werden, dass durch den Einsatz von verdünnten SC-1-Bädern die Kontamination mit Metallen stark ansteigt. Im Folgenden sollte deshalb geklärt werden, ob dies durch den Einsatz von Ligand 3 verhindert werden kann.

### **3.16.2 Einfluss der SC-1-Zusammensetzungen auf die Oberflächenbelegung mit Ca, Fe, Ni und Zn bei unterschiedlichen Ligandmengen**

Analog zu den Versuchen ohne Ligandzugabe wurden die Untersuchungen mit 3 verschieden zusammengesetzten SC-1-Bädern durchgeführt. Zusätzlich wurde durch Variation der Ligandmenge deren Einfluss auf die Oberflächenbelegung mit den eingesetzten Metallen bestimmt. Die Ligandkonzentration im SC-1-Bad betrug dabei 500, 250 bzw. 100 mg/l. Die Metalle wurden erneut durch die bekannte Mehrelementmischung zum SC-1-Bad gegeben

### 3.16.2.1 Standard-SC-1-Bad

In einer ersten Versuchsreihe wurde die Oberflächenbelegung mit Ca, Fe, Ni und Zn bei unterschiedlichen Ligandkonzentrationen im Standard-SC-1-Bad bestimmt. Die erhaltenen Werte für die Oberflächenbelegung sind Abbildung 53 dargestellt.

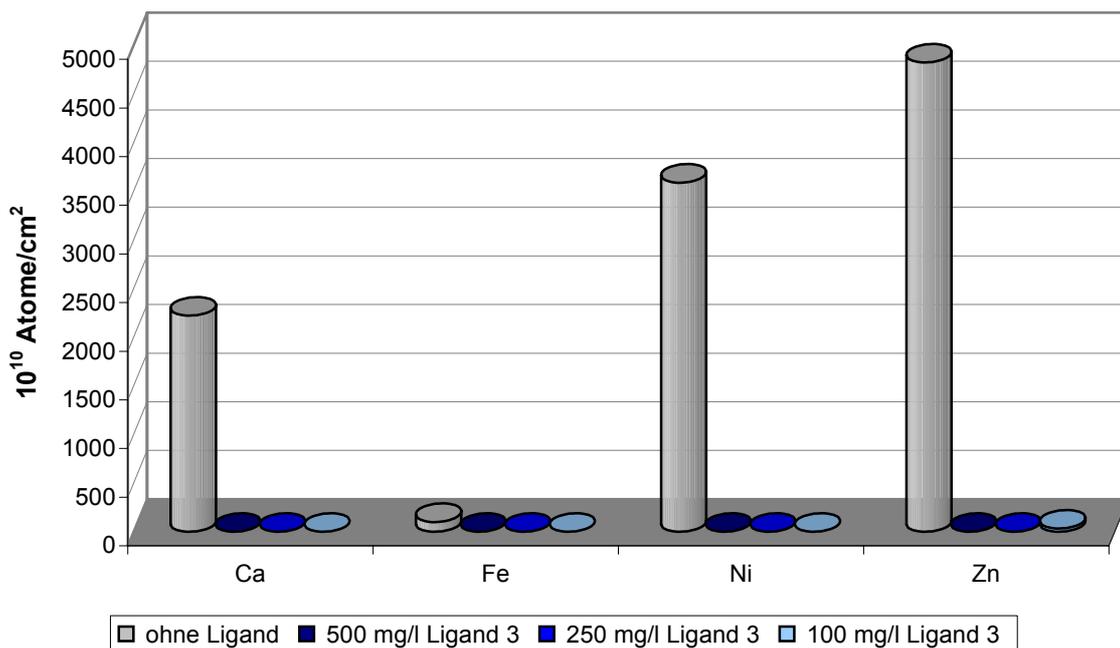


**Abbildung 53** Bestimmung der Oberflächenbelegung mittels TXRF-Analyse bei  $10 \mu\text{g/l Al}$ ,  $100 \mu\text{g/l Ca}$ ,  $5 \mu\text{g/l Fe}$ ,  $1000 \mu\text{g/l Ni}$  und  $50 \mu\text{g/l Zn}$  und unterschiedlichen Ligandkonzentrationen im Standard-SC-1-Bad

Aus Abbildung 53 wird ersichtlich, dass durch die Verringerung der Ligandmenge die Oberflächenbelegung mit den einzelnen Metallen ansteigt. Dabei liegen die Absolutwerte für die einzelnen Metalle jedoch noch deutlich unter den Werten, die ohne Ligandzugabe gefunden werden. Während es bei 500 mg/l Ligand 3 im SC-1-Bad gelingt, eine Kontamination mit den eingesetzten Metallen zu unterbinden ( $< \text{NWG } 10^{11} \text{ Atome/cm}^2$ ), kann unterhalb einer Ligandkonzentration von 250  $\mu\text{g/l}$  eine Metallabscheidung nicht mehr vollständig verhindert werden. Verstärkt wird dieser Effekt durch die allmähliche Zersetzung des Liganden im SC-1-Bad, die bei knapp bemessener Menge an Ligand besonders schwer wiegt. (vgl. Kapitel 3.17)

### 3.16.2.2 Verdünntes SC-1-Bad

Analog zu den Versuchen mit dem Standard-SC-1-Bad wurden entsprechende Untersuchungen bei einer geringeren Konzentration an Ammoniak und Wasserstoffperoxid im SC-1-Bad (1:2:40) durchgeführt. Neben den Metallen wurden 100, 250 bzw. 500 mg/l Ligand 3 zugegeben. Abbildung 54 zeigt die erhaltenen Ergebnisse.

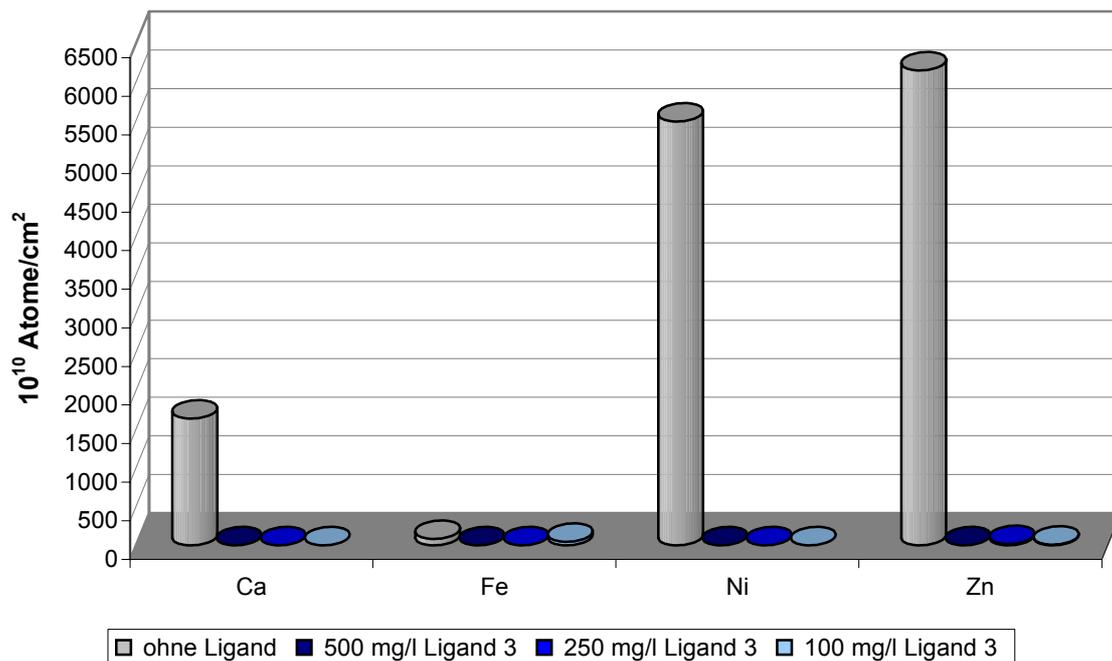


**Abbildung 54** Bestimmung der Oberflächenbelegung mittels TXRF-Analyse bei 10 µg/l Al, 100 µg/l Ca, 5 µg/l Fe, 1000 µg/l Ni und 50 µg/l Zn und unterschiedlichen Ligandkonzentrationen im verdünnten SC-1-Bad

Der Einsatz eines verdünnten SC-1-Bades führt ohne zugesetzten Ligand zu einem starken Anstieg der Oberflächenbelegung mit den Metallen (vgl. Kapitel 3.16.1). Durch die Verwendung von Ligand 3 kann eine Abscheidung der Metalle auf der Waferoberfläche aber erfolgreich verhindert werden. Durch den verminderten Gehalt an H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub> im SC-1-Bad wird die Zersetzung des Liganden herabgesetzt (vgl. Kapitel 3.17), weshalb bereits 100 mg/l Ligand 3 eine Kontamination der Waferoberfläche mit den Metallen verhindern. Bei einer Verdünnung des SC-1-Bades kann also die eingesetzte Ligandmenge deutlich verringert werden, ohne die Reinigungswirkung negativ zu beeinflussen.

### 3.16.2.3 Stark verdünntes SC-1-Bad

Aufgrund der sehr guten Ergebnisse beim Einsatz verdünnter SC-1-Bäder wurde die Effektivität des Liganden 3 in einem noch niedriger konzentriertem SC-1-Bad untersucht. Die Werte für die Oberflächenbelegung mit Ca, Fe, Ni und Zn sind Abbildung 55 dargestellt.



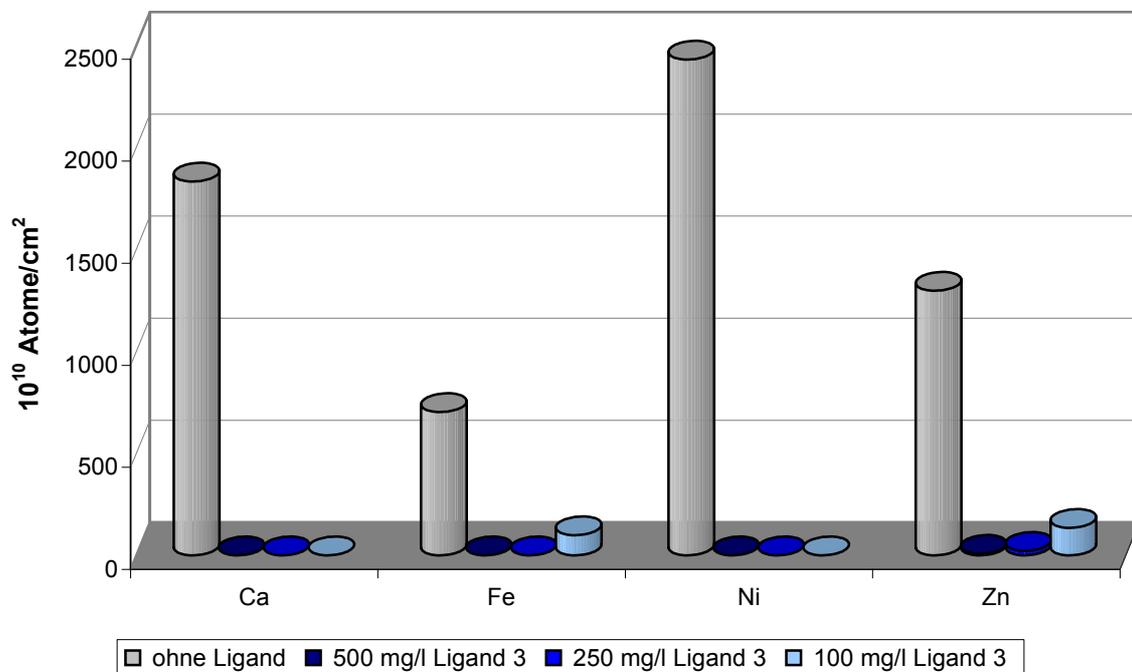
**Abbildung 55** Bestimmung der Oberflächenbelegung mittels TXRF-Analyse bei  $10 \mu\text{g/l Al}$ ,  $100 \mu\text{g/l Ca}$ ,  $5 \mu\text{g/l Fe}$ ,  $1000 \mu\text{g/l Ni}$  und  $50 \mu\text{g/l Zn}$  und unterschiedlichen Ligandkonzentrationen im stark verdünnten SC-1-Bad

Trotz der starken Kontaminationen ohne Ligandzugabe zum SC-1-Bad kann eine Abscheidung der enthaltenen Metalle auf die Oberfläche bei Anwesenheit von Ligand 3 unterbunden werden ( $< \text{NWG } 10^{11} \text{ Atome/cm}^2$ ). Selbst eine Reduzierung der Ligandkonzentration auf  $100 \text{ mg/l}$  führt zu keiner Verschlechterung bei den Oberflächenbelegungen mit den Metallen.

### 3.16.3 Oberflächenbelegung mit Ca, Fe, Ni und Zn bei Reduzierung der Badtemperatur auf 50 °C

#### 3.16.3.1 Standard-SC-1-Bad

Bei dieser Versuchsreihe wurde die Temperatur des SC-1-Bades während des Reinigungsprozesses von 70 °C auf 50 °C reduziert. Aus 3.16.1 ist bekannt, dass die Reduzierung der Temperatur eine deutlich höhere Oberflächenbelegung mit den eingesetzten Metallen zur Folge hat. Die Ergebnisse der Untersuchungen mit 50 °C sind in Abbildung 56 dargestellt.



