

Mechanismus der alkalischen Partikelentfernung und die Übertragung der Ergebnisse auf saure Reinigungen

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät



vorgelegt beim Fachbereich Chemie
der Christian-Albrechts-Universität
zu Kiel

vorgelegt von
Alexander Pfeuffer

Villach, 2006

Referent:	Prof. Dr. Wolfgang Bensch
Korreferent:	Prof. Dr. Alfred Lechner
Tag der Verteidigung:	7. Februar 2006
Zum Druck genehmigt:	13. Februar 2006

Der Dekan

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Einführung in die Kolloidchemie	4
2.1	Elektrostatische Stabilisierung von Dispersionen	4
2.2	Die diffuse Ionenschicht	6
2.2.1	Gouy-Chapman-Modell der diffusen Ionenschicht	6
2.2.2	Stern-Modell der diffusen Ionenschicht	10
2.3	Wechselwirkung zwischen kolloidalen Teilchen	11
2.3.1	Die elektrostatische Wechselwirkung	13
2.3.2	Die van-der-Waals-Wechselwirkung	16
2.3.3	Potentialverlauf der Gesamtwechselwirkung	19
2.4	Elektrokinetische Effekte und das Zetapotential	21
3	Reinigungsverfahren in der Mikroelektronik	24
3.1	Anforderungen an chemische Reinigungen	24
3.2	Partikelhaftung auf einem Wafer	25
3.3	Partikelentfernung durch alkalische Reinigungslösungen	28
3.4	Metallentfernung durch saure Reinigungslösungen	33
3.5	Siliciumnitridpartikel und Siliciumwafer in SC-1 und SC-2	34
3.5.1	Abscheideverhalten von Si_3N_4 -Partikel auf einem SiO_2 -Substrat	36
3.5.2	Haftende Si_3N_4 -Partikel auf SiO_2 -Substrat	36

Inhaltsverzeichnis

3.6	Unterstützung chemischer Reinigungen durch Ultraschall	38
3.6.1	Akustische Kavitation	38
3.6.2	Sonolumineszenz und Sonochemie	40
4	Elektrophoretische Messungen an Siliciumnitrid	43
4.1	Chemisch-physikalische Eigenschaften von Siliciumnitrid	44
4.2	Ausbildung der Oberflächenladung bei Siliciumnitrid	48
4.3	Herstellung der kolloidalen Si ₃ N ₄ -Stammlösung	50
4.4	Feststoffstabilisierte Gasblasen	52
4.5	Bestimmung von Partikelgröße und Zetapotential am BIC Zetaplus®	55
4.5.1	Messtechnische Umsetzung der Teilchengrößenbestimmung	56
4.5.2	Messtechnische Umsetzung der Zetapotentialbestimmung	59
5	Konzentrationseffekt bei Siliciumnitrid-Dispersionen	61
5.1	Literaturwerte für den isoelektrischen Punkt	62
5.2	Verdünnungsexperimente mit Siliciumnitrid	64
5.3	Konzentrationseffekte in der Literatur	71
5.4	Konzentrationseffekt bei anderen Dispersionen	72
5.5	Siliciumnitrid-Abscheidung auf Siliciumsubstrat	73
5.6	Modell zum Konzentrationseffekt	75
6	Analyse des Kieler DI-Wassers	77
6.1	Spezifische Ionenadsorption an Siliciumnitrid	77
6.2	EDX-Analyse von Feststoffresten aus Kieler Mono-DI	80
6.3	Pulverdiffraktogramm von Feststoffresten gewonnen aus Kieler Mono-DI	81
6.4	CHNS-Elementaranalyse von Feststoffresten gewonnen aus Kieler Mono-DI	83
6.5	Aufreinigung des Kieler Mono-DI durch Waschen mit Aluminiumoxid	84
6.6	Schlussfolgerungen zur Ursache des Konzentrationseffekts	84
7	Partikel und Wafer in elektrolytarmen, wässrigen Medien	86
7.1	Unterdrückung der Partikelabscheidung durch Tenside	87

Inhaltsverzeichnis

7.2	Unterdrückung der Partikelanhaftung durch kolloidales Siliciumoxid	88
7.3	Wichtige Eigenschaften von kolloidalem Siliciumoxid	94
7.4	Entfernen von hydratisiert-fixierten Si_3N_4 -Partikeln vom Wafer	97
7.5	Entfernen von dehydriert-fixierten Si_3N_4 -Partikeln vom Wafer	103
7.6	Einfluss der Waferorientierung auf die Partikelanhaftung	108
8	Partikel und Wafer in elektrolythaltigen Dispersionen	114
8.1	Partikelentfernung durch Natriumwasserglas	115
8.2	Erweiterung des Reinigungsmodells bei der SC-1-Reinigung	117
8.3	Partikelentfernung in sauren Siliciumoxid-Solen	120
9	Alternativen für kolloidales Siliciumoxid	127
9.1	Partikelentfernung durch eine spezielle NH_4Cl -Probe	127
9.2	Analyse der NH_4Cl -Probe in Bezug auf den SiO_2 -Gehalt	129
9.3	Partikelentfernung in Dispersionen aus schwerlöslichen Salzen	131
10	Zusammenfassung der Ergebnisse	136
11	Ausblick	141
12	Anhang	142
12.1	Herleitung der Protonenkonzentration in SC-1	142
12.2	Spezifikation von Ammoniumchlorid nach DAB 6	144
12.3	Qualitative Löslichkeit von Salzen	145
12.4	Hamakerkonstanten	146
	Literaturverzeichnis	148

