

- **Alkalische** Verunreinigungen können durch unzureichend deionisiertes Wasser, hauptsächlich aber durch Hautkontakt oder Atemluft des Menschen verursacht werden. Alkaliionen, wie z. B. Natriumionen ( $\text{Na}^+$ ), können sich bereits bei der Betriebstemperatur der Schaltung umverteilen, wodurch die Schwellenspannung des jeweiligen MOSFETs zeitlichen Änderungen unterworfen ist. Verunreinigte Gateoxide führen zu einer Reduzierung der Spannungsfestigkeit und einer Zunahme der Schädigung durch Tunnelströme. Die hier beispielhaft genannten Auswirkungen senken die Langzeitstabilität und damit die Lebensdauer der betroffenen Transistoren.
- **Atomare** Verunreinigungen, beispielsweise Schwermetalle aus Ätzlösungen oder verursacht durch Materialabtrag in den Produktionsanlagen, lagern sich an der Scheibenoberfläche an und diffundieren bei nachfolgenden Temperaturprozessen in den Kristall. Besonders kritisch sind Schwer- und Edelmetalle (Au, Cu, Fe...), da sie Generations- bzw. Rekombinationszentren für Ladungsträger sind. Durch sie werden die gesamten Strompfade in einem Transistor verändert, d. h. neben zu hohen oder zu geringen Strömen durch pn-Übergänge treten auch parasitäre Leckströme im Bauelement auf. Die Funktionsfähigkeit eines MOSFETs mit Kontaminationen dieser Art ist im Allgemeinen nicht gegeben.

Ziel jedes Reinigungsverfahrens muss es sein, die Si-Oberfläche so zu präparieren, dass diese atomar glatt, sowie frei von Oxid und anderen Oberflächenverunreinigungen ist [17, S. 24], gleichzeitig aber lediglich ein minimaler Materialabtrag stattfindet [18]. Um das zu erreichen, wird in sog. *in situ* Reinigungsprozessen, bei denen die eigentliche Reinigung in der Prozessanlage durchgeführt wird, und entsprechend *ex situ* Verfahren, für die die Wafer jeweils aus der entsprechenden Anlage entnommen werden müssen, unterschieden. Es liegt auf der Hand, dass *in situ* Methoden wünschenswert sind, da hier nach der Reinigung ohne erneute Rekontamination und ohne weiteren Zeitverlust durch den Einbau der Wafer der eigentliche Prozessschritt durchgeführt werden kann. Letztlich gibt es jedoch nur ein solches Verfahren, das allerdings für die industrielle Produktion absolut untauglich ist (vgl. 2.4.1). *Bayerstadler* unterteilt die Reinigung hinsichtlich ihrer Wirkungsweise in chemische und physikalische Verfahren [10, S. 24f]. Bei ersteren werden die Verunreinigungen chemisch abgelöst, d. h. die Entfernung oder Reduzierung der jeweiligen Kontaminationen erfolgt durch eine chemische Reaktion. Hier kann in trocken- und nasschemische Methoden unterschieden werden. Physikalische Verfahren entfernen bzw. reduzieren die Verunreinigungen durch einen rein physikalischen Materialabtrag. Als Beispiele sind hier die Bürstenreinigung, Polierverfahren und Sputtern<sup>7</sup> anzuführen. Ferner seien der Vollständigkeit halber noch das chemisch-mechanische Polieren (CMP) und das reaktive Ionenätzen (RIE<sup>8</sup>) genannt, zwei Verfahren die sowohl chemisch als auch physikalisch wirken. Ersteres wird hauptsächlich zum Planarisieren verwendet [12], bei zweitem tritt neben dem physikalischen Materialabtrag noch eine chemische Reaktion durch die verwendeten

<sup>7</sup>Beim Sputtern (Elektrodenzerstäubung) werden Ionen auf die zu reinigende Schicht beschleunigt, wodurch Stöße Energie auf die Oberfläche übertragen wird. Ist die Energie groß genug, können Fragmente aus der Oberfläche „herausgeschlagen“ werden. Dieses Verfahren findet nicht nur zur Reinigung, sondern auch zur gezielten Manipulation (Ätzen) von Oberflächen Anwendung.