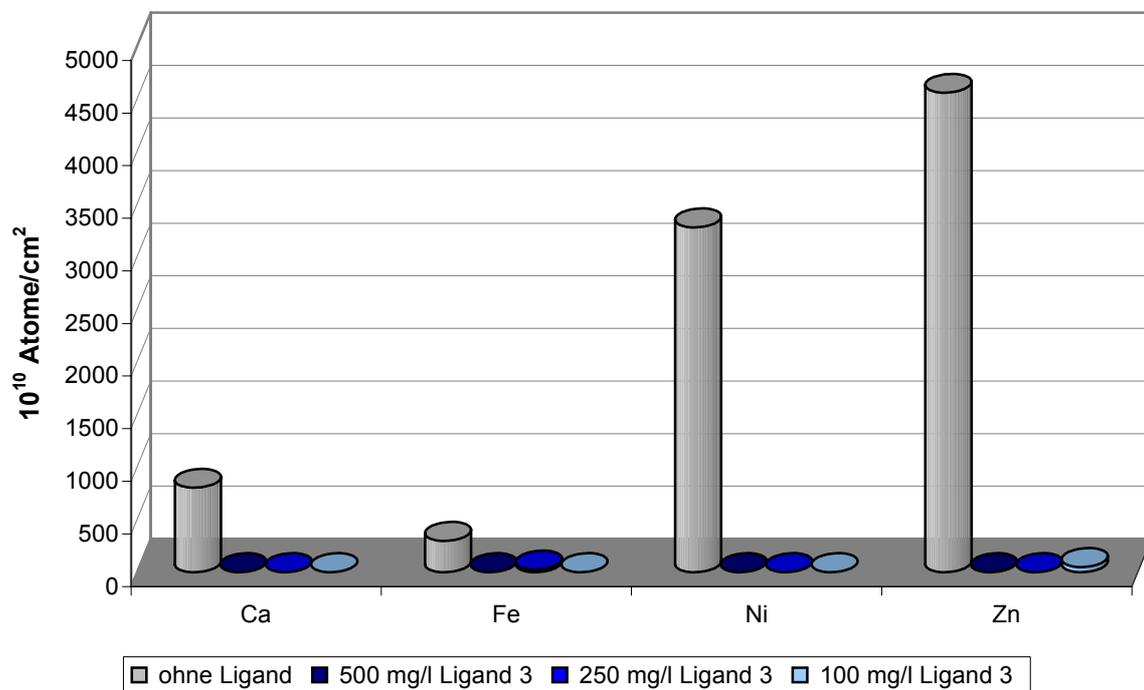
**Abbildung 56** Bestimmung der Oberflächenbelegung mittels TXRF-Analyse bei 10 µg/l Al, 100 µg/l Ca, 5 µg/l Fe, 1000 µg/l Ni und 50 µg/l Zn bei 50 °C und unterschiedlichen Ligandkonzentrationen im Standard-SC-1-Bad

Durch den Einsatz von Ligand 3 kann die Kontamination der Waferoberfläche mit den eingesetzten Elementen vollständig ( $< \text{NWG } 10^{11} \text{ Atome/cm}^2$ ) verhindert werden. Im Gegensatz zu den Versuchen bei 70 °C (vgl. 3.16.2.1) sind bei einer Temperatur

von 50 °C 250 mg/l Ligand 3 durchaus ausreichend. Erst die Reduzierung der Ligandmenge auf 100 mg/l verschlechtert die Kontamination geringfügig.

### 3.16.3.2 Verdünntes SC-1-Bad

Die Ergebnisse der Oberflächenbelegung mit Ca, Fe, Ni und Zn bei einer SC-1-Zusammensetzung von 1:2:40 und auf 50 °C reduzierter Temperatur sind in Abbildung 57 zusammengefasst.



**Abbildung 57** Bestimmung der Oberflächenbelegung mittels TXRF-Analyse bei 10 µg/l Al, 100 µg/l Ca, 5 µg/l Fe, 1000 µg/l Ni und 50 µg/l Zn bei 50 °C und unterschiedlichen Ligandkonzentrationen im verdünnten SC-1-Bad

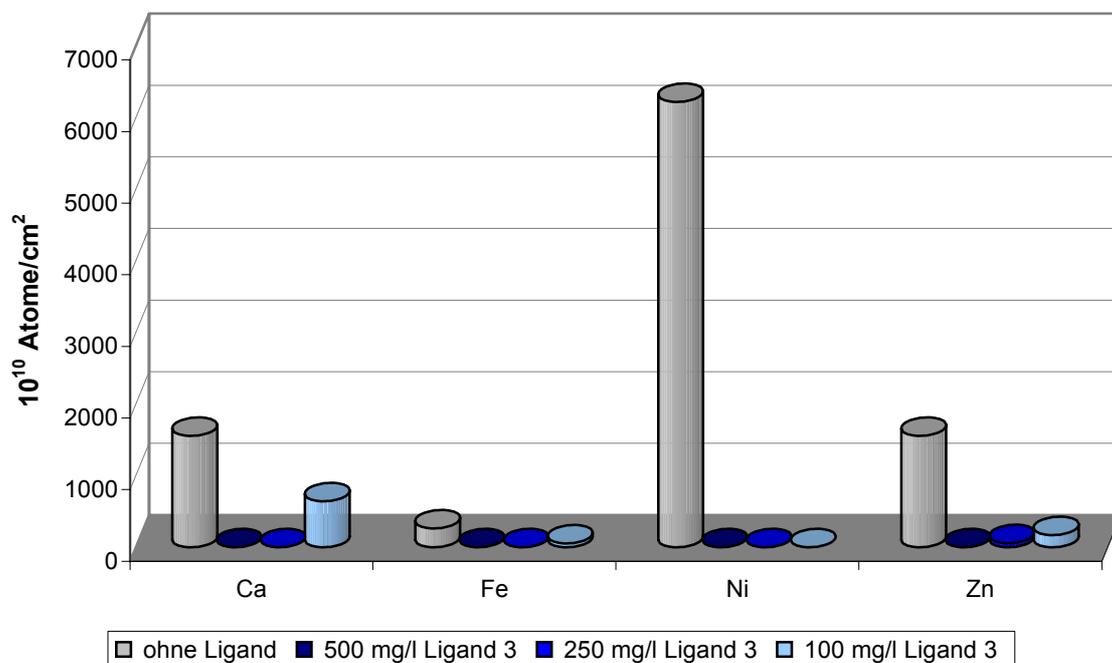
Die Untersuchungen bei 50 °C zeigen durchweg positive Werte für die Oberflächenbelegung mit den eingesetzten Metallen. Bei allen Untersuchungen kann die Kontamination der Oberfläche durch den Einsatz von Ligand 3 verhindert werden ( $< \text{NWG } 10^{11} \text{ Atome/cm}^2$ ). Dabei wird deutlich, dass selbst die Reduzierung der Ligandmenge auf 100 mg/l im SC-1-Bad keine Verschlechterung des Reinigungsprozesses bewirkt. Durch das verdünntere SC-1-Bad und die niedrigere Temperatur

reichen also bereits 100 mg/l Ligand 3 aus um eine Abscheidung der Metalle erfolgreich zu verhindern. Damit werden trotz der Reduzierung der Temperatur auf 50 °C gleiche Ergebnisse wie bei den Versuchen mit 70 °C erzielt.

### 3.16.3.3 Stark verdünntes SC-1-Bad

Analog zu den beiden stärker konzentrierten SC-1-Bäder wurde die Oberflächenbelegung bei einer Badzusammensetzung von 1:1:200 und 50 °C untersucht.

Abbildung 58 zeigt die erhaltenen Werte für die Oberflächenbelegung mit Ca, Fe, Ni und Zn.



**Abbildung 58** Bestimmung der Oberflächenbelegung mittels TXRF-Analyse bei 10 µg/l Al, 100 µg/l Ca, 5 µg/l Fe, 1000 µg/l Ni und 50 µg/l Zn bei 50 °C und unterschiedlichen Ligandkonzentrationen im stark verdünnten SC-1-Bad

Durch den Einsatz von Ligand 3 kann eine Kontamination der Waferoberfläche durch die eingesetzten Metalle erfolgreich verhindert werden ( $< \text{NWG } 10^{11} \text{ Atome/cm}^2$ ). Erst bei der Reduzierung der Ligandmenge auf 100 mg/l Ligand 3 im SC-1-Bad kann eine geringfügige Oberflächenbelegung mit den Metallen nachgewiesen werden. Im Vergleich zu den Werten ohne Ligandzugabe sind diese Kontaminationen jedoch vernachlässigbar.

### 3.16.4 Zusammenfassung

Der Einfluss der SC-1-Badzusammensetzung auf die Oberflächenbelegung mit den eingesetzten Metallen ist beträchtlich. Mit steigender Verdünnung des SC-1-Bads nimmt auch die Kontamination der Wafer extrem zu.

Trotz des starken Anstiegs der Oberflächenbelegungen bei weniger konzentrierten SC-1-Bädern kann durch den Einsatz von Ligand 3 eine Kontamination der Wafer durch die eingesetzten Metalle vollständig ( $< \text{NWG } 10^{11} \text{ Atome/cm}^2$ ) verhindert werden. Dies gilt selbst bei Einsatz der höchsten Verdünnung für das SC-1-Bad und der Reduzierung der Ligandmenge auf nur noch 100 mg/l.

Die Reduzierung der Temperatur während der SC-1-Reinigung von 70 °C auf 50 °C zeigt in Anwesenheit von Ligand 3 keinen signifikanten Einfluss auf die Kontamination der Wafer.

Diese Ergebnisse sind in Bezug auf einen industriellen Einsatz von großer Wichtigkeit, da gezeigt werden konnte, dass selbst bei Einsatz von geringen Mengen Ligand 3 (100 mg/l), der Reduzierung der Temperatur und dem Übergang zu stark verdünnten SC-1-Reinigungsbädern (1:1:200) die Abscheidung der untersuchten Metalle auf die Waferoberfläche vermieden werden kann. Dies steht im Einklang mit den wirtschaftlichen und ökologischen Anforderungen, die an eine neue Reinigungsmethode gestellt werden.

### 3.17 Bestimmung der $H_2O_2$ -Stabilität im SC-1-Bad

Wasserstoffperoxid zerfällt unter Wärmeentwicklung in Wasser und Sauerstoff. Diese Tendenz ist bei Zimmertemperatur allerdings unmessbar klein, so dass Wasserstoffperoxid hier als beständig (metastabil) angesehen werden kann. Erst beim Erwärmen auf höhere Temperatur beginnt die Zersetzung, bei der der zerfallshemmende Schritt die energieaufwendige Molekülsplaltung in zwei OH-Radikale ist. Diese setzen sich dann unter Auslösen einer Radikalkettenreaktion weiter mit Wasserstoffperoxid unter Bildung von Sauerstoff und Wasser um.

Neben der Erhöhung der Temperatur kann die Zersetzung von Wasserstoffperoxid auch durch die Anwesenheit von Metallionen (z.B.  $Fe^{3+}$ ) katalysiert werden.

Damit sind während einer SC-1-Prozedur "optimale" Bedingungen für eine Zersetzung des für die Reinigung benötigten Wasserstoffperoxids gegeben. Durch den Einsatz von Komplexbildnern können die im SC-1-Bad enthaltenen Metalle komplexiert werden und damit an der Katalyse des Wasserstoffperoxidzerfalls gehindert werden.

Deshalb wurde der Einfluss der Liganden 3 und 4 auf den Wasserstoffperoxidzerfall im SC-1-Bad untersucht. Des Weiteren wurde wie bei den vorausgehenden Untersuchungen sowohl die SC-1-Badzusammensetzung als auch die Temperatur variiert. Der Wasserstoffperoxidgehalt im SC-1-Bad wurde zeitlich abhängig durch Titration mit Kaliumpermanganat bestimmt.

Bei allen Untersuchungen wurden folgende 4 Versuchsreihen durchgeführt:

1. SC-1-Bad ohne Zusatz
2. SC-1-Bad mit 5  $\mu\text{g/l}$  Fe
3. SC-1-Bad mit Ligand
4. SC-1-Bad mit 5  $\mu\text{g/l}$  Fe und Ligand

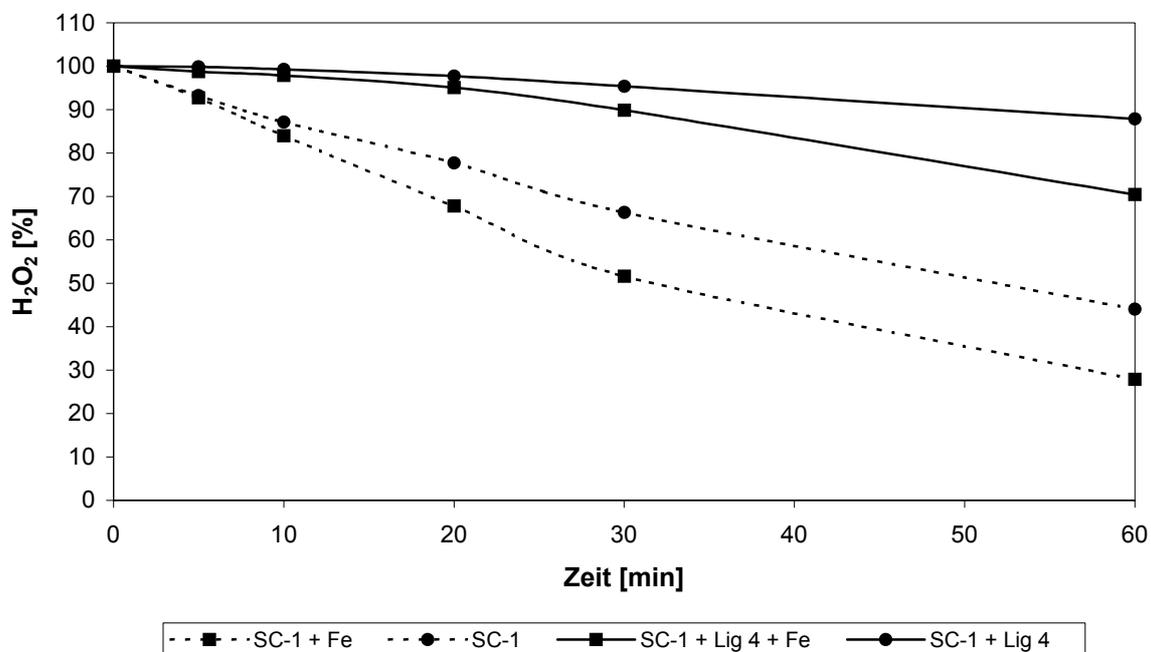
Durch die Zugabe von Fe soll die katalytische Zersetzung von  $H_2O_2$  dokumentiert werden.