1 Einleitung

In der Halbleiterindustrie verdoppelt sich gemäß dem „Moore'schen Gesetz“ die Transistorzahl pro Chipfläche seit den sechziger Jahren des zwanzigsten Jahrhunderts alle 18 bis 24 Monate [1]. Um diese rasante Entwicklung zu ermöglichen, werden immer kleinere Strukturen notwendig. Dabei wurde die Mikrometergrenze bereits unterschritten und dementsprechend hohe Ansprüche an die Partikelfreiheit der verwendeten Chemikalien und Reinraumluft werden gestellt. Partikel, welche zu einem Totalausfall des Chips führen können, sind größer als die halbe Strukturbreite. Daher nimmt die nasschemische Waferreinigung einen großen Prozentsatz der Fertigungsschritte eines Chips ein. Die Partikelanhaftung und Entfernung von einem Substrat kann mit Methoden der Kolloidchemie beschrieben werden. Ziel dieser Doktorarbeit war ein besseres Verständnis der Reinigungsmechanismen bei partikulären Verunreinigungen und einer Erweiterung des Prozessfensters.

Eine kurze Einführung in die Theorie der Kolloidchemie wird im zweiten Kapitel gegeben. In diesem Kapitel wird die diffuse Ionenhülle um Teilchen mit geladenen Oberflächengruppen mathematisch behandelt, welche Kräfte zwischen zwei Teilchen wirken und unter welchen Bedingungen diese Teilchen gegenüber Verklumpung durch die stark attraktiven van-der-Waals Kräfte stabilisiert sind.

Im dritten Kapitel werden bewährte Reinigungsverfahren in der Halbleiterindustrie vorgestellt. Für die Entfernung von partikulären Kontaminationen eignen sich alkalische Lösungen aus Ammoniak, Wasserstoffperoxid und Wasser. Die Wirkung dieser Reinigung kann sehr gut mit Effekten der Kolloidchemie erklärt werden. Um einen zusätzlichen physikalischen Krafteintrag zu erhalten, wird diese Reinigung mit Ultraschall kombiniert. Für die Entfernung von metallischen Verunreinigungen auf der Waferoberfläche werden bevorzugt saure Lösungen aus Salz-

1 Einleitung

säure, Wasserstoffperoxid und Wasser verwendet.

Der Übergang zum praktischen Teil der Doktorarbeit beginnt mit dem vierten Kapitel. Hier werden wichtige physikalisch-chemische Eigenschaften von Siliciumnitrid angesprochen, die in der Halbleitertechnik in großem Umfang als Testpartikel für Reinigungsexperimente herangezogen werden. Aus einer Probe Siliciumnitrid wurde eine kolloidale Dispersion hergestellt, die für die Versuche in der Doktorarbeit verwendet wurde. An dieser Stelle wird auch die Ausbildung der Oberflächenladungen an Siliciumnitrid und das Messprinzip des BIC Zetaplus®[®], um diese Dispersionen hinsichtlich ihrer elektrophoretischen Eigenschaften zu untersuchen, erklärt.

Das fünfte Kapitel beschreibt die Beobachtung eines Konzentrationseffektes bei Dispersionen aus Siliciumnitrid hinsichtlich ihres Feststoffanteiles, dem verwendeten Wasser und dem gemessenen Zetapotential. Auch zeigten die Dispersionen in Abhängigkeit vom Zetapotential dramatische Veränderungen in deren Abscheideverhalten auf einem Wafer.

Im sechsten Kapitel wurde die Kontamination bestimmt, welche für den Konzentrationseffekt verantwortlich ist. Hierfür wurde der Feststoffbestandteil aus größeren Mengen Wasser gewonnen und auf dessen elementare Zusammensetzung mit EDX-Spektren und CHNS-Analyse untersucht. Mit einem Pulverdiffraktogramm wurde der kristalline Anteil des Bodensatzes bestimmt, da kolloidale Teilchen bestimmte Ionen spezifisch adsorbieren können.

Versuche zur Unterstützung der Partikelabscheidung und Partikelentfernung von einem Wafer durch kolloidales Siliciumoxid in elektrolytarmem Wasser werden im siebten Kapitel vorgestellt. An dieser Stelle wurde auch der Einfluss der Waferorientierung auf die Partikelabscheiderate untersucht.

Im achten Kapitel werden die gewonnenen Erkenntnisse auf elektrolythaltige Lösungen übertragen. Das vorherrschende Reinigungsmodell der alkalischen Reinigung in der Halbleiterindustrie konnte erweitert und erfolgreich auf neuartige saure Partikelreinigungen übertragen werden.

Im neunten Kapitel wird die Reinigungswirkung einer speziellen Ammoniumchloridprobe bei noch nicht angetrockneten Partikeln demonstriert. Ausgehend von dieser Beobachtung wird eine Alternative zu kolloidalem Siliciumoxid als Reinigungssubstanz vorgestellt.

Die Ergebnisse der Doktorarbeit werden im zehnten Kapitel nochmals zusammengefasst und im elften Kapitel wird ein kurzer Ausblick auf die zukünftige Experimente gegeben.

1 Einleitung

Das zwölfte Kapitel bildet den Anhang mit der Herleitung der Protonenkonzentration in SC-1, der Spezifikation von Ammoniumchlorid nach DAB 6, der qualitativen Löslichkeit von Salzen und einer Tabelle mit Hamakerkonstanten.