<sup>8</sup>Abk. f. reactive ion etching

reaktiven Ionen statt [12]. Da dabei freiliegende Gateoxid- oder Substratbereiche Strahlenschäden erleiden können, sollte zum Ausheilen dieser Schäden eine thermische Nachbehandlung erfolgen [14, S. 70].

Im Folgenden sollen neben den in der Halbleiterindustrie verwendeten nasschemischen Verfahren zur Vorbehandlung ausschließlich *in situ* Prozesse dargestellt werden.

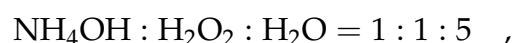
## 2.3 Nasschemische Reinigung

Nasschemische Verfahren benötigen zwangsläufig entsprechende Digestorien, in denen die Siliziumscheiben mit Gemischen verschiedener Chemikalien gereinigt werden. Es handelt sich dabei folglich immer um *ex situ* Methoden.

### 2.3.1 Standard Clean (RCA Clean)

*Kern et al.* entwickelten in den sechziger Jahren des 20. Jahrhunderts im Auftrag der *Radio Corporation of America (RCA)* ein nasschemisches Reinigungsverfahren, das, erstmals veröffentlicht im Jahre 1970 [19], noch bis heute als Standard-Vorreinigung in der Halbleiterindustrie eingesetzt wird [20]. Das Verfahren beruht auf einer zweistufigen Behandlung mit Wasserstoffperoxidlösungen, die erste im basischen, die zweite im sauren Milieu. Die einzelnen Schritte werden jeweils durch ein Spülen mit deionisiertem Wasser abgeschlossen.

Im ersten Schritt, bezeichnet als SC-1<sup>9</sup>, wird eine Mischung von Ammoniumhydroxid (NH<sub>4</sub>OH), Wasserstoffperoxid (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) und DI<sup>10</sup>-Wasser verwendet [15, S. 20]. Das „historische“ Mischungsverhältnis beträgt hierbei



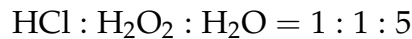
kann jedoch je nach Anforderung auch variiert werden [12]. Der SC-1-Schritt dient der Entfernung von organischen Oberflächenfilmen. Die organischen Rückstände werden dabei durch Oxidation mit Wasserstoffperoxid zersetzt und zur Lösung gebracht [16, S. 17]. Die OH<sup>-</sup>-Ionen der Base ätzen außerdem die dünne Oxidschicht und unterätzen so an der Oberfläche anhaftende Partikel, die auf diese Weise entfernt werden. Dieser Effekt kann durch die Kombination mit Ultraschall (Megasonic) weiter unterstützt werden [12]. Das Wasserstoffperoxid hat neben der Oxidation der organischen Verunreinigungen die Aufgabe, die gereinigte und somit äußerst reaktive Silizium-Oberfläche ebenfalls mit einer dünnen Schicht SiO<sub>2</sub> zum Schutz vor Rekontamination zu versehen [10, S. 25f]. Durch die Komplexeigenschaften des im Ammoniumhydroxid enthaltenen Ammoniak (NH<sub>3</sub>) werden durch den SC-1-Schritt die Metalle Gold (Au), Silber (Ag), Kupfer (Cu), Nickel (Ni), Kadmium (Cd), Zink (Zn), Kobalt (Co) und Chrom (Cr) gelöst und teilweise entfernt [16, S. 17]. Laut *Morita et al.* führt die Ätzwirkung der OH<sup>-</sup>-Ionen zu einer Aufrauung der Si-Oberfläche [20, S. 482ff], weshalb heute auch sehr verdünnte SC-1- und SC-2-Mischungen verwendet werden [21].