### 3.17.1 Einfluss von Ligand 4 auf die $H_2O_2$ -Stabilität im SC-1-Bad

#### 3.17.1.1 $H_2O_2$ -Stabilität im Standard-SC-1-Bad

Zu Beginn der Untersuchungen wurde die  $H_2O_2$ -Stabilität in einem Standard-SC-1-Bad (1:5:20) bei einer Temperatur von 70 °C bestimmt.

Die Bestimmung des  $H_2O_2$ -Gehalts bei den verschiedenen Versuchen ist in Abbildung 59 dargestellt. Dabei wird der  $H_2O_2$ -Gehalt am Anfang jeder Versuchsreihe mit 100 % festgelegt.



**Abbildung 59**  $H_2O_2$ -Stabilität im Standard-SC-1-Bad ohne und mit Zugabe von 5  $\mu\text{g/l}$  Fe bzw. 2000  $\text{mg/l}$  Ligand 4 bei 70 °C

Abbildung 59 zeigt die zeitliche Entwicklung der Zersetzung von  $H_2O_2$ , die wie erwartet durch die Anwesenheit von Fe beschleunigt wird. Während sich bei der Versuchsreihe ohne Zusatz nach 60 min noch 50 % des  $H_2O_2$  im SC-1-Bad befinden, beträgt die Halbwertszeit des  $H_2O_2$  bei Anwesenheit von 5  $\mu\text{g/l}$  Fe nur 30 min.

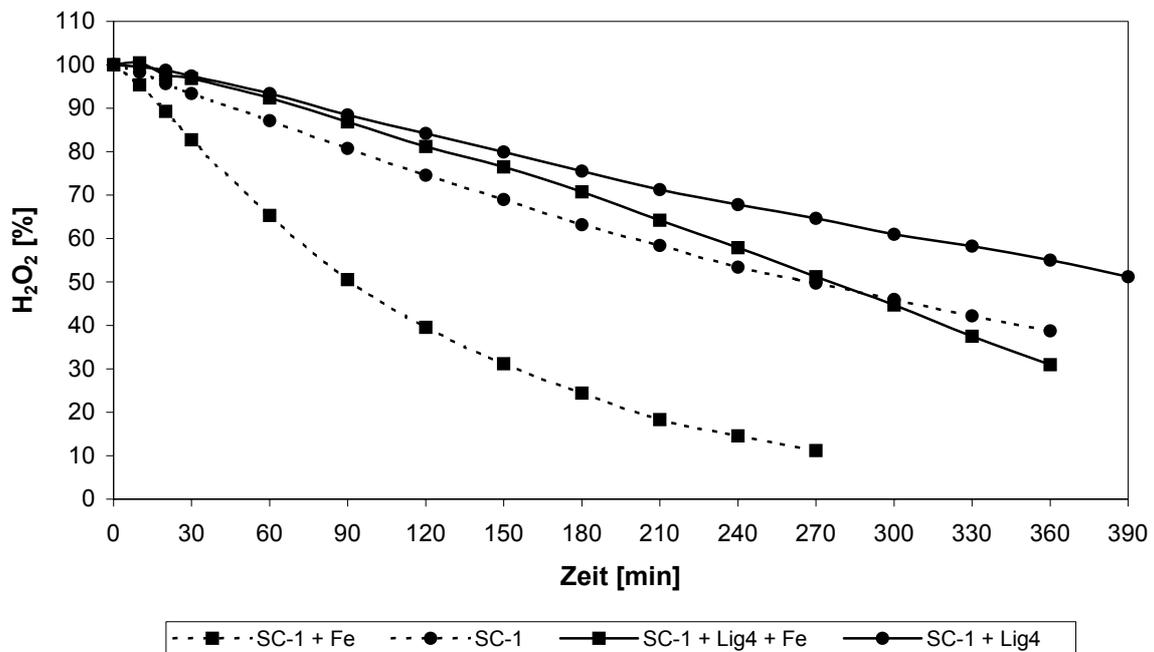
Durch den eingesetzten Liganden kann die  $H_2O_2$ -Zersetzung jedoch deutlich verlangsamt werden. Die  $H_2O_2$ -Stabilität im SC-1-Bad ist bei Ligandzugabe trotz der Anwesenheit von Fe signifikant höher als bei einem SC-1-Bad ohne Zusätze. Durch

die Zugabe von Ligand 4 zum SC-1-Bad beträgt der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Gehalt nach 60 min noch ca. 95 % des Ausgangswertes.

### 3.17.1.2 $\text{H}_2\text{O}_2$ -Stabilität im verdünnten SC-1-Bad

Analog zu den Untersuchungen in 3.17.1.1 wurden die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Stabilitäten für die einzelnen Versuchsreihen bei einer SC-1-Badzusammensetzung von 1:2:40 bestimmt. Die Temperatur betrug  $70\text{ }^\circ\text{C}$ .

Abbildung 60 zeigt die erhaltenen Werte für die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Stabilität

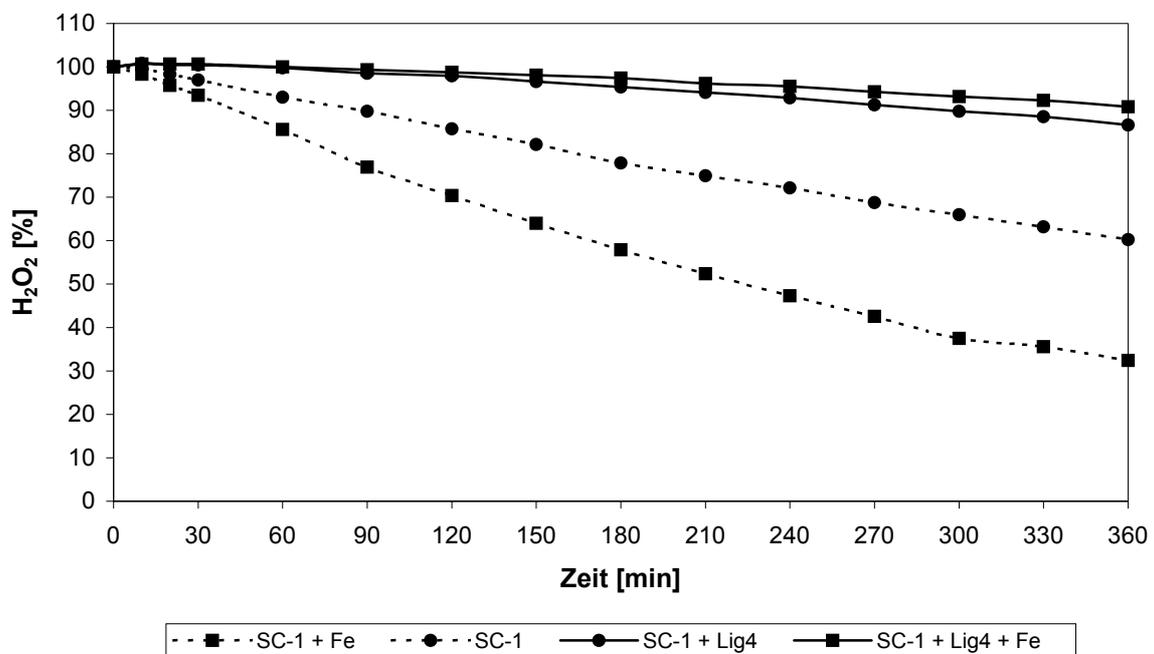


**Abbildung 60**  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Stabilität im verdünnten SC-1-Bad ohne und mit Zugabe von  $5\text{ }\mu\text{g/l}$  Fe bzw.  $2000\text{ mg/l}$  Ligand 4 bei  $70\text{ }^\circ\text{C}$

Bei Verwendung der verdünnten SC-1-Lösung zeigt sich ein ähnlicher Verlauf der Stabilitätskurven wie beim Standard-SC-1-Bad. Am schnellsten zersetzt sich das  $\text{H}_2\text{O}_2$  im SC-1-Bad, in dem  $5\text{ }\mu\text{g/l}$  Fe enthalten sind. Nach 90 min ist nur noch die Hälfte des eingesetzten  $\text{H}_2\text{O}_2$  vorhanden. Im SC-1-Bad ohne Zusatz zeigt sich bereits eine sehr viel bessere Stabilität des  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Für die Halbierung des  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Ausgangswertes werden 300 min benötigt.

Eine signifikante Steigerung der  $H_2O_2$ -Stabilität gelingt erst durch den Einsatz von Ligand 4. Dabei zeigt sich, selbst bei Anwesenheit von Fe, bis zu 150 min kein Unterschied. Erst nach dieser Zeit nimmt der  $H_2O_2$ -Gehalt bei der Versuchsreihe mit Fe-Zugabe schneller ab. Grund dafür ist die allmähliche Zersetzung des Liganden. Durch den Einsatz von Ligand 4 kann unter den gegebenen Bedingungen eine deutliche Stabilisierung des  $H_2O_2$  erreicht werden. Selbst nach 390 min liegen noch über 50 % des  $H_2O_2$  vor.

Abbildung 61 zeigt die Ergebnisse der Versuche bei einer auf 50 °C reduzierten Temperatur.



**Abbildung 61**  $H_2O_2$ -Stabilität im verdünnten SC-1-Bad ohne und mit Zugabe von 5  $\mu g/l$  Fe bzw. 2000 mg/l Ligand 4 bei 50 °C

Im Vergleich zu den Untersuchungen bei 70 °C kann ein deutlicher Unterschied festgestellt werden. Durch die verminderte Temperatur wird die  $H_2O_2$ -Zersetzung verlangsamt. Auch in den Versuchsreihen ohne Ligandzugabe bleibt das  $H_2O_2$  für eine längere Zeit stabil.

Selbst bei Anwesenheit von Fe kann die Halbwertszeit auf 210 min verdoppelt werden. Beim SC-1-Bad ohne Zusatz liegen nach 360 min sogar noch fast 70 % des eingesetzten  $H_2O_2$  vor.

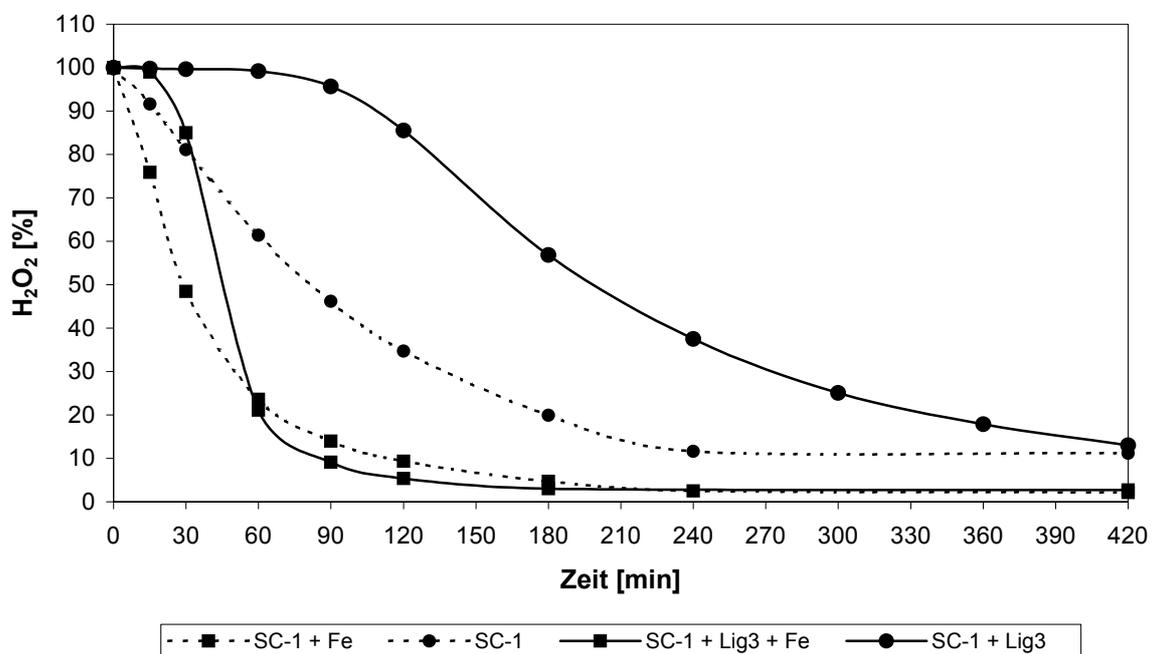
Der Einsatz von Ligand 4 stabilisiert das  $H_2O_2$  unter diesen Bedingungen erheblich. Im aufgenommenen Zeitraum wird der Ligand nicht zersetzt und kann somit das Fe optimal komplexieren. Dadurch ergibt sich zwischen der Versuchsreihe mit und ohne Fe-Anwesenheit nahezu kein Unterschied. Bei beiden Versuchsreihen bleibt der  $H_2O_2$ -Gehalt über den untersuchten Zeitraum bei über 95 %.