2 Einführung in die Kolloidchemie

Kolloidale Systeme sind Mischsysteme aus einem Dispersionsmittel und einer dispergierten Phase, die wenigstens in einer Raumrichtung eine Dimension kleiner als ein Mikrometer aufweist [2]. Als Dispersionen werden Systeme bezeichnet, die Feststoffpartikel in einer Flüssigkeit enthalten. Modelle der Kolloidchemie erlauben makroskopische Eigenschaften durch Oberflächeneffekte auf atomarer Ebene zu beschreiben und vorherzusagen. Von besonderem Interesse sind die Stabilität von Dispersionen gegenüber Ausflockung und deren Fließverhalten, da diese bei großindustriellen Produkten und Prozessen von entscheidender Bedeutung sind.

2.1 Elektrostatische Stabilisierung von Dispersionen

Die Partikel einer Dispersion unterliegen zufälligen Stößen mit den Molekülen der Flüssigkeit, die zu unregelmäßigen Bewegungen der Feststoffteilchen führen. Häufig treten an dispergierten Feststoffen Ladungen auf, die zu elektrostatischen Kräften führen, falls sich zwei Oberflächen annähern. Oberflächenladungen entstehen in vielen Systemen durch die Aufnahme oder Abgabe von Protonen (wie z.B. bei Siliciumdioxid oder Siliciumnitrid, vgl. Abbildung 2.1, Seite 5).

Eine Dispersion bleibt gegenüber Verklumpung stabil, wenn sich zwischen den Partikeln elektrostatische Barrieren ausbilden, die ausreichend stark sind, um eine weitere Annäherung bis zum Wirkungsbereich der anziehenden van-der-Waals Kräfte zu unterbinden [3]. In den folgenden Abschnitten werden Grundlagen der DLVO-Theorie (nach Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek) vorgestellt, die das Verhalten von Dispersionen durch das Zusammenwirken von elektrostatischen Kräften und van-der-Waals-Kräften mathematisch behandelt.

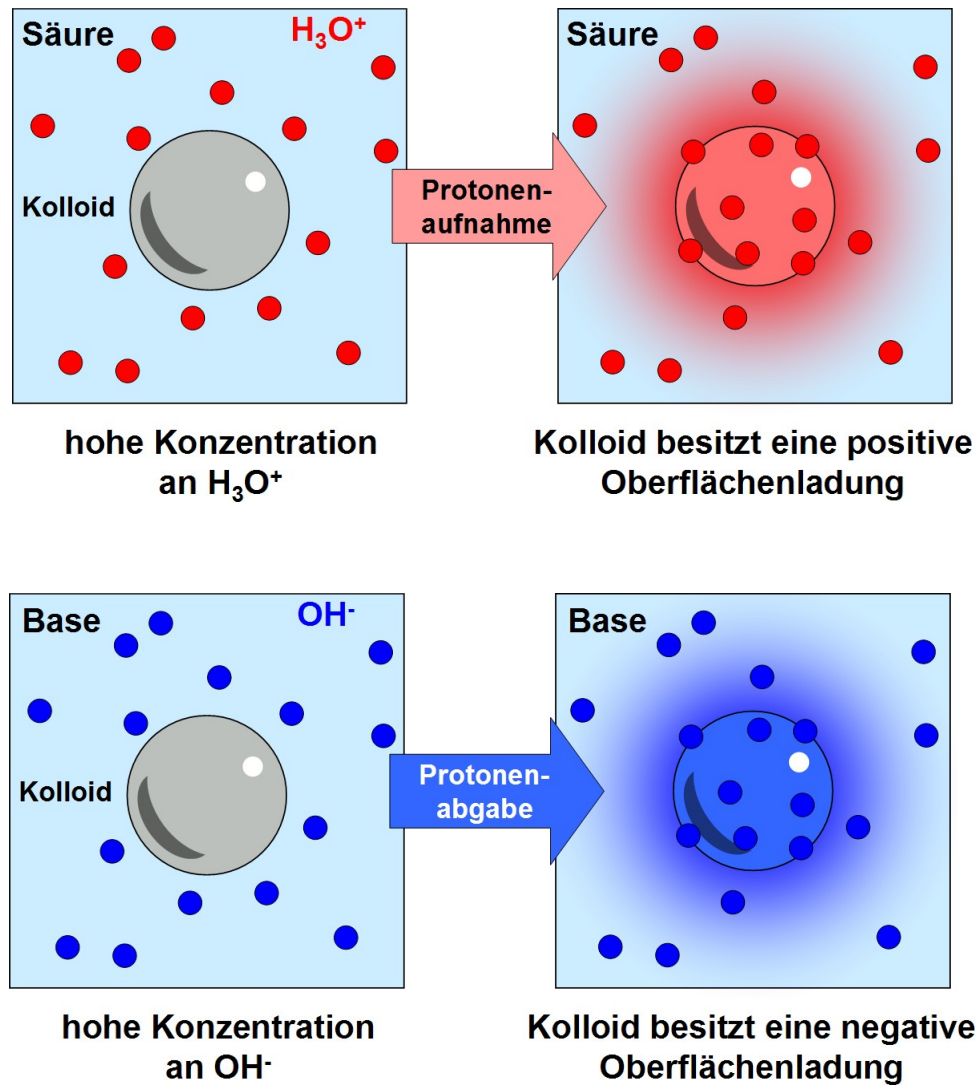


Abbildung 2.1: Ausbildung von Oberflächenladungen bei Kolloiden in Abhängigkeit vom pH-Wert (obere Reihe gilt für Säuren, untere Reihe gilt für Basen)