---

<sup>9</sup>Abk. f. Standard Clean

<sup>10</sup>Abk. f. deionisiert

Im zweiten Schritt des *RCA Clean*, SC-2, der der Lösung von Metallen und Ionen dient, wird eine Mischung aus Salzsäure (HCl), Wasserstoffperoxid und DI-Wasser im Verhältnis



verwendet [15, S. 20]. Die durch den SC-1 gebildeten Metallhydroxid-Komplexe, metallische Verunreinigungen, die im ersten Schritt nicht vollständig entfernt wurden, sowie Alkali-,  $\text{Al}^{3+}$ -,  $\text{Fe}^{3+}$ - und  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen werden durch den SC-2 beseitigt. Eine Rekontamination der Si-Oberfläche durch Schwermetalle wird durch die Bildung löslicher Komplexe [16, S. 18] und das nach dem SC-1-Schritt intakte Schutzoxid verhindert [10, S. 26]. Wegen der thermischen Zersetzung des Wasserstoffperoxids werden beide Schritte des *Standard Clean* bei Temperaturen im Bereich von  $T = (65 \dots 70)^\circ\text{C}$  durchgeführt.

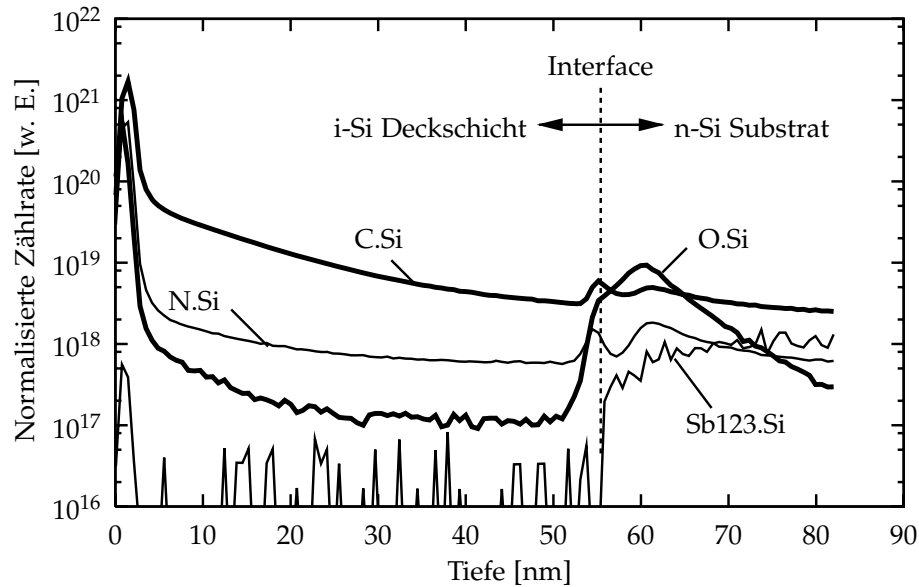
Nach Beendigung des *RCA Clean* ist die Waferoberfläche folglich durch eine ca. (1...2) nm dicke  $\text{SiO}_2$ -Schicht [10, S. 27, 112] vor weiteren Verunreinigungen geschützt.

Das dünne chemische Passivierungsoxid ist ein guter Schutz der Si-Oberfläche vor Rekontamination – vor Beginn der weiteren Prozessierung muss es jedoch entfernt werden. Darüber hinaus zeigen eigene Untersuchungen, dass durch den Transport vom Digestorium zur Anlage eine Rekontamination durch organische Verunreinigungen stattfindet. Abbildung 2.1 zeigt das Ergebnis einer Analyse eines RCA-gereinigten n(Sb)-dotierten Si-Wafers mittels Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS). Dabei wurde auf den Wafer nach der nasschemischen Reinigung zur Analyse eine 50 nm dicke i-Si Deckschicht aufgewachsen. Am Interface zwischen dem n-dotierten Substrat und der gewachsenen i-Si Deckschicht (erkennbar durch den Anstieg der Sb-Zählrate, Sb123.Si) zeigt sich deutlich die erwartete Oxidschicht (Anstieg der O-Zählrate, O.Si). Die C-Zählrate (C.Si) weist jedoch auch organische Verunreinigungen aus, die ebenfalls vor weiteren Prozessen entfernt werden müssen.

Bei den in den Kapiteln 4 und 5 beschriebenen Experimenten wurde in den meisten Fällen zunächst ein *RCA Clean* durchgeführt. Dabei wurde bewusst der Umstand genutzt, dass bei dem hier dargestellten Reinigungsverfahren alle Wafer einer Versuchsreihe gleichzeitig in einem Behälter mit den gleichen Lösungen behandelt wurden. Dies gewährleistet einen quasi identischen Reinigungs- bzw. Kontaminationsgrad für alle Wafer der Versuchsreihe und stellte dadurch einen definierten Ausgangspunkt für die eigenen Experimente dar.