### 3.17.2 Einfluss von Ligand 3 auf die $H_2O_2$ -Stabilität im SC-1-Bad

#### 3.17.2.1 $H_2O_2$ -Stabilität im Standard-SC-1-Bad

Analog zu den Untersuchungen mit Ligand 4, wurde die  $H_2O_2$ -Stabilität in einem SC-1-Bad der Zusammensetzung 1:5:20 bei einer Temperatur von 70 °C und Zugabe von Ligand 3 bestimmt.

Die erhaltenen Werte sind in Abbildung 62 dargestellt.



**Abbildung 62**  $H_2O_2$ -Stabilität im Standard-SC-1-Bad ohne und mit Zugabe von 5  $\mu\text{g/l}$  Fe bzw. 500 mg/l Ligand 3 bei 70 °C

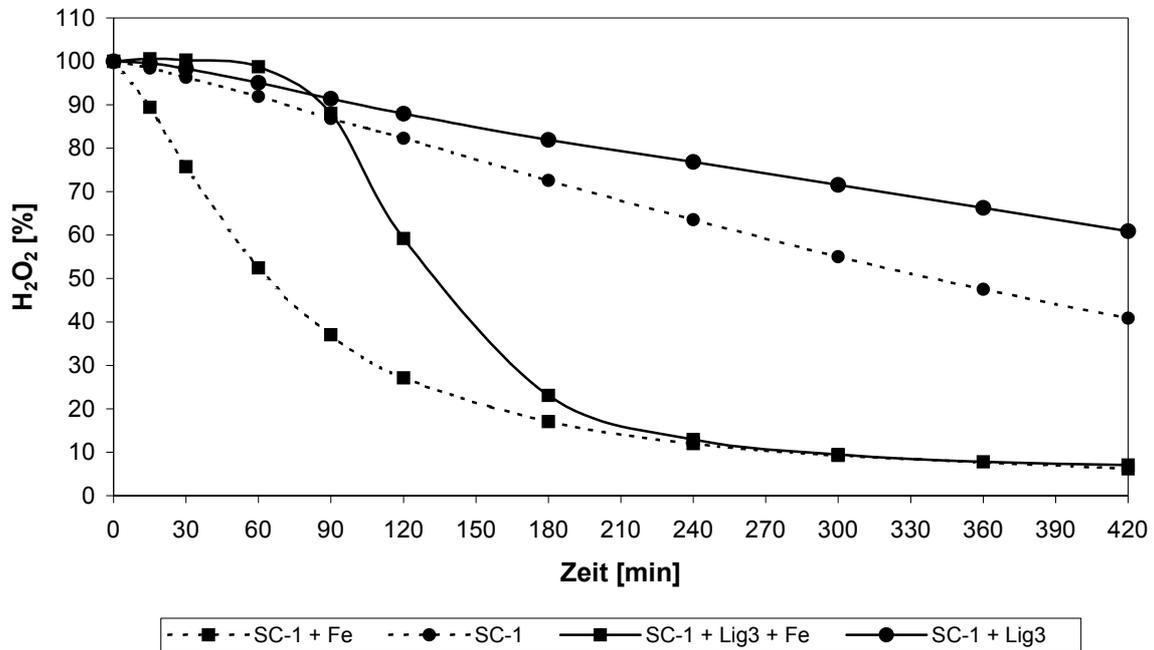
Die untersuchten Versuchsreihen zeigen sehr unterschiedliche Verläufe der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Stabilität. Der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Gehalt nimmt unter den gewählten Bedingungen relativ rasch ab. Bereits nach 30 min liegen bei Anwesenheit von  $5 \mu\text{g/l}$  Fe nur noch 50 % des eingesetzten  $\text{H}_2\text{O}_2$  vor. Ohne Zusatz wird dieser Wert erst nach 90 min erreicht.

Durch die Zugabe von Ligand 3 kann die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Stabilität erhöht werden. Die ersten 30 min zeigt sich bei beiden Versuchsreihen mit zugegebenem Ligand 3 keine Abnahme des  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Gehalts im SC-1-Bad. Bei zusätzlicher Anwesenheit von Fe beginnt nach 30 min die Zersetzung des Liganden und damit verbunden ein beschleunigter Abbau des  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Die Halbwertszeit beträgt ca. 50 min. Nach 60 min ist der Komplexbildner vollständig zersetzt und die Zerfallskurven mit und ohne Ligand somit identisch.

Ohne die Anwesenheit von Fe bleibt die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Stabilität 90 min konstant. Erst dann beginnt die Zersetzung des Liganden im SC-1-Bad. Damit verbunden ist auch ein Abfall des  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Gehalts, der im Vergleich zur  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Stabilität ohne Ligandzugabe jedoch wesentlich geringer ausfällt. Nach 180 min liegen noch mehr als 50 % der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Ausgangskonzentration vor.

Durch den Einsatz von Ligand 3 kann also die Halbwertszeit des  $\text{H}_2\text{O}_2$  im SC-1-Bad in beiden Fällen verdoppelt werden.

Die Ergebnisse für die  $H_2O_2$ -Stabilität bei einer Reduzierung der Badtemperatur auf 50 °C zeigt Abbildung 63.



**Abbildung 63**  $H_2O_2$ -Stabilität im Standard-SC-1-Bad ohne und mit Zugabe von 5  $\mu\text{g/l}$  Fe bzw. 500 mg/l Ligand 3 bei 50 °C

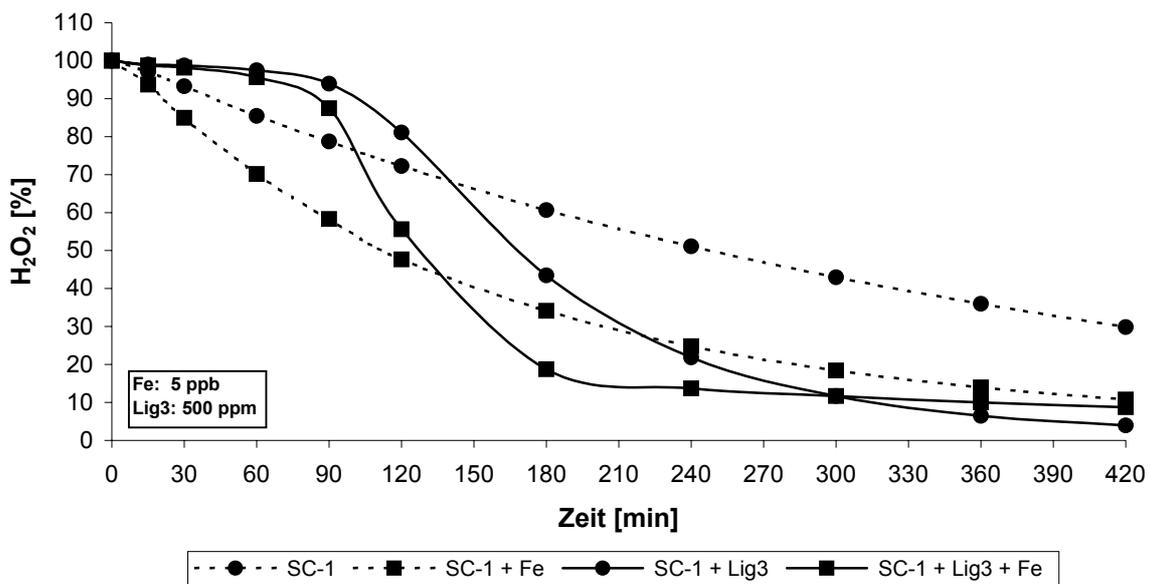
Durch die verminderte Temperatur kann eine deutliche Stabilisierung des  $H_2O_2$  beobachtet werden. Die Halbwertszeiten für das  $H_2O_2$  steigen ohne Ligandzugabe bei Anwesenheit von Fe auf 60 min und im SC-1-Bad ohne Zusatz sogar auf über 300 min.

Die reduzierte Temperatur wirkt sich außerdem sehr positiv auf die Zersetzung von Ligand 3 im SC-1-Bad aus. Bei Anwesenheit von Fe beginnt ein nennenswerter Abbau des Liganden erst nach 90 min. Damit verbunden ist auch eine deutliche Stabilisierung des  $H_2O_2$ . Erst nach ca. 140 min liegen nur noch 50 % des eingesetzten  $H_2O_2$  vor.

Gleiches zeigt sich bei der  $H_2O_2$ -Stabilität bei Ligandzugabe und ohne Anwesenheit von Fe. Der  $H_2O_2$ -Abbau kann durch die Verwendung von Ligand 3 im Vergleich zum SC-1-Bad ohne Zusatz deutlich reduziert werden. Nach 420 min liegen noch über 60 % des eingesetzten  $H_2O_2$  vor.

### 3.17.2.2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Stabilität im verdünnten SC-1-Bad

Die weiteren Untersuchungen wurden mit einer SC-1-Badzusammensetzung von 1:2:40 durchgeführt. Bei einer Badtemperatur von 70 °C ergeben sich dabei die in Abbildung 64 zusammengefassten Werte für die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Stabilität.

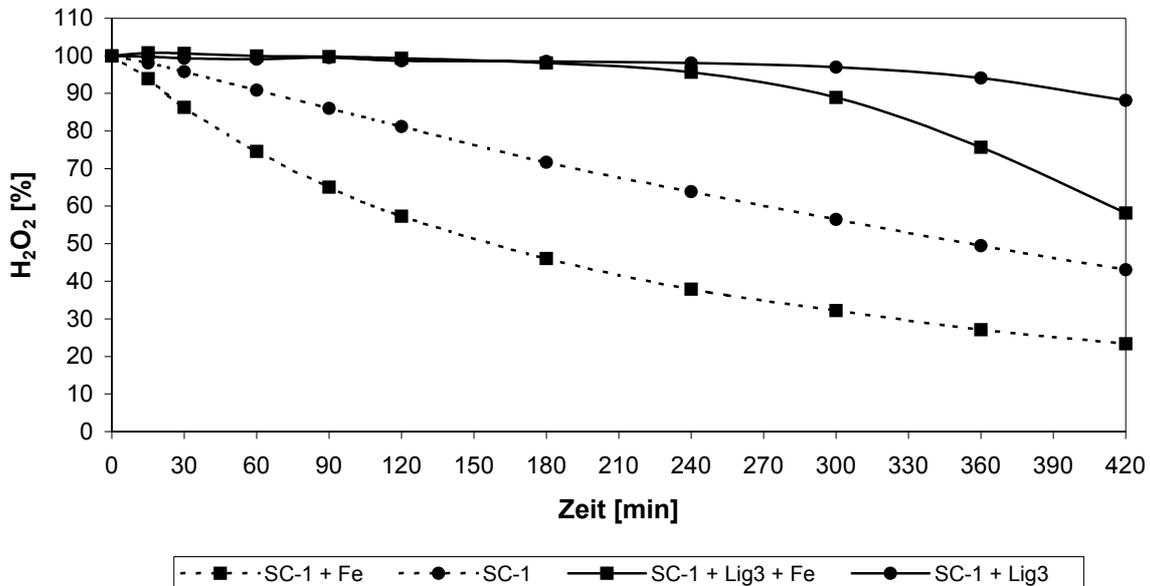


**Abbildung 64** H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Stabilität im verdünnten SC-1-Bad ohne und mit Zugabe von 5 µg/l Fe bzw. 500 mg/l Ligand 3 bei 70 °C

Durch die verdünnte SC-1-Lösung steigt die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Stabilität deutlich an. Ohne Zugabe von Ligand 3 liegen bei Anwesenheit von 5 µg/l Fe im SC-1-Bad nach 100 min noch 50 % des eingesetzten H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vor. Im SC-1-Bad ohne Zusatz wird dieser Wert erst nach 240 min erreicht.

Durch den Einsatz von Ligand 3 gelingt eine Reduzierung des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Abbaus. Unter den gewählten Bedingungen wird der Ligand selbst erst nach ca. 100 min durch das SC-1-Bad angegriffen. Bis zu diesem Zeitpunkt beträgt der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Gehalt mehr als 90 % des Ausgangswertes. Die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentration liegt also signifikant über den Werten ohne Ligandzugabe. Durch die allmähliche Zersetzung des Liganden nimmt dann jedoch auch die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Stabilität ab und die Werte für die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentrationen nähern sich denen ohne Ligandzugabe.

Die Reduzierung der Badtemperatur auf 50 °C wirkt sich sehr positiv auf die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Stabilität und die Stabilität von Ligand 3 im SC-1-Bad aus. Die erhaltenen Werte sind in Abbildung 65 dargestellt.



**Abbildung 65** H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Stabilität im verdünnten SC-1-Bad ohne und mit Zugabe von 5 µg/l Fe bzw. 500 mg/l Ligand 3 bei 50 °C

Wie auch bei den Versuchen mit Ligand 4 (vgl. Kapitel 3.17.1.2) zeigt sich bei Einsatz des verdünnten SC-1-Bades und auf 50 °C reduzierter Temperatur ein deutlicher Anstieg der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Stabilität. Ohne Ligandzugabe liegt die Halbwertszeit des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Anwesenheit von Fe bei 150 min. Im SC-1-Bad ohne Zusatz liegen nach 360 min noch 50 % des Ausgangswertes vor.