2.2 Die diffuse Ionenschicht

Ausdehnung und Ausprägung der elektrostatischen Barriere werden stark durch die Ionenstärke und den pH-Wert der Flüssigkeit beeinflusst. Betrag und Vorzeichen der Oberflächenladung von Siliciumoxid und Siliciumnitrid hängen stark vom pH-Wert ab, da diese Oberflächen durch Protonenabgabe und Protonenaufnahme im Gleichgewicht mit der Lösung stehen [4]. Diese Ladungen führen zu einer Anreicherung der Gegenionen aus der Lösung in der Nähe der Oberfläche. Gleichgeladene Ionen werden von der Oberfläche verdrängt. Durch die thermischen Bewegungen in der Flüssigkeit werden die Aufenthaltsbereiche der Ionen „verschmiert“ und es bilden sich diffuse Ionenschichten aus. Bei einer hohen Ionenstärke kann die Oberflächenladung bereits nach wenigen Nanometern durch Gegenionen abgeschirmt werden und die elektrostatische Barriere wird unwirksam gegenüber Verklumpung. Die Zugabe von Salzen erniedrigt somit die Stabilität von Dispersionen. Bewährte Modelle für die Beschreibung der Ionenhüllen wurden von Gouy-Chapman und Stern vorgeschlagen.

2.2.1 Gouy-Chapman-Modell der diffusen Ionenschicht

Für die mathematischen Beschreibungen in diesem Modell sind folgende Größen notwendig [5]:

$c_i(x)$: Konzentration des Ions i [mol/m^3] im Einflussbereich der geladenen Oberfläche

an der Stelle x , Anionen: c_i^+ und Kationen: c_i^-

$c_{i,0}$: Ionenkonzentrationen im Flüssigkeitsvolumen,
weit entfernt vom geladenen Teilchen

v_i : Wertigkeit der Kationen ($v_i > 0$) und der Anionen ($v_i < 0$),
bei symmetrischen Elektrolyten gilt: $v_i^+ = -v_i^- = v$

I : Ionenstärke des Dispersionsmittels mit $I = \frac{1}{2} \sum v_i^2 c_i$

ε : Relative Dielektrizitätskonstante des Dispersionsmittels

ε_0 : Elektrische Feldkonstante [$8,854 \cdot 10^{-12} \text{ As/Vm}$]

$\rho(x)$: Raumladungsdichte am Ort x [C/m^3]

T : Absolute Temperatur [K]

RT : Thermische Energie [J/mol]

2 Einführung in die Kolloidchemie

k : Boltzmann-Konstante [$1,381 \cdot 10^{-23}$ J/K]

F : Faraday-Konstante [$9,649 \cdot 10^4$ C/mol]

$\psi(x)$: Potential im Einflussbereich der geladenen Oberfläche an der Stelle x [V]

ψ_0 : Oberflächenpotential [V]

σ_0 : Oberflächenladungsdichte [C/m^2]

Der Verlauf der Ionenkonzentrationen im Einflussbereich einer geladenen Oberfläche kann durch einen Boltzmann-Ansatz für das Verhältnis der thermischen und der elektrostatischen Energie beschrieben werden:

$$c_i(x) = c_{i,0} \cdot e^{-v_i F \psi(x) / RT} \quad (2.1)$$

Der Exponent wird häufig verkürzt mit der dimensionslosen Größe

$$y(x) = -v_i F \psi(x) / RT. \quad (2.2)$$

geschrieben. An der Oberfläche mit $x = 0$ kann $y(x)$ mit z substituiert werden. Nach dieser Definition gilt dann:

$$z = -v_i F \psi_0 / RT \quad (2.3)$$

Die dimensionslosen Größen $y(x)$ und z werden in der Literatur gerne herangezogen, um die Schreibweise von Formeln zu vereinfachen. Die thermischen und elektrostatischen Energien der Ionen sind in Wasser bei 25°C gleich groß, wenn ein Potential ψ_0 bzw. $\psi(x)$ von $25,7$ mV vorliegt. Für diesen Fall ergibt sich dann für z bzw. $y(x)$ der bequeme Zahlenwert „1“.

Das Potential $\psi(x)$ in der Entfernung x von der Oberfläche kann aus der vorherrschenden Raumladungsdichte $\rho(x)$ in dieser Stelle durch die Poisson-Boltzmann-Gleichung berechnet werden:

$$\nabla^2 \psi(x) = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon \varepsilon_0} \quad (2.4)$$

Treten im Elektrolyten nur Kationen und Anionen mit gleicher Valenz v auf, so gilt für die Raumladungsdichte:

$$\rho(x) = F \sum v_i c_i(x) = F v c_0 \left[e^{-y(x)} - e^{y(x)} \right] = -2F v c_0 \sinh y(x) \quad (2.5)$$

2 Einführung in die Kolloidchemie

Setzt man die Raumladungsdichte aus Gleichung (2.5) in Gleichung (2.4) ein, so erhält man im eindimensionalen Fall der linearisierten Form der Poisson-Boltzmann-Gleichung:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \frac{2Fvc_0 \sinh y(x)}{\varepsilon\varepsilon_0} \quad (2.6)$$