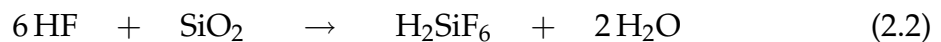
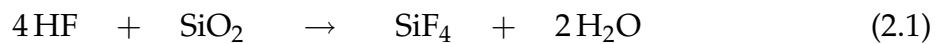
### 2.3.2 Reinigung mit Flusssäure (HF-dip)

Eine nasschemische Methode zur Entfernung einer  $\text{SiO}_2$ -Schicht ist das Ätzen des Oxids mittels verdünnter Flusssäure (HF). Das Verfahren wird beispielsweise von *Bayerstadler* [10, S. 27f] und *Kern* [15, S. 17f] beschrieben. Letzterer beschreibt, dass eine (1...1,5) nm dicke Oxidschicht durch ein Tauchbad in verdünnter, hochreiner Flusssäure (Verdünnung typischerweise 1:50 oder 1:100) bereits bei Raumtemperatur entfernt wird. Zusätzlich bewirkt die Lösung eine Desorption bestimmter metallischer Verunreinigungen. Das Ende des Reinigungsprozesses ist dadurch feststellbar, dass die Oberfläche der Scheiben hydrophob wird; zu Beginn des Prozesses ist die (oxidierte) Oberfläche hydrophil. Die wasserabweisende Wirkung resultiert aus einer



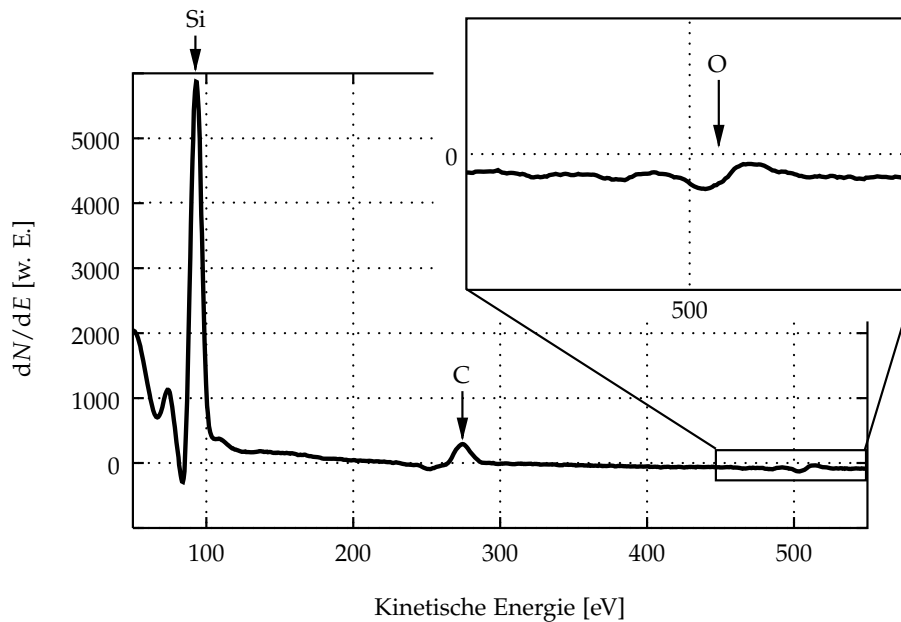
**Abbildung 2.1:** SIMS-Analyse eines n(Sb)-dotierten Si-Wafers nach dem *RCA Clean*. Neben der erwarteten Oxidschicht (O.Si) weist der Anstieg der C-Zählrate (C.Si) am Interface auf organische Verunreinigungen hin (Probe 16085/3).