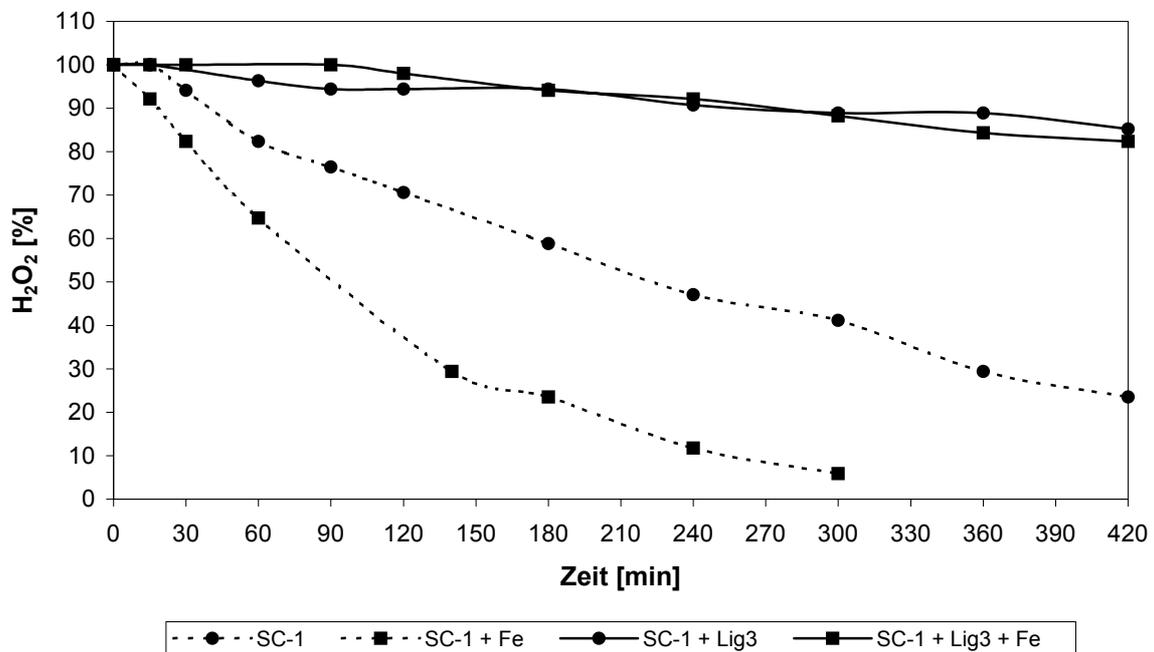
Anders zeigt sich die Situation bei Zugabe von Ligand 3. Durch die Reduzierung der Temperatur ist der Ligand im SC-1-Bad stabiler. Dadurch zeigt sich eine Abnahme des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Gehalts bei Anwesenheit von Fe erst nach 240 min. Nach 420 min sind trotz der Anwesenheit von Fe noch ca. 60 % des eingesetzten H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vorhanden.

In Abwesenheit von Fe bleibt die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentration während des gesamten untersuchten Zeitraums nahezu unverändert. Eine Abnahme kann erst nach ca. 330 min beobachtet werden. Selbst nach 420 min liegen noch ca. 90 % des eingesetzten H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vor.

### 3.17.2.3 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Stabilität im stark verdünnten SC-1-Bad

Nachdem bei der Untersuchung der Eigenschaften von Ligand 3 sehr gute Ergebnisse bei einer SC-1-Badzusammensetzung von 1:1:200 erzielt werden konnten (vgl. Kapitel 3.16), wurde die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Stabilität auch unter diesen Bedingungen bestimmt.

Die erhaltenen Werte bei einer Badtemperatur von 70 °C sind in Abbildung 66 dargestellt.



**Abbildung 66** H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Stabilität im stark verdünnten SC-1-Bad ohne und mit Zugabe von 5 µg/l Fe bzw. 500 mg/l Ligand 3 bei 70 °C

Auffällig bei den Untersuchungen bei einer SC-1-Zusammensetzung von 1:1:200 ist, dass die erneute Verdünnung des SC-1-Bades keine Stabilisierung des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ohne Ligandzugabe bewirkt. Die Halbwertszeiten für das H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> stimmen weitgehend mit den in Kapitel 3.17.2.2 ermittelten Werten überein.

Die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Stabilität bei Verwendung von Ligand 3 konnte dagegen nochmals gesteigert werden. Die Konzentration bleibt über den untersuchten Zeitraum auch bei Anwesenheit von Fe konstant.

### 3.17.3 Zusammenfassung

Die Untersuchung der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Stabilität hat deutlich gezeigt, dass durch den Einsatz der Liganden 3 und 4 eine signifikante Reduzierung des  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Abbaus gelingt. Die Zugabe der Liganden zum SC-1-Bad führt aufgrund der Komplexbildung katalytisch wirksamer Metallionen zu einer Stabilisierung des  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die Zunahme der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Stabilität mit steigender Verdünnung und sinkender Temperatur des SC-1-Bads durch den Einsatz der Liganden weiter verstärkt wird.

Ligand 4 zeichnet sich außerdem durch eine sehr gute Stabilität gegenüber den oxidativen Bedingungen im SC-1-Bad aus. Der Komplexbildner zeigt bei allen Versuchen eine deutliche Stabilisierung des  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Ligand 3 ist gegenüber den im SC-1-Bad vorherrschenden Bedingungen etwas labiler. Bei einer SC-1-Badzusammensetzung von 1:5:20 kann neben der Abnahme der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Stabilität auch die Zersetzung von Ligand 3 beobachtet werden. Diese tritt bei 70 °C nach etwa 60 min und bei 50 °C nach ca. 100 min ein. Im weiteren Verlauf nähert sich die Stabilitätskurve deshalb den Werten ohne Ligandzugabe an.

Durch den Einsatz von verdünnteren SC-1-Bädern kann die Zersetzung des Liganden aber reduziert bzw. verhindert werden. Bei einer Badzusammensetzung von 1:2:40 und einer Temperatur von 70 °C nimmt der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Gehalt im SC-1-Bad erst nach 120 min ab. Durch die Reduzierung der Temperatur auf 50 °C bleibt der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Gehalt selbst nach 240 min über 90 % des Ausgangswertes. Bei einer SC-1-Badzusammensetzung von 1:1:200 bleibt die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Stabilität schließlich über den gesamten Zeitraum konstant. Eine Zersetzung des  $\text{H}_2\text{O}_2$  kann fast vollständig verhindert werden.

### 3.18 Bestimmung von organischen Rückständen auf der Siliciumoberfläche

Für den industriellen Einsatz von Komplexbildnern bei der Waferreinigung ist es sehr wichtig, dass keine organischen Rückstände auf der Oberfläche durch die Liganden zurückbleiben. Deshalb wurden die Liganden 3 und 4 bei der Reinigung von 6-Zoll-Wafern zum SC-1-Bad hinzugegeben und anschließend die Kohlenstoffkontamination mit einer Reinigung ohne Ligandzugabe verglichen. Die behandelten Wafer wurden dazu mittels Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse (ESCA) auf Kohlenstoffverunreinigungen untersucht.

#### 3.18.1 Allgemeines zu ESCA

Das Prinzip von ESCA entspricht im Wesentlichen den Vorgängen bei der TXRF-Analyse. Primärstrahlung überträgt kinetische Energie in Form von Stoßprozessen auf die Elektronen der Atomhülle. Dabei kommt es zu Diffusion bzw. Streuung aber auch zur Entstehung von Elektronenlücken. Die entstandenen Lücken werden durch Elektronenübergänge aus höheren Niveaus aufgefüllt, wobei diese elektromagnetische Strahlung aussenden, die für die Analyse genutzt wird.

Die Energiebilanz der Primärstrahlung entspricht dabei der Energiebilanz der Sekundärstrahlung. (Formel 6)

**Formel 6**     *Energiebilanz bei ESCA*

$$h \cdot \nu = E_{kin} + E_B + \varphi_{sp}$$

$h \cdot \nu$ :     *Energie der anregenden Strahlung*

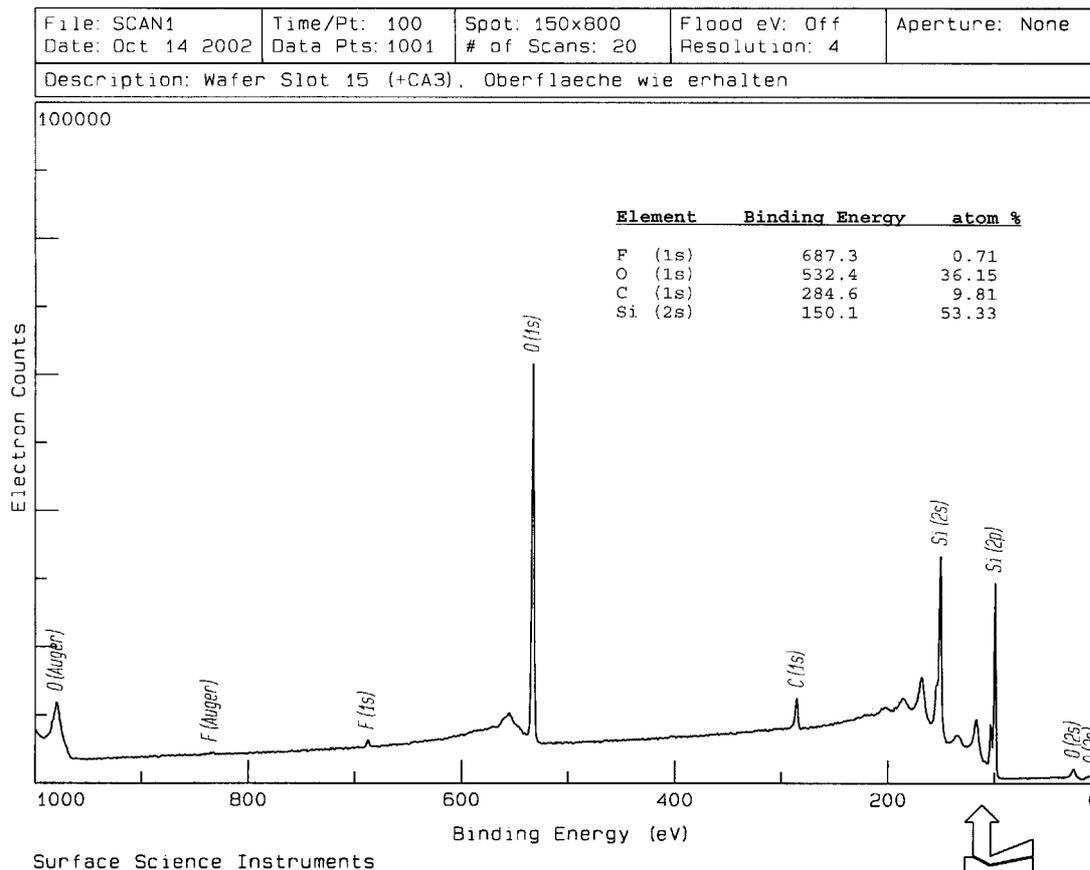
$E_{kin}$ :     *kinetische Energie der Photoelektronen*

$E_B$ :     *Bindungsenergie der Elektronen in der Probe*

$\varphi_{sp}$ :     *Spektrometeraustrittsarbeit*

$E_{\text{kin}}$  ist charakteristisch für jedes Element und auch die Energie des ionisierten Atomniveaus  $E_B$  (Bindungsenergieniveau) ist elementspezifisch. Aus der Linienintensität kann somit die Konzentration des jeweiligen Elementes bestimmt werden.

Abbildung 67 zeigt exemplarisch ein bei diesen Untersuchungen erhaltenes ESCA-Spektrum.



**Abbildung 67** ESCA-Spektrum eines im SC-1-Bad behandelten Wafers

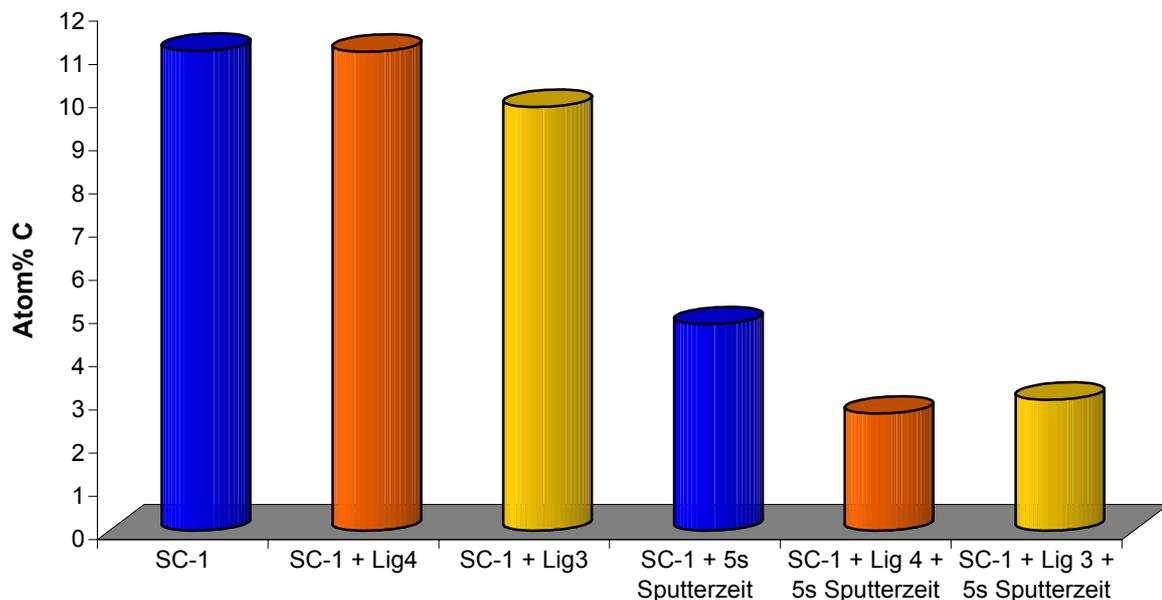
Außer H und He können alle Elemente nachgewiesen werden. Die Nachweisgrenze beträgt 1 Atom-% Volumenkonzentration, das entspricht etwa 5% einer Monoschicht. Durch Einsatz der Sputtertechnik, bei der die Oberfläche durch  $N_2$ - oder Ar-Ionenbeschuss abgetragen wird, ist außerdem eine Konzentrationsprofilbestimmung möglich. ESCA wird eingesetzt, wenn detaillierte Informationen über chemische Bindungszustände auf der Oberfläche bzw. in oberflächennahen Schichten benötigt werden.