Für kleine Potentiale $\psi \leq 25,7$ mV gilt annähernd $\sinh y(x) \approx y(x)$. Ersetzt man nun $y(x)$ mit Gleichung (2.2), dann erhält man:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \frac{2F^2v^2c_0}{RT\varepsilon\varepsilon_0} \psi(x) \quad (2.7)$$

Substituiert man im Vorfaktor

$$\kappa = \sqrt{\frac{2F^2v^2c_0}{RT\varepsilon\varepsilon_0}} \quad (2.8)$$

so ergibt sich

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \kappa^2 \psi(x). \quad (2.9)$$

Für kugelförmige Teilchen mit Radius a erhält man folgende Potentialfunktion:

$$\psi(x) = \psi_0 \frac{a}{a+x} e^{-\kappa x} \quad (2.10)$$

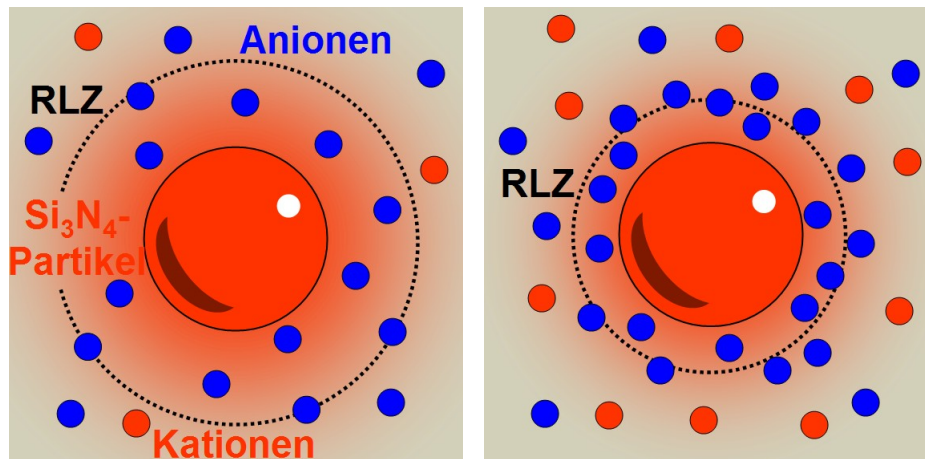
Wenn der Teilchenradius a viel größer als x ist, dann kann man die Formel weiter vereinfachen:

$$\psi(x) = \psi_0 e^{-\kappa x} \quad (2.11)$$

Der Vorfaktor κ ist ein Maß für die Ausdehnung der diffusen Ionenhülle in der Nähe einer geladenen Oberfläche. Es bildet sich eine Raumladungszone (RLZ) aus, innerhalb dieser die Oberflächenladung durch Gegenionen kompensiert wird (siehe Abbildung 2.2, Seite 9). Das Potential nimmt exponentiell mit der Entfernung zur Oberfläche ab. Nach Gleichung (2.11) ist in der Entfernung $1/\kappa$ das Potential auf 37 Prozent des Oberflächenpotentials gesunken und in einem Abstand von $5/\kappa$ beträgt das Potential $\psi(x)$ weniger als ein Prozent des ursprünglichen Oberflächenpotentials ψ_0 . Die Ausdehnung der diffusen Ionenschicht wird deshalb mit $5/\kappa$ angenähert.

Da der Faktor $1/\kappa$ oft wichtiger ist, um Eigenschaften einer kolloidalen Dispersion abzuschätzen, als die reinen Zahlenwerte des Potentialverlaufs $\psi(x)$, ist dieser Faktor unter einem eigenen

2 Einführung in die Kolloidchemie



(a) niedrige Ionenstärke → große Ausdehnung der Raumladungszone
 (b) hohe Ionenstärke → geringe Ausdehnung der Raumladungszone

Abbildung 2.2: Schirmung der positiven Oberflächenladung eines Siliciumnitrid-Partikels in Abhängigkeit der Konzentration der Anionen als Gegenionen ($\text{pH} < \text{pH}_{IEP}$)

Namen als „Debye-Hückel-Länge“ bekannt. In Wasser mit einer Temperatur von 298 K ergibt sich der Debye-Hückel-Parameter κ in Abhängigkeit der Ionenkonzentration (1:1 Elektrolyt) zu:

$$\kappa = 3,287 \cdot v \sqrt{c_0} \text{ [1/nm]} \quad (2.12)$$

Die Abbildung 2.3 auf Seite 10 erhält man, wenn Gleichung (2.12) graphisch aufgetragen wird.

Wie bereits erwähnt, werden die Oberflächenladungen durch die sich ausbildende Ionenhülle in der Flüssigkeit abschirmt und damit kompensiert. Daraus ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen Oberflächenladungsdichte σ_0 und der Ladung innerhalb der diffusen Ionenhülle $\rho(x)$:

$$\sigma_0 = - \int_0^{\infty} \rho(x) dx \quad (2.13)$$

Mit $\rho(x)$ aus Gleichung (2.5) ergibt sich nach Verwey und Overbeek daraus:

$$\sigma_0 = \sqrt{2\epsilon\epsilon_0 RT c_0} \cdot \sqrt{2 \cosh z - 2} = \sqrt{8\epsilon\epsilon_0 RT c_0} \cdot \sinh z/2 \quad (2.14)$$

Für Wasser bei 25°C erhält man mit z aus Gleichung (2.2):