Wasserstoff-Passivierung der Si-Oberfläche. Die Schutzwirkung der Wasserstoff-Terminierung ist jedoch nur von begrenzter Dauer. Der Einbau in die nächste Anlage sollte zwingend in einem Zeitfenster von etwa einer bis zwei Stunden erfolgen [12]. Gemäß *Deal* und *Helms* kann die chemische Reaktion dieses Reinigungsverfahrens durch eine der beiden nachfolgenden Gleichungen ausgedrückt werden [22, S. 289]:



Dabei ist zu beachten, dass zahlreiche Nebenprodukte auftreten, die ggfs. während des  $\text{SiO}_2$ -Ätzprozesses Schwierigkeiten verursachen können. Dies ist allerdings nicht der einzige Schwachpunkt dieser Reinigungsmethode. Die gereinigte Si-Oberfläche hat nach der Entfernung des Oxids einen sehr hohen Haftkoeffizienten. Das bedeutet, dass sich beispielsweise organische Verunreinigungen aus dem DI-Wasser, den Chemikalien oder der Umgebungsluft wieder an der Oberfläche anlagern können [15, S. 18]. Untersuchungen am Institut für Physik unterstreichen diese Beobachtung. Abbildung 2.2 zeigt das Ergebnis einer Analyse mittels Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES), die unmittelbar nach der nasschemischen Reinigung mit verdünnter Flußsäure durchgeführt wurde. Die markierten Peaks bei Energien von 272 eV und 503 eV zeigen, dass sich an der Oberfläche sowohl Kohlenstoff als auch Sauerstoff befindet. Dies bestätigt die Aussage *Kerns* hinsichtlich der organischen Verunreinigungen und lässt ferner den Schluss zu, dass die Wasserstoff-Terminierung selbst bei nur kurzer Aussetzung gegenüber Atmosphäre kein ausreichender Schutz vor Reoxidation der Oberfläche ist. Eine Reduzierung der Kohlenstoff-Kontamination kann durch eine Erhöhung des pH-Werts in Form einer stärkeren Verdünnung der Flußsäure erreicht werden [23].

Einige der Experimente in den Kapiteln 4 und 5 wurden mit Wafern durchgeführt, bei denen nach dem *RCA Clean* ein *HF-dip* die Oxidschicht entfernte. Bei diesen (wenigen) Experimenten wird explizit auf diese zusätzliche nasschemische Reini-



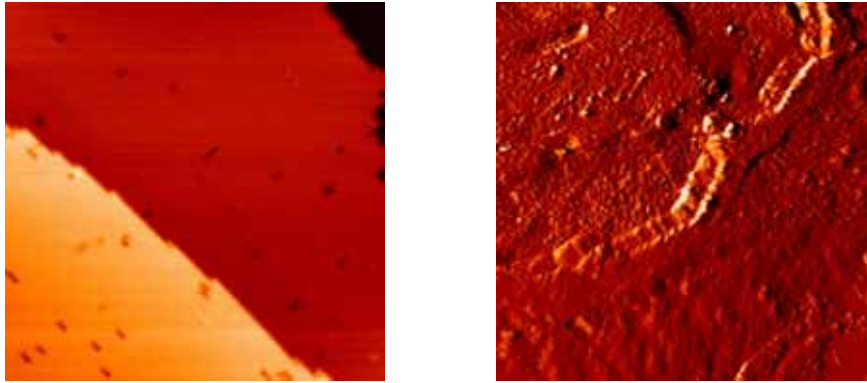
**Abbildung 2.2:** AES-Analyse einer Probe nach der Reinigung mittels *HF-dip*. Neben dem zu erwartenden Si-Peak weisen die weiteren markierten Peaks auf organische Verunreinigungen (C) sowie die beginnende Reoxidation (O) hin.

gung hingewiesen. Da die *in situ* Entfernung der  $\text{SiO}_2$ -Schicht eine der zentralen Fragestellungen dieser Arbeit darstellt, zählte die Behandlung mit Flusssäure nicht zur Standard-Vorreinigung bei den Experimenten.