### 3.18.2 Untersuchung der behandelten Waferoberflächen

Für die Bestimmung der C-Kontamination der Wafer durch die Liganden 3 und 4 wurden folgende 3 Versuche durchgeführt und je zweifach analysiert:

1. Reinigung mit SC-1 ohne Zugabe von Ligand
2. Reinigung mit SC-1 bei Zugabe von 2000 mg/l Ligand 4
3. Reinigung mit SC-1 bei Zugabe von 500 mg/l Ligand 3

Die Oberflächenbeschaffenheit wurde ohne und nach 5 Sekunden Argonionenätzen durchgeführt. Diese Sputterzeit entspricht einem Abtrag von etwa 0,5 nm SiO<sub>2</sub>-Äquivalentschichtdicke. Die erhaltenen Werte für die Oberflächenbeschaffenheit sind in Abbildung 68 dargestellt.



**Abbildung 68** Bestimmung der C-Kontamination auf der Waferoberfläche mittels ESCA

Die erhaltenen Ergebnisse zeigen deutlich, dass durch den Einsatz der Liganden keine C-Kontamination der Wafer stattfindet. Tendenziell zeigt der mit Ligand 3 behandelte Wafer sogar die geringsten C-Rückstände. Damit ist eine C-Kontamination der Wafer durch die Liganden ausgeschlossen.

## 4 Zusammenfassung

Die Mikroelektronik ist zur Kerntechnologie für den Erfolg von Industrienationen geworden. Elektronische Geräte werden immer kleiner und leistungsfähiger und stellen daher immer höhere Anforderungen an die Leistungsfähigkeit der elektronischen Bauelemente.

Basis für diese Bauelemente sind Siliciumwafer, deren Fertigung immer höheren Reinheitsanforderungen unterliegt. Neben der Reduktion von Kontaminationen während der Produktion des Siliciums ist vor allem die Reinigung der fertigen Wafer von großer Bedeutung. Große Fortschritte bei der Reduktion von Verunreinigungen auf Waferoberflächen wurden in der Vergangenheit durch den Einsatz ultrareiner Chemikalien gemacht. Dieser Weg lässt sich jedoch nicht beliebig fortführen, da insbesondere Elementverunreinigungen selbst mit extremen Aufwand niemals vollständig beseitigt werden können.

Langfristig müssen deshalb neue Wege und Konzepte gefunden werden, um die Reinheit der Wafer weiter zu verbessern. Seit 1970 ist das RCA-Verfahren<sup>10</sup> die Standardreinigungsmethode bei der Herstellung von Wafern. Diese Methode basiert auf einer Zweistufenbehandlung mit basischen und sauren Wasserstoffperoxidlösungen (SC-1 + SC-2). Ziel dieser Arbeit war die Weiterentwicklung der SC-1-Reinigung, mit der Option, möglicherweise auf den SC-2-Schritt verzichten zu können.

Dazu mussten geeignete Komplexbildner gefunden werden, die Elementverunreinigungen auch im Ultraspurenbereich mobilisieren und in Lösung halten können. Neben der komplexchemischen Voraussetzung sind dabei auch Randbedingungen wie extreme Oxidations- und Hydrolysebeständigkeit bei hohen Temperaturen einzuhalten. Ausgangspunkt war Triethanolamin, dessen sehr gute Komplexbildereigenschaften bezüglich Fe durch die Arbeiten von Gärtner<sup>84</sup> und Ringmann<sup>81-83</sup> dokumentiert sind. Aufgrund der stark oxidierenden Bedingungen und der Voraussetzung möglichst viele Metalle komplexieren zu können, stellen Sauerstoff und Stickstoff die einzige vernünftige Lösung als Donoratome dar. Da die meisten

kritischen Metalle bei der Waferproduktion im Sinne von Pearson harte Säuren (z.B.  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) darstellen, spricht dies außerdem für die Verwendung einer harten Base. Die Verwendung aromatischer Systeme scheidet aus, da diese Liganden, neben ihrer Oxidationsempfindlichkeit, dazu neigen sich auf planaren Oberflächen abzuscheiden. Anhand dieser Vorgaben wurden deshalb 12 oxidationsbeständige Liganden mit N,O-Donorsätzen ausgewählt.

Aufgabe des modifizierten RCA-Verfahrens ist die Reinigung der Wafer in nur einem Prozessschritt. Durch Ätzvorgänge während des SC-1-Bads werden die obersten Atomlagen der Siliciumwafer entfernt und somit auch die darin enthaltenen Metalle freigesetzt. Die eingesetzten Liganden können die Metalle komplexieren und eine erneute Abscheidung auf der Waferoberfläche verhindern. Gleiches gilt für bereits in Lösung befindliche Metalle. Anhand der Oberflächenbelegungen der für die Halbleiterindustrie besonders kritischen Metalle Eisen, Zink, Calcium, Nickel und Aluminium konnte die Effektivität dieser neuen Reinigungsmethode gezeigt werden.

Bei Eisen konnte die Kontamination der Oberfläche durch alle eingesetzten Liganden reduziert werden. Besonders erfolgreich war dabei der Einsatz von 2,2-Bis-(Hydroxyethyl)-(iminotris)-(hydroxymethyl)-methan. Durch die Zugabe dieses Liganden zum SC-1-Bad konnte eine Eisen-Abscheidung auf die Waferoberfläche vollständig ( $< \text{NWG } 10^{11} \text{ Atome/cm}^2$ ) verhindert werden. Auch bereits mit Eisen kontaminierte Wafer konnten erfolgreich gereinigt werden.

Anders stellte sich die Situation bei Zink dar. Nicht alle Liganden führten zu einer Reduzierung der Oberflächenbelegung mit Zink. Ähnlich wie bei den Eisenversuchen zeigte jedoch ein Ligand hervorragende Komplexierungseigenschaften bezüglich Zink. Durch die Zugabe von Nitrilotriessigsäure (NTA) zum SC-1-Bad konnte eine Kontamination der Waferoberfläche mit Zink nahezu vollständig verhindert werden. Die Untersuchungen zur Mobilisierung von Zink, das sich bereits auf der Waferoberfläche befand, bestätigten die guten Eigenschaften von NTA zur Komplexierung von Zink.

Bei Calcium gestalteten sich die Untersuchungen sehr schwierig, da sich Calcium nicht homogen auf der Waferoberfläche abscheidet. Trotzdem konnte auch hier

durch den Einsatz von NTA die Oberflächenbelegung mit Calcium deutlich reduziert werden.

NTA zeigte auch bei den Untersuchungen mit Nickel hervorragende Ergebnisse. Die Zugabe von NTA verhindert eine Abscheidung von Nickel auf die Waferoberfläche und garantiert eine vollständige ( $< \text{NWG } 10^{11} \text{ Atome/cm}^2$ ) Reinigung von bereits verunreinigten Wafern.

Bei den Untersuchungen mit Aluminium wurde ein sehr hoher Grundkontaminationslevel festgestellt. Eine Reduzierung der Grundkontamination wäre nur durch optimierte Arbeitsbedingungen möglich, wie z.B. die Aufreinigung von Chemikalien und Gefäßen oder das Arbeiten im Reinraum. Dieser enorme Mehraufwand übersteigt jedoch den Rahmen dieser Arbeit, so dass auf die Grundkontamination kein Einfluss genommen werden konnte. Trotzdem gelang durch den Einsatz von NTA eine deutliche Reduzierung bei der Abscheidung von Aluminium auf die Waferoberfläche.

Durch die Verwendung von NTA bei Zugabe einer Mehrelementmischung zum SC-1-Bad, die alle zuvor einzeln untersuchten Metalle enthält, konnte neben der Abscheidung von Ca, Ni und Zn auch die Abscheidung von Fe vollständig ( $< \text{NWG } 10^{11} \text{ Atome/cm}^2$ ) verhindert werden. Damit konnte gezeigt werden, dass NTA unter den gegebenen Bedingungen alle untersuchten Metalle komplexieren kann und somit eine Abscheidung der jeweiligen Metalle auf die Waferoberfläche unterbunden werden kann. Auch die erfolgreiche Reinigung von bereits verunreinigten Wafern gelang durch den Einsatz von NTA.

Die hohe Effizienz der einstufigen Reinigungsmethode wird im Vergleich mit den in der Industrie üblicherweise eingesetzten Techniken deutlich. Durch die Zugabe von NTA zum SC-1-Bad konnten mit einem Reinigungsschritt identische Ergebnisse wie bei der herkömmlichen zweistufigen RCA-Reinigung erzielt werden. Damit wird der SC-2-Schritt oder ein häufig angewandter HCl-Dip überflüssig.

In der Halbleiterindustrie zeigt sich ein Trend zur Verwendung von stark verdünnten Reinigungslösungen. Bei den Untersuchungen mit verdünnten SC-1-Bädern kann ein

deutlicher Anstieg der Oberflächenbelegung mit Ca, Fe, Ni und Zn beobachtet werden. Dieser negative Einfluss auf die Oberflächenbelegung der Wafer mit den jeweiligen Metallen konnte aber durch die Verwendung von NTA kompensiert werden. Die Zugabe von NTA verhindert die Abscheidung mit den untersuchten Metallen auch bei verdünnten SC-1-Bädern und reduzierter Temperatur vollständig ( $< \text{NWG } 10^{11} \text{ Atome/cm}^2$ ).

Parallel zu den Oberflächenbelegungen mit den eingesetzten Elementen wurde außerdem der Einfluss von NTA und 2,2-Bis-(Hydroxyethyl)-(iminotris)-(hydroxymethyl)-methan auf die Wasserstoffperoxidstabilität im SC-1-Bad bestimmt. Durch die Komplexierung von Metallionen, die die Zersetzung von Wasserstoffperoxid katalysieren, erfolgt eine deutliche Stabilisierung des Wasserstoffperoxids im SC-1-Bad. Während in einem SC-1-Bad ohne Ligandzugabe der Wasserstoffperoxidgehalt relativ rasch abnimmt, führte der Einsatz von NTA bzw. 2,2-Bis-(Hydroxyethyl)-(iminotris)-(hydroxymethyl)-methan zu einer deutlichen Reduzierung des Wasserstoffperoxidabbaus. Damit können SC-1-Bäder wesentlich länger eingesetzt werden und somit Kosten eingespart werden.

Wichtig für einen späteren industriellen Einsatz waren außerdem Untersuchungen zur organischen Kontamination der Wafer durch NTA und 2,2-Bis-(Hydroxyethyl)-(iminotris)-(hydroxymethyl)-methan. Eine organische Kontamination der Wafer durch die untersuchten Komplexbildner konnte definitiv ausgeschlossen werden. Dabei zeigte sich bei den Versuchen mit NTA im SC-1-Bad tendenziell sogar eine geringere Kontamination der Wafer mit Kohlenstoff als ohne Ligandzugabe.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass durch den Einsatz von Komplexbildnern im SC-1-Bad deutliche Fortschritte bei der Reinigung von Wafern erzielt werden können. Die Verwendung von NTA verhindert bzw. reduziert die Kontamination mit allen untersuchten Metallen deutlich. Durch den Einsatz von NTA gelingt eine erfolgreiche Reinigung der Wafer in einem Schritt, so dass bisher benötigte weitere Reinigungsschritte überflüssig sind.

Dieses einstufige Verfahren kann dabei sogar mit verdünnten SC-1-Bädern bei reduzierter Temperatur durchgeführt werden, da NTA unter den gegebenen

Bedingungen alle eingesetzten Metalle komplexiert und somit keine negative Auswirkungen auf die Oberflächenkontamination zu beobachten sind.

Durch den Einsatz von NTA kann die Menge der benötigten Chemikalien und der benötigte Zeitaufwand bei der Waferreinigung deutlich reduziert werden, ohne die Reinigungseffizienz zu beeinflussen. Gleichzeitig ist der Einsatz dieses neuen Verfahrens auch aus ökologischen Gesichtspunkten sehr interessant, da aufgrund der Reduzierung der Reinigungsschritte und der Menge der eingesetzten Chemikalien deutlich weniger Abfall entsorgt werden muss.

Das Verfahren wurde inzwischen von der Firma Merck KGaA zum Patent angemeldet und wird demnächst unter Reinraumbedingungen in einer Produktionsanlage getestet.

## 5 Anhang

### 5.1 Bewertung analytischer Ergebnisse

Die aus analytischen Verfahren erhaltenen Daten sind mit Fehlern behaftet, die sich in konstant- bzw. proportional-systematische und statistische Fehler unterteilen lassen. Die Genauigkeit eines Analysenergebnisses wird durch die Richtigkeit und die Präzision des verwendeten Verfahrens bestimmt.

Systematische Fehler entstehen durch Matrix- oder Verfahreseinflüsse und wirken sich auf die Richtigkeit des Analysenresultats aus. Statistische Fehler wirken sich dagegen auf die Präzision des Analysenergebnisses aus. Während systematische Fehler vermieden werden können, treten statistische Fehler in jedem Fall auf und können allenfalls minimiert werden. Die Bewertung der Präzision eines Analysenergebnisses erfordert deshalb Mehrfachmessungen, die durch statistische Auswertung Rückschlüsse auf den wahren Wert der Messung zulassen.