2 Einführung in die Kolloidchemie

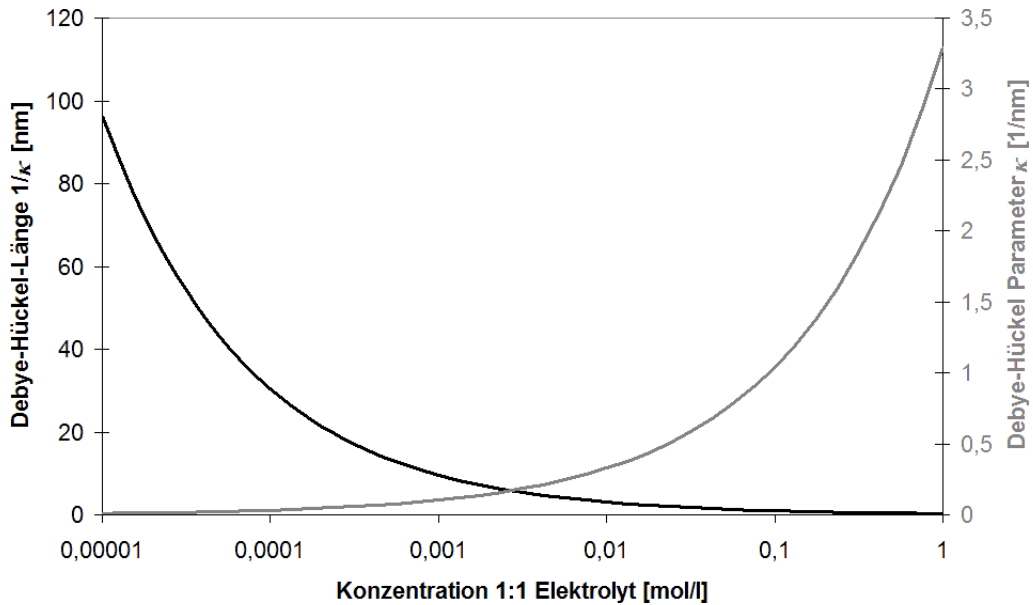


Abbildung 2.3: Debye-Hückel-Parameters κ und Debye-Hückel-Länge $1/\kappa$ in Wasser bei 25°C in Abhängigkeit der Salzkonzentration ($T = 298$ K; $\epsilon = 78,5$; $\nu = 1$ und Gleichung (2.12))

$$\sigma_0 = 3,713 \cdot 10^{-3} \cdot \sinh z/2 [C/m^2] \quad (2.15)$$

Aus Gleichung (2.15) folgt, dass bei einer Erhöhung der Salzkonzentration das Potential ψ_0 abnimmt, wenn nur permanente Ladungen an der Oberfläche vorliegen. Andererseits bleibt das Potential ψ_0 durch eine Veränderung der Oberflächenladungsdichte σ_0 konstant, wenn Oberflächengruppen geschaffen oder abgebaut werden können. Dieser zweite Fall trifft in einem breiten pH-Bereich bei vielen Metalloxiden, Siliciumdioxid und Siliciumnitrid zu.

2.2.2 Stern-Modell der diffusen Ionenschicht

Im Gouy-Chapman-Modell wurden vereinfachende Annahmen gemacht, die in einigen Fällen zu Widersprüchen bei experimentellen Befunden führen. So werden in diesem einfachen Modell Ionen als Punktladungen behandelt und die relative Dielektrizitätskonstante ϵ bleibt konstant. Diese Idealisierungen sind aber nicht zutreffend, da Ionen eine endliche Ausdehnung besitzen [6]. Dadurch kann sich der Schwerpunkt eines Ions nur bis zu einem gewissen Maße an die ge-

2 Einführung in die Kolloidchemie

ladene Oberfläche annähern. Auch kann sich nur eine endliche Zahl von Gegenionen in nächster Nähe zur Oberfläche aufhalten. Die Ionengrößen hängen zudem von der Ionenart ab. Kationen besitzen eine Tendenz zu kleineren Radien verglichen mit Anionen der gleichen Periode und Valenz. Wie bereits beschrieben führt die starke Zugabe von Salzen zur Flockung bei Dispersionen. Dabei variieren die kritischen Salzkonzentrationen innerhalb einer Elementgruppe, was innerhalb des Gouy-Chapman-Modells nicht erklärbar ist. Stern hat das Gouy-Chapman-Modell der diffusen Ionenschicht in der Weise abgeändert, dass ein gewisser Anteil von Ionen in der „Sternschicht“ mit der Dicke δ an der Feststoffoberfläche adsorbiert wird (siehe Abbildung 2.4 auf der Seite 12 [7]). Diese Sternschicht wird manchmal noch in die „innere und äußere Helmholtzschicht“ unterteilt. In der inneren Helmholtzschicht befinden sich starre elektrische Ladungen ohne voll ausgebildete Solvathüllen. In der äußeren Helmholtzschicht liegen immobilisierte Ionen mit einer vollständigen Solvathülle vor. Innerhalb der Sternschicht wird für das elektrische Potential im einfachsten Fall eine lineare Abnahme von ψ_0 auf ψ_S angenommen. Für die Stabilität einer Dispersion ist die Höhe des Sternpotentials ψ_S wichtiger als das Oberflächenpotential ψ_0 .