## 2.4 In situ Reinigungsverfahren

Die im Folgenden dargestellten Verfahren dienen zur Ergänzung der nasschemischen Reinigungsmethoden des vorherigen Abschnitts. Dies ist notwendig, da prinzipiell eine Inkompatibilität zwischen nasschemischer Reinigung und Prozessintegration existiert. So stellt es zwar keine größeren Probleme dar, Lösungen auch in die kleinsten Öffnungen einer Struktur hinein zu bringen. Schwierig ist es jedoch, die Flüssigkeit aus kleinen Strukturen mit hohem Aspektverhältnis wieder zu entfernen. Die einzige Möglichkeit besteht darin, die Flüssigkeiten abzusaugen, wobei mit großer Wahrscheinlichkeit die Masse der Verunreinigungen zurück bleiben wird [24, S. 202]. Auch in der industriellen Produktion werden die nasschemischen Methoden als Vorbehandlung von *in situ* Verfahren ergänzt. Deren Aufgabe besteht folglich darin, die beiden nach der nasschemischen Reinigung noch verbleibenden Kontaminationen zu entfernen: organische Verunreinigungen sowie die (chemische) Oxidschicht. Weitere Auflagen für die *in situ* Verfahren sind:

- Es dürfen keine neuen Kontaminationen oder Schädigungen der Oberfläche entstehen.
- Gerade für moderne Bauteile mit immer kleineren Strukturgrößen darf die Oberflächenrauigkeit nicht zunehmen.
- Der Materialabtrag muss möglichst gering sein.



**Abbildung 2.3:** STM-Aufnahmen einer Si (100)-Oberfläche nach einem Hochtemperaturflash (links, Bildgröße 46 nm × 46 nm). Auf dem linken Bild sind klar Stufen einzelner „Terrassen“ zu erkennen. Die schwarzen „Punkte“ zeigen Gitterplätze, an denen ein Atom fehlt – es sind keine Verunreinigungen mehr zu erkennen. Das rechte Bild (Bildgröße 373 nm × 373 nm) zeigt im Vergleich einen ungereinigten Wafer (Messungen: T. Stimpel-Lindner).

- Ein Vorteil der nasschemischen Methoden besteht in der Möglichkeit, mehrere Wafer gleichzeitig zu reinigen. *In situ* Methoden müssen für einen industriellen Einsatz dazu ebenfalls in der Lage sein oder wenigstens entsprechend kurze Prozesszeiten aufweisen, damit die Forderung nach einem hohen Scheibendurchsatz erfüllt werden kann.

### 2.4.1 Hochtemperaturflash

Eine Methode aus dem Bereich der UHV<sup>11</sup>-Anlagen ist der sog. „Hochtemperaturflash“. Dabei wird die Probe auf Temperaturen von ca. (1100...1200) °C geheizt und für einige Minuten gehalten. Durch die zugeführte thermische Energie desorbiert die Oxidschicht und Kohlenstoff-Verunreinigungen werden von der Oberfläche in das Substrat verdrängt [25,26]. Die Temperatur bewirkt außerdem, dass Unebenheiten ausgeglichen und somit die Si-Oberfläche geglättet wird. *Schulze* beschreibt ferner, dass bei Temperaturen von  $T \geq 1200$  °C neben den beschriebenen Effekten zusätzlich eine Oberflächenrekonstruktion stattfindet [27, S. 11ff]. Das Ergebnis ist somit eine perfekt gereinigte Probe. Die STM<sup>12</sup>-Aufnahmen in Abbildung 2.3 zeigen dieses Ergebnis im Vergleich zu einem unbehandelten Wafer.

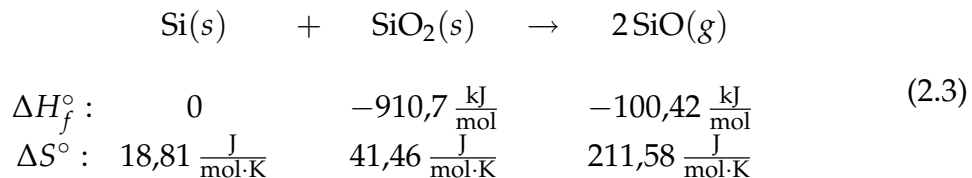
Obwohl dieses Verfahren die gewünschte perfekt gereinigte Si-Oberfläche liefert, überwiegen bei dieser Methode die Nachteile. Der gravierendste ist dabei, dass der Hochtemperaturflash nur bei unbehandelten Substraten eingesetzt werden kann. Strukturierte Wafer können derart hohen Temperaturen nicht mehr ausgesetzt werden, ohne dass die Strukturen selbst nachhaltig verändert werden, wie bereits in der Einleitung dieser Arbeit gezeigt wurde (vgl. Abbildung 1.2).