Wird ein Messwert n-fach bestimmt, so werden die zugehörigen Einzelmesswerte als  $y_i$  bezeichnet. Der Mittelwert  $\bar{y}$  errechnet sich nach Formel 7.

**Formel 7**     *Mittelwert*

$$\bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i$$

$\bar{y}$      *Mittelwert der Einzelmessungen*

$n$      *Anzahl der Messwerte*

$y_i$      *i-ter Einzelmesswert*

Die Standardabweichung  $s$  ist ein Maß für die Streuung der Messwerte um ihren Mittelwert. Je enger die Werte um  $\bar{y}$  verteilt sind, desto kleiner ist die Standardabweichung. Sie wird nach Formel 8 berechnet.

**Formel 8**     *Standardabweichung*

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n-1}}$$

s	<i>Standardabweichung</i>
n	<i>Anzahl der Messwerte</i>
$y_i$	<i>i-ter Einzelmesswert</i>
$\bar{y}$	<i>Mittelwert der Einzelmessungen</i>

## 5.2 Allgemeine Arbeitsvorschriften

Alle Versuche wurden in einer Laminarflowbox LFV-1SHU der Fa. Asys durchgeführt. Um Verunreinigungen aus dem Umfeld zu verhindern wurde außerdem mit einem speziellen Kittel für Reinräume gearbeitet.

Für die Untersuchungen wurden 6-Zoll-Wafer der Fa. Silchem verwendet, die folgende in Tabelle 7 aufgelisteten Spezifikationen besitzen.

**Tabelle 7**     *Spezifikationen der verwendeten Si-Wafer*

Orientierung	100
Typ	p/Bor
Durchmesser	150 mm
Widerstand	15,0 Ohm·cm
Dicke	675 µm

Die für die Untersuchungen benötigten Substrate wurden durch Brechen der ganzen Wafer erhalten. Dazu wurde der Wafer entlang der Kristallisationslinien mit einem Glasschneider angeritzt und gebrochen. Die erhaltenen 2,3 x 2,3 cm großen Substrate wurden dann in einem Standard-SC-1-Bad der Zusammensetzung 1:5:20 (NH<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O) vorgereinigt, um einheitliche Ausgangsbedingungen zu schaffen.

Die eingesetzten Gefäße aus PFA wurden zuerst 30 min in einem Ultraschallbad B221 der Fa. Branson, dann 24 h mit verdünnter  $\text{HNO}_3$  gereinigt und anschließend 3 mal mit hochreinem Wasser (UPW-Wasser), das durch Ionenaustausch in einer Reinstwasseranlage der Fa. Purita aus entionisiertem Wasser der TU-München gewonnen wurde, gespült.

Die SC-1-Bäder wurden vor jedem Versuch frisch angesetzt. Die Zugabe der benötigten Flüssigkeiten erfolgte über Dispenser OPTIFIX<sup>®</sup> der Fa. Poulsen & Graf direkt aus den Chemikaliengefäßen.

Zum Abwiegen der Liganden wurde eine Feinwaage BP 310S der Fa. Satorius verwendet.

Die Temperierung der Gefäße erfolgte in einem thermostatisierbarem Wasserbad NB-S15/12 der Fa. MGW Lauda ebenfalls in der Laminarflowbox.

Die behandelten Wafer wurden mit gefiltertem  $\text{N}_2$  der Reinheit 5.0 aus einer Gasflasche trockengeblasen.

Für den Transport der Wafer zur TXRF wurden spezielle Waferboxen verwendet.

Die Messungen der Oberflächenbelegung wurden mit einer TXRF 8010 der Fa. Atomika in einer Laminarflowbox der Fa. Krause durchgeführt.

Alle Bestimmung zur Oberflächenbelegung mit Al mittels VPD-AAS und die Bestimmung der C-Kontamination mittels ESCA wurden bei der Fa. ATU durchgeführt.

### 5.3 Versuchsdurchführungen

#### 5.3.1 Bestimmung der Oberflächenbelegung mit Ca, Fe, Ni und Zn

Für die Bestimmung der Oberflächenbelegung mit dem zu untersuchenden Metall wurde das gereinigte PFA-Gefäß mit der für die gewählte Verdünnung benötigte Menge an Wasser befüllt (siehe Tabelle 8).

Anschließend erfolgte die Zugabe des jeweiligen Metallstandards. Je nach Versuch wurde dann noch der eingesetzte Ligand zugegeben und das geschlossene Gefäß in einem 85 °C warmen Wasserbad 20 min auf 70 °C erwärmt. Im Anschluss wurden entsprechend der gewählten Verdünnung die benötigten Mengen an Ammoniak und Wasserstoffperoxid zugegeben und erneut 5 min im Wasserbad erwärmt, bis sich die gewünschten 70 °C wieder eingestellt hatten.

Nach dieser Zeit wurden 3 Substrate in einem PFA-Korb in das SC-1-Bad gegeben und 10 min bei 70 °C behandelt. Im Anschluss daran wurde der PFA-Korb aus dem SC-1-Bad entnommen und zuerst in ein gereinigtes PFA-Gefäß mit UPW-Wasser getaucht.

Nach dem Spülen mit Wasser wurden die einzelnen Substrate mit einer N<sub>2</sub>-Pistole trocken geblasen und mit Siliconfett auf einem 6-Zoll-Wafer fixiert. Dieser Wafer wurde in einer Aufbewahrungsbox zur TXRF gebracht.

Die Oberflächenbelegung der 3 behandelten Substrate wurde dann mittels TXRF-Analyse bestimmt.

Die jeweils eingesetzten Mengen für die einzelnen Verdünnungen des SC-1-Bades sind in Tabelle 8 aufgeführt. Das Gesamtvolumen des SC-1-Bades betrug jeweils 200 mL.

**Tabelle 8** SC-1-Badzusammensetzungen

	Zusammensetzung	NH <sub>3</sub> [mL]	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [mL]	H <sub>2</sub> O [mL]
Standard-SC-1-Bad	1:5:20	7,6	38,4	154,0
Verdünntes SC-1-Bad	1:2:40	4,7	9,3	186,0
Stark verdünntes SC-1-Bad	1:1:200	1,0	1,0	198,0

### 5.3.2 Bestimmung der Oberflächenbelegung mit Al

Aluminium stellt eine Sonderstellung bei den Versuchen dar, da die Oberflächenbelegung mit Al nicht mittels TXRF bestimmt werden konnte, sondern mit Hilfe von VPD-AAS durchgeführt wurde. Dafür wurden ganze 6-Zoll-Wafer benötigt und somit auch größere PFA-Gefäße. Das Gesamtvolumen des SC-1-Bades betrug 1000 mL.

Für die Bestimmung der Oberflächenbelegung mit Al wurde das gereinigte PFA-Gefäß mit 769,2 mL Wasser befüllt. Anschließend erfolgte die Zugabe Al-Standards. Je nach Versuch wurde dann noch der eingesetzte Ligand zugegeben und das geschlossene Gefäß in einem Wasserbad 35 min auf 70 °C erwärmt. Im Anschluss daran wurden 38,5 mL Ammoniak und 192,3 mL Wasserstoffperoxid zugegeben und erneut 10 min im Wasserbad erwärmt, bis sich die gewünschten 70 °C wieder eingestellt hatten.

Nach dieser Zeit wurde der 6-Zoll-Wafer in das SC-1-Bad gegeben und 10 min bei 70 °C behandelt. Dann wurde der Wafer aus dem SC-1-Bad entnommen und in ein gereinigtes PFA-Gefäß mit UPW-Wasser getaucht.

Nach dem Spülen mit Wasser wurde der Wafer mit einer N<sub>2</sub>-Pistole trocken geblasen, in eine Aufbewahrungsbox gegeben und zur Analyse verschickt.

## 5.4 **Verwendete Chemikalien**

1,1',1''-Nitrilotri-2-propanol (zur Synthese), Fa. Merck

2,2-Bis-(Hydroxyethyl)-(iminotris)-(hydroxymethyl)-methan (>97 %), Fa. Merck

Aluminium-Standardlösung (1000 mg/l, Certipur), Fa. Merck

Ammoniak (28 %, SLSI Selectipur), Fa. Merck

Calcium-Standardlösung (1000 mg/l, Certipur), Fa. Merck

Diethanolamin (p.a.), Fa. Merck

Eisen-Standardlösung (1000 mg/l, Certipur), Fa. Merck

Ethylendiamin-N,N,N',N'-tetra-2 propanol (zur Synthese), Fa. Merck

N-(Tris(hydroxymethyl)-methyl)-2-aminoethansulfonsäure (>99 %), Fa. Merck

N-(Tris(hydroxymethyl)-methyl)-glycin (>99 %), Fa. Merck

N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-2-aminoethansulfonsäure (>99 %), Fa. Merck

N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-glycin (>99 %), Fa. Merck

N-Butyl-2,2'-iminodiethanol (zur Synthese), Fa. Merck

Nickel-Standardlösung (1000 mg/l, Certipur), Fa. Merck

Nitrilotriessigsäure (p.a.), Fa. Merck

Pentaerythrit (zur Synthese), Fa. Merck

Salpetersäure (69 %, SLSI Selectipur), Fa. Merck

Salzäure (36 %, SLSI Selectipur), Fa. Merck

Triethanolamin (p.a.), Fa. Merck

Wasserstoffperoxid (31 %, SLSI Selectipur), Fa. Merck

Zink-Standardlösung (1000 mg/l, Certipur), Fa. Merck

## **5.5 Eingesetzte Geräte**

Dispenser OPTIFIX® der Fa. Poulten & Graf

Feinwaage BP310S, Fa. Sartorius

Laminar-Flow-Box LFV-1SHU ,Fa. Asys

Laminar-Flow-Box, Fa. Krause

Ultraschallbad B221, Fa. Branson

Temperierbad NB-S15/12, Fa. MGW Lauda

Totalreflexionsröntgenfluoreszenzspektrometer TXRF 8010 mit Molybdän-Röhre,  
Fa. Atomika

## 6 Literaturverzeichnis

- <sup>1</sup> B. O. Kolbesen, in *Werkstoffe für die Informationstechnik WW' 96*, H. Thomann (ed.), DGM-Informationsgesellschaft Verlag, 11, **1997**.
- <sup>2</sup> *Wafer für die Welt der Chips*, Wacker Siltronic, 38-41, **2000**.
- <sup>3</sup> Siemens & Halske, DT 1102117, **1954** and DT 1140549, **1954**
- <sup>4</sup> E. Sirtl, *Festkörperprobleme VI*, Pergamon-Vieweg, Braunschweig, 1, **1967**.
- <sup>5</sup> J. Czochralski, *Z. Phys. Chem.* 92, 219, **1917**.
- <sup>6</sup> S. B. Kulkarni in *N. G. Einspruch, G. B. Larrabee (eds.): VLSI Electronics: Microstructure Science, Vol. 6*, Academic Press, New York, 73, **1983**.
- <sup>7</sup> T. L. Chu in *N. G. Einspruch (ed.): VLSI Handbook*, Academic Press, New York, 285, **1985**.
- <sup>8</sup> Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology, W. Kern (ed.), Noyes Publications, Park Ridge, NJ, **1993**.
- <sup>9</sup> W. Kern, *Cleaning Solutions Based on Hydrogen Peroxide for Use in Silicon Semiconductor Technology* RCA Review 31, 187-206, **1970**.
- <sup>10</sup> W. Kern, D. Puotinen, *Radiochemical Studies of Semiconductor Surface Contamination-I. Adsorption of Reagent Components* RCA Review 31, 207-233, **1970**.
- <sup>11</sup> W. Kern, C. A. Deckert, *Chemical Etching, Chap. V-1 in Thin Film Processes*, J. L. Vossen, W. Kern, Editors, Academic Press, New York **1978**, 411-413.
- <sup>12</sup> G. J. Slusser, L. MacDowell, *J. Vac. Sci. Technol. A-5* (4), 1649-1651, **1987**.
- <sup>13</sup> J. R. Monkowski, *Treatise on Clean Surfaces Technology*, K. L. Mittal (ed.), Vol. 1, Ch. 6, Plenum Press, New York, 123-148, **1987**.
- <sup>14</sup> A. Khilnani, *Particles on Surfaces 1: Detection, Adhesion and Removal*, K. L. Mittal (ed.), Plenum Press, New York, 17-35, **1988**.
- <sup>15</sup> D. C. Burkman, C. A. Peterson, L. A. Zazzera, R. J. Kopp, *Microcontamination* 6(11):57-62, 107-111, **1988**.
- <sup>16</sup> J. Atsumi, S. Ohtsuka, S. Munehira, K. Kajiyama, in *Proc. First International Symp. On Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing*, (J. Ruzyllo, R. E. Novak, eds.) Vol. 90-9, Electrochemical Society, Pennington, NJ, 59-68, **1990**.