2.3 Wechselwirkung zwischen kolloidalen Teilchen

Im einfachsten Fall liegen in einer Dispersion kolloidale Teilchen mit gleicher Oberflächenladung und Größe vor. Sind bei kugelförmigen Partikeln mit Radius a deren Schwerpunkte Δd entfernt, so ist H ($= \Delta d - 2a$) der kürzeste Abstand zwischen den Teilchenoberflächen (vgl. Abbildung 2.5, Seite 13).

In Abhängigkeit ihres Abstandes üben die Teilchen einer Dispersion Kräfte auf ihre benachbarten Partikel aus. Besonders wichtig sind dabei die elektrostatischen und van-der-Waals Wechselwirkungen, welche die DLVO-Theorie geprägt haben.

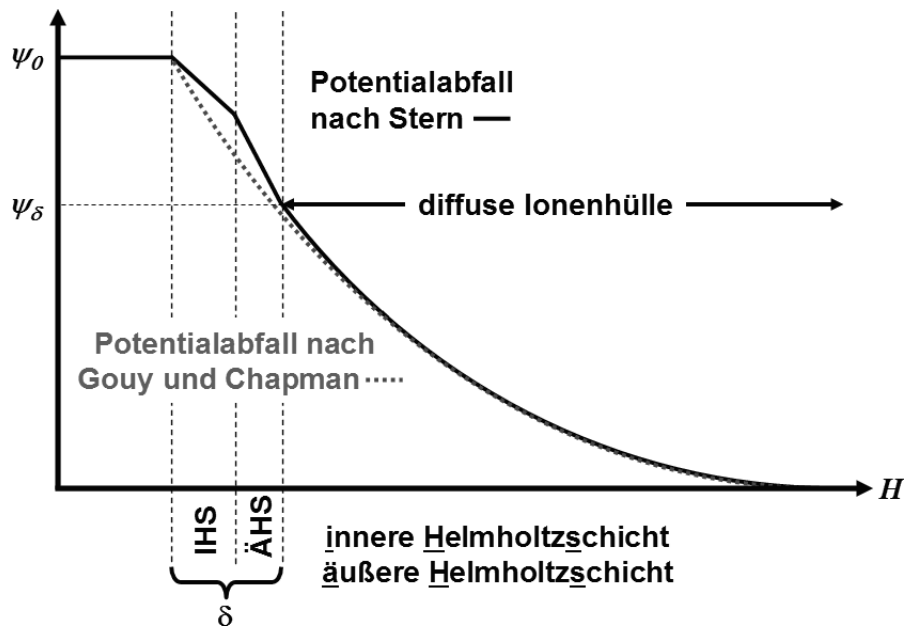
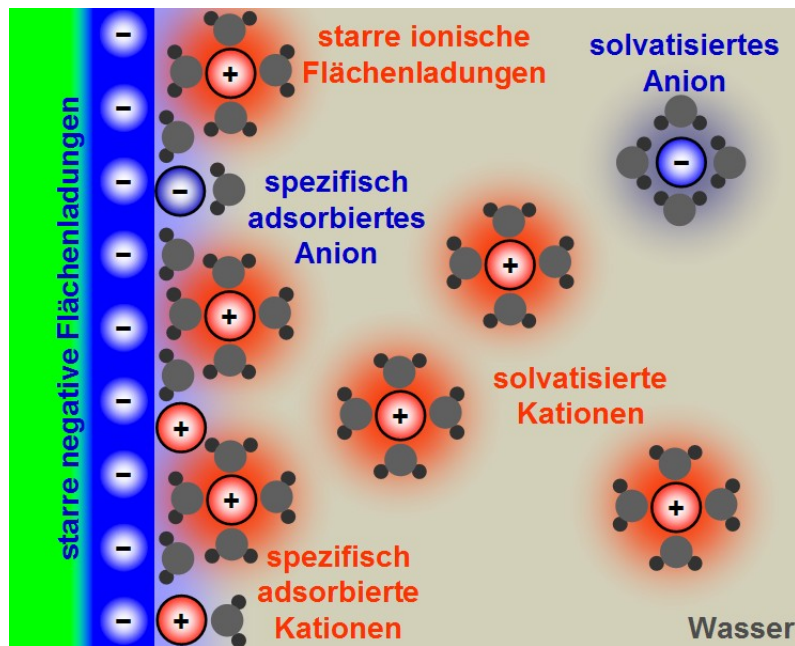


Abbildung 2.4: Ausbildung der elektrischen Doppelschicht an der Grenzfläche zwischen Feststoff und Flüssigkeit; Abfall des Oberflächenpotentials ψ_0 auf das Sternpotential ψ_S innerhalb der Sternschicht mit der Dicke δ [7]

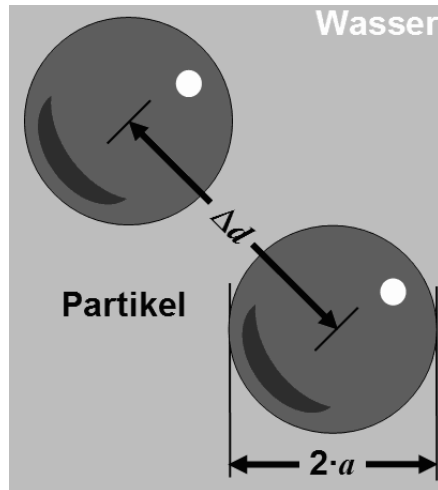


Abbildung 2.5: Wichtige geometrische Dimensionen bei der mathematischen Behandlung der Wechselwirkung zwischen zwei sphärischen Teilchen