<sup>11</sup>Abk. f. Ultrahochvakuum

<sup>12</sup>Abk. f. Scanning Tunneling Microscopy

## 2.4.2 Thermische Desorption

Wird im Vergleich zu den im vorherigen Unterabschnitt angesprochen sehr hohen Temperaturen das thermische Budget auf einen Bereich von etwa (800...900) °C reduziert, kann die Oxidschicht ebenfalls entfernt werden. Die chemische Reaktion verläuft dabei analog zum bereits beschriebenen Hochtemperaturflash: Silizium aus dem Substrat reagiert mit dem Sauerstoff des Oxids unter Bildung von Siliziummonoxid (SiO) [24, S. 212], welches auf Grund seines hohen Dampfdruckes flüchtig ist. Die Reaktionsgleichung wird von *Smith* und *Ghidini* wie folgt angegeben [28]:



Zur näheren Betrachtung der Reaktion 2.3 sind unterhalb der Gleichung die Werte der Standardbildungsenthalpien  $\Delta H_f^\circ$  sowie der Standardentropien  $\Delta S^\circ$  aufgeführt. Der Begriffszusatz „ $^\circ$ “ weist dabei darauf hin, dass diese Werte für die sog. „Standardbedingungen“ ( $p = 1 \text{ bar}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ) gelten. Berechnet man mit Hilfe der Standardbildungsenthalpien  $\Delta H_f^\circ$  aus Gleichung 2.3 die Reaktionsenthalpie  $\Delta H_r^\circ$ , bedeutet ein positives Ergebnis, dass es sich hierbei um eine endotherme Reaktion handelt:

$$\begin{aligned} \Delta H_r^\circ &= \sum_i \Delta H_{f,i}^\circ - \sum_j \Delta H_{f,j}^\circ \\ &= 2 \text{ mol} \cdot \left( -100,42 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) - \left( 1 \text{ mol} \cdot 0 + 1 \text{ mol} \cdot \left( -910,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) \right) \\ \Delta H_r^\circ &= 709,86 \text{ kJ} \geq 0 \end{aligned}$$

Nach der analogen Berechnung der Reaktionsentropie  $\Delta S_r^\circ = 362,89 \frac{\text{J}}{\text{K}}$  kann mittels der *Gibbs-Helmholtz-Gleichung* die freie Standardbildungsenthalpie  $\Delta G^\circ$  bestimmt werden. Mit dieser Gleichung und der Bedingung  $\Delta G^\circ < 0$  kann jedoch auch eine Abschätzung getroffen werden, ab welcher Temperatur  $T$  die Reaktion exergonisch, d. h. spontan abläuft:

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= \Delta H_r^\circ - T \Delta S_r^\circ \\ 0 &> 709860 \text{ J} - T \cdot 362,89 \frac{\text{J}}{\text{K}} \\ T &> 1956,13 \text{ K} = 1682,98^\circ\text{C} \end{aligned}$$

Die Reaktion nach Gleichung 2.3 benötigte somit eine Temperatur, die oberhalb des Schmelzpunktes von Silizium ( $T_M = 1413^\circ\text{C}$ ) liegt. Interessant ist jedoch, wenn man nach dem Prinzip von *Le Chatelier* (Prinzip vom kleinsten Zwang) die Gleichgewichtslage der Reaktion nach Gleichung 2.3 bei Veränderung des Drucks betrachtet. In der Gleichung sind beide Edukte festen Aggregatzustands, das Produkt ist gasförmig (2 mol). Bei einer Verminderung des Drucks weicht das System diesem äußeren Zwang aus und das Gleichgewicht der Reaktion verschiebt sich zugunsten des Produkts SiO. Zusammenfassend bedeutet diese Abschätzung, dass die thermische Desorption von SiO<sub>2</sub> wesentlich von den Faktoren Druck  $p$  und