- 17 T. Hattori, *Solid State Technol.* 33(7):S1-S8, **1990**.
- 18 L. Jastrzebski, *ECS Ext. Abstr.*, 90-1, Electrochemical Society, Pennington, NJ, 587-588, **1990**.
- 19 D. Riley, R. Carbonell, *Proc. of The Institute of Environmental Sciences Ann. Tech. Mtg.*, New Orleans, LA, 224-228, **1990**.
- 20 A. Ohsawa, K. Honda, R. Takizawa, T. Nakanishi, M. Aoki, N. Toyokura, *Proc. Sixth International Symp. on Silicon Materials Science and Technology*, (Huff, Barraclough, and Chikawa, eds.), 90-7, Electrochemical Society, Pennington, NJ, 601-613, **1990**.
- 21 V. Matsushita, N. Tsuchya, *ECS Ext. Abstr.*, 90-2, Electrochemical Society, Pennington, NJ, 601, **1990**.
- 22 F. Kern Jr., L. Mitsushi, L. Kawanabe, M. Miyashita, R. W. Rosenberg, T. Ohmi, *Proc. of the 37th Ann. Tech. Mtg.*, Institute of Environmental Sciences, San Diego, CA, **1991**.
- 23 O. J. Riley, R. G. Carbonell, *Proc. of the 37th Ann. Tech. Mtg.*, Institute of Environmental Sciences, San Diego, CA, 886-891, **1991**.
- 24 M. Meuris, M. Heyns, W. Küper, S. Verhaverbeke, A. Philipossian, *ECS Ext. Abstr.* 91-1, Electrochemical Society, Pennington, NJ, 488, **1991**.
- 25 W. Bergholz, G. Zoth, F. Gelsdorf, B. Kolbesen, *ECS Ext. Abstr.* 91-1, Electrochemical Society, Pennington, NJ, 227-228, **1991**.
- 26 M. Meuris, M. Heyns, W. Küper, S. Verhaverbeke, A. Philipossian, 144-161 in *Proc. Second International Symp. On Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing*, (J. Ruzylo, R. E. Novak, eds.) Vol. 92-12, Electrochemical Society, Pennington, NJ, **1992**.
- 27 S. Verhaverbeke, M. Meuris, P. W. Mertens, A. Kelleher, M. Heyns, R. F. DeKeersmaecker, M. Murrell, C. J. Sofield, 187-196 in *Proc. Second International Symp. On Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing*, (J. Ruzylo, R. E. Novak, eds.) Vol. 92-12, Electrochemical Society, Pennington, NJ, **1992**.
- 28 A. Tonti., 409-417 in *Proc. Second International Symp. On Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing*, (J. Ruzylo, R. E. Novak, eds.) Vol. 92-12, Electrochemical Society, Pennington, NJ, **1992**.

- 29 P. Gupta, M. Van Horn, M. Frost in *Proc. of the Semiconductor Pure Water and Chemicals Conf.*, Santa Clara, CA., 191-198, Balazs Analytical Laboratory, Sunnyvale, CA, **1992**.
- 30 O. J. Anttila, M. V. Tilli, M. Schaeckers, C. L. Claeys, *J. Electrochem. Soc.* **139**, 1180-1185, **1992**.
- 31 S. Verhaverbeke, M. Meuris, P. W. Mertens, M. Heyns, A. Schnegg, A. Philipossian in *Semicon/Europe '92, Tech. Proc.*, Zürich, Schweiz, SEMI, Mountain View, CA, **1992**.
- 32 B. O. Kolbesen, H. Cerva, G. Zoth, *Defects and Contamination in Microelectronic Device Production: State-of-the-Art and Prospects*, UCPSS, Oostende, Belgien, **2000**.
- 33 L. M. Loewenstein, P. Mertens, M. Heyns, *The Effect of Ion Implantation on the Metal Contamination of Silicon Surfaces in Aqueous Solution*, UCPSS, Oostende, Belgien, **2000**.
- 34 H. Boubekur, T. Mikolajick, J. Höpfner, C. Dehm, W. Palmer, J. Steiner, G. Kilian, B. O. Kolbesen, A. Bauer, L. Frey, H. Ryssel, *Barium, Strontium and Bismuth Contamination in CMOS Processes*, UCPSS, Oostende, Belgien, **2000**.
- 35 *Handbook of Contamination Control in Microelectronics*, D. L. Tolliver (ed.), Noyes Publications, Park Ridge, NJ, **1988**.
- 36 W. Kern, in *Semicon/Korea'91 Tech. Proc.*, Seoul, Korea, Session III, SEMI, Mountain View, CA, 39-88, **1991**.
- 37 C. M. Osburn, *Microcontamination* **9(7)**:19-27, 76, **1991**.
- 38 W. Kern, Keynote lecture presented at the Semiconductor Pure Water and Chemicals Conf., Santa Clara, CA. Balazs Analytical Laboratory, Sunnyvale, CA, **1992**.
- 39 *Proc. of the Semiconductor Pure Water and Chemicals Conf.*, Santa Clara, CA, Balazs Analytical Laboratory, Sunnyvale, CA, **1992**.
- 40 S. Hashimoto, M. Kaya, T. Ohmi, *Microcontamination*, **7(6)**:25-28, 98-106, **1989**.
- 41 N. Harder, *Solid State Technol.*, **33(10)**:S1-S4, **1990**.

- 42 M. Naggan, *Handbook of Contamination Control in Microelectronics*,  
D. L. Tolliver (ed.), Ch. 11, Noyes Publications, Park Ridge, NJ, **1988**.
- 43 W. Kern, *Semicond. International* 7(4), 94-99, **1984**.
- 44 W. Kern, *J. Electrochem. Soc.* 137, 1887-1892, **1990**.
- 45 *Wafer Cleaning Equipment*, 1986 Master Buying Guide,  
*Semiconductor International* 8 (13), 76-77, **1986**.
- 46 K. Skidmore, *Cleaning Techniques For Wafer Surface*,  
*Semiconductor International* 9 (9), 80-85, **1987**.
- 47 P. H. Singer, *New Directions in Wet Chemical Processing*,  
*Semiconductor International* 11 (8), 42-48, **1988**.
- 48 D. Burkman, *Optimizing the Cleaning Procedures For Silicon Wafers Prior to  
High Temperature Operations*, *Semiconductor International* 4 (7), 103-116,  
**1981**.
- 49 A. Mayer, S. Schwartzman, *Megasonic Cleaning: A New Cleaning and Drying  
System for Use in Semiconductor Processing*, *J. Electronic Materials* 8,  
858-864, **1979**.
- 50 A. E. Walter, C. F. McConnell, *Stationary In Situ Wet Chemical Processing:  
The Impact on Wafer Surface Phenomena*, Microcontamination Conf., Santa  
Clara, **1988**.
- 51 J. L. Vossen, *The Preparation of Substrates for Thin Film Deposition Using  
Glow Discharge Techniques*, *J. Phys. E: Sci. Instruments* 12, 159-167, **1979**.
- 52 P. S. Burggraaf, *Wafer Cleaning: Brush and High-Pressure Scrubbers*,  
*Semiconductor International* 4 (8), 71-88, **1981**.
- 53 S. Schwartzman, A. Mayer, W. Kern, *Megasonic Partical Removal from Solid  
State Wafers*, *RCA Review* 46, 81-105, **1985**.
- 54 J. Bardina, *Methods for Surface Particle Removal; A Comparative Study*,  
*Particles on Surface 1: Detection, Adhesion and Removal*, K. L. Mittal, Editor,  
Plenum, New York **1988**, 329-338.
- 55 V. B. Menon, L. D. Michaels, R. P. Donovan, D. S. Ensor, *Effects of Particulate  
Size, Composition, and Medium on Silicon Wafer Cleaning*, *Solid State  
Technol.* 32 (3), 7-12, **1989**.

- 56 M. Asano, T. Cho, H. Muraoka, *Application of Choline in Semiconductor Technology*, Elektrochem. Soc. Ext. Abstr. 76-2, 911-913, **1976**.
- 57 J. R. Vig, *UV/Ozone Cleaning of Surfaces*, Chap. 1 in *Treatise on Clean Surface Technology*, Vol. 1, K. L. Mittal, Editor, Plenum Press, New York **1987**, 1-26.
- 58 W. Kern, *Purifying Si and SiO<sub>2</sub> Surface with Hydrogen Peroxide*, *Semiconductor International* 7 (4), 94-99, **1984**.
- 59 T. Ohmi, H. Mishima, T. Mizuniwa, M. Abe, *Developing Contamination-Free Cleaning and Drying Technologies*, *Microcontamination* 7 (5), 25-32, 108, **1988**.
- 60 K. Skidmore, *Dry Wafer Cleaning: Without Spinning*, *Semiconductor International* 12 (8), 80-86, **1989**.
- 61 J. R. Monkowski, D. W. Freeman, *Solid State Technol.* 33(7), 13-17, **1990**.
- 62 R. S. Hockett, in *Proc. First International Symp. On Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing*, (J. Ruzyllo, R. E. Novak, eds.) Vol. 90-9, Electrochemical Society, Pennington, NJ, 227-242, **1990**.
- 63 E. Kamieniecki, in *Proc. First International Symp. On Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing*, (J. Ruzyllo, R. E. Novak, eds.) Vol. 90-9, Electrochemical Society, Pennington, NJ, 273-279, **1990**.
- 64 G. Zoth, W. Bergholz, *ECS Ext. Abstr.* 91-2, Electrochemical Society, Pennington, NJ, 643-644, **1991**.
- 65 S. Hahn, P. Eichinger, J-G. Park, Y-S. Kwack, K-C. Cho, S-P. Choi, *Semicon/Korea'91 Tech. Proc.*, Seoul, Korea, Session III, SEMI, Mountain View, CA, 60-78, **1991**.
- 66 F. Shimura, *Semicon/Korea'91 Tech. Proc.*, Seoul, Korea, Session III, SEMI, Mountain View, CA, 23-34, **1991**.
- 67 P. Gupta, M. rost, *Proc. on Chemical Surface Preparation, Passivation, and Cleaning, Growth and Processing, Symp. B*, Paper B5.10, Spring Mtg. of MRS, San Francisco, CA, **1992**.
- 68 L. Jastrzebski, O. Milic, M. Dexter, . Lagowski, D. De Busk, K. Nauka, R. Mitowski, R. Gordan, E. Persson, *Proc. Second International Symp. On Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing*, (J. Ruzyllo,

- R. E. Novak, eds.) Vol. 92-12, Electrochemical Society, Pennington, NJ, 294-313, **1992**.
- 69 D. Rathman, *Proc. Second International Symp. On Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing*, (J. Ruzyllo, R. E. Novak, eds.) Vol. 92-12, Electrochemical Society, Pennington, NJ, 294-313, **1992**.
- 70 P. Wobrauschek, H. Aiginger, *Anal. Chem.* 47, 852, **1975**.
- 71 U. Weisbrod, R. Gutschke, J. Knoth, H. Schwenke, *Fresenius' J. Anal. Chem.* 341, 83, **1991**.
- 72 A. Prange, H. Schwenke *Adv. X-Ray Anal.* 35b, 899, **1992**.
- 73 R. Vos, O. Doll, A. Fester, B. O. Kolbesen, M. Lux, K. Kenis, B. Onsia, S. Degendt, E. Schellkes, Z. Hatcher, P. Mertens, M. Heyns, *Single Chemistry Cleaning Solution for Advanced Wafer Cleaning*, Solid State Phenomena Vols 76-77, 119-122, **2001**.
- 74 R. Vos, M. Lux, S. Arnauts, K. Kenis, M. Maes, B. Onsia, J. Snow, F. Holsteyns, K. Xu, G. Vereecke, P. Mertens, M. Heyns, O. Doll, A. Fester, B. O. Kolbesen, T. Hackett, M. Hoffman, *Single Chemistry Cleaning Solution for Advanced Wafer Cleaning*, UCPSS, Oostende, Belgien, **2002**.
- 75 O. Doll, B.O. Kolbesen, *Single Chemistry Cleaning with Chelating Agents: Determination of CA-Lifetimes by UV/VIS-Spectroscopy*, UCPSS, Oostende, Belgien, **2002**.
- 76 S. Metzger, B.O. Kolbesen, *Complexing Agents Employed in Single Chemistry Cleaning: Stability Study using HPLC*, UCPSS, Oostende, Belgien, **2002**.
- 77 H. Salomiemi, S. Eränen, R. Ketola, J. Kokkonen, S. Lehto, K. Luomaperä, P. Vastamäki, H. Sirén o. Anttila, *Stability and Residue Studies on Complexing Agents in SC-1 Bath*, UCPSS, Oostende, Belgien, **2002**.
- 78 J.J. Rosato, E. G. Baiya, J. A. Imonigie, M. R. Yalamachili, E. Hansen, *Single Wafer Immersion Process Incorporating a Novel Megasonics Configuration with an Advanced IPA Vapor Condensation Dry*, UCPSS, Oostende, Belgien, **2002**.
- 79 P. Boelen, S. Verhaverbeke, P. Garnier, D. Levy, *Metallic Contamination Removal for Single Wafer Processing*, UCPSS, Oostende, Belgien, **2002**.

- <sup>80</sup> W. Kern in *Semiconductor Cleaning Technology 1989*, The Electrochemical Society, Proceedings in the first International Symposium on Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing (R. Ruzylou, R. Novak, eds.), 3-19, **1989**.
- <sup>81</sup> S. Ringmann, Diplomarbeit Technische Universität München, **1993**.
- <sup>82</sup> S. Ringmann, M. Schuster, H. J. Rath, P. Stamprech, *Reinigung von Kunststoffen*, DE 4338021A1, **1995**.
- <sup>83</sup> S. Ringmann, M. Schuster, H. J. Rath, P. Stamprech, *Reinigung von Kunststoffen*, EP 0652283B1, **1995**.
- <sup>84</sup> R. Gärtner, Diplomarbeit Technische Universität München, **1992**.
- <sup>85</sup> R. D. Hancock, A. E. Martell, *Chem. Rev.* 89, 1875, **1989**.
- <sup>86</sup> C. Vermesse-Jaquinot, *J. Chim. Phys.* 62(2), 185, **1965**.