2.3.1 Die elektrostatische Wechselwirkung

Die Partikel üben in diesem Fall abstoßende Kräfte auf benachbarte Teilchen aus. Eine Näherungsformel für die elektrostatische Abstoßung V_R beträgt unter diesen Bedingungen [8]:

$$V_R = \frac{a}{v^2} \cdot \frac{32\pi\epsilon\epsilon_0 (RT)^2}{F^2} \cdot \gamma^2 e^{-\kappa H} \quad [\text{J}] \quad (2.16)$$

mit $\gamma = \frac{e^{z/2}-1}{e^{z/2}+1}$ und mit $z = \frac{-v_i F \psi_0}{RT}$ aus Gleichung (2.3)

In derselben Quelle wird von Usui eine weitere einfache Näherungsformel für die elektrostatische Abstoßung angegeben. Für den Fall eines konstanten Oberflächenpotentials, d.h. Auf- und Abbau von Oberflächenladungen bei einer Änderung der Elektrolytkonzentration, gilt:

$$V_R^{\psi_0} = 2\pi\epsilon\epsilon_0 a \psi_0^2 \ln(1 + e^{-\kappa H}) \quad [\text{J}] \quad (2.17)$$

In Abbildung 2.6 auf der Seite 14 sieht man die elektrostatische Wechselwirkung V_R für SiO_2 - und Si_3N_4 -Dispersionen in der schwach alkalischen SC-1 Lösung mit einem pH-Wert von 10. Die Näherung von Usui liefert in beiden Fällen etwas niedrigere Werte.

In Abbildung 2.7 der Seite 15 wird die elektrostatische Wechselwirkung V_R für SiO_2 - und Si_3N_4 -Dispersionen in einer stark sauren SC-2 Lösung mit einem pH-Wert von 1 aufgetragen. Wiederum liefert die Näherung von Usui in beiden Fällen etwas niedrigere Werte.

2 Einführung in die Kolloidchemie

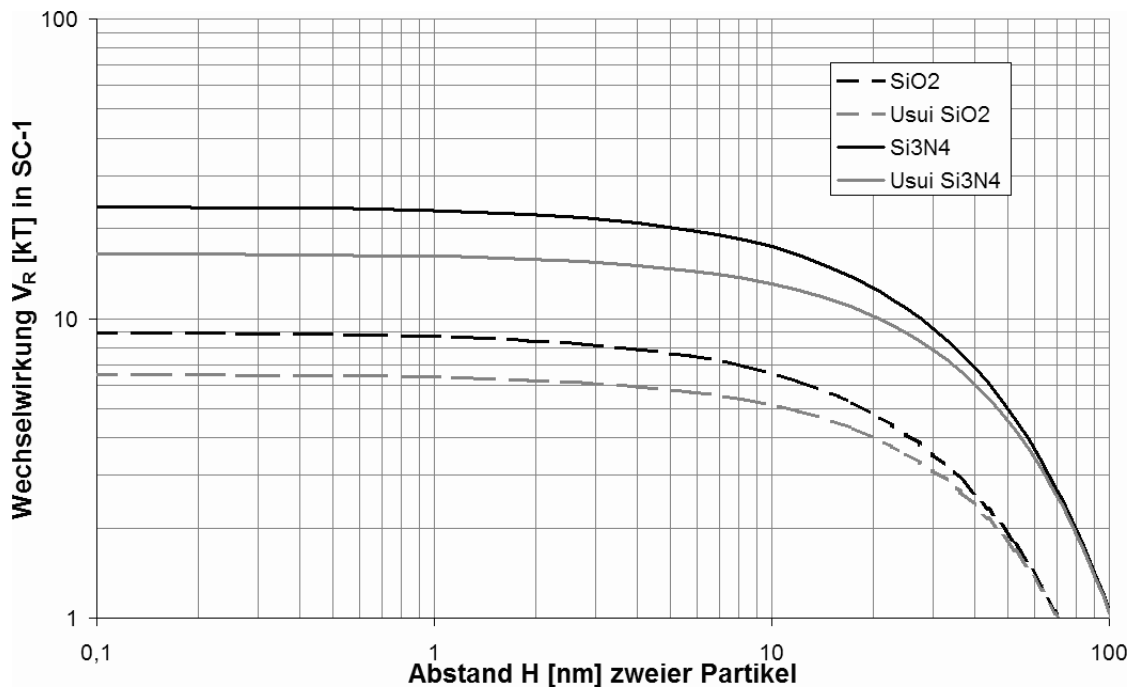


Abbildung 2.6: Elektrostatische Wechselwirkung V_R und genähert nach Usui in Abhängigkeit des Abstandes H bei zwischen zwei Kolloiden in alkalischer SC-1 Lösung ($a_{\text{SiO}_2} = 11 \text{ nm}$, $a_{\text{SiO}_2,11} = 6,5 \cdot 10^{-20} \text{ J}$, $\psi_{\text{SiO}_2,0} = -30 \text{ mV}$, $a_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 250 \text{ nm}$, $a_{\text{Si}_3\text{N}_4,11} = 16,5 \cdot 10^{-20} \text{ J}$, $\psi_{\text{Si}_3\text{N}_4,0} = -10 \text{ mV}$, $A_{33} = 3,9 \cdot 10^{-20} \text{ J}$, $T = 333 \text{ K}$, Ionenstärke $I = 10^{-4} \text{ mol/l}$ (SC-1), mit Gleichung (2.16) und (2.17))

2 Einführung in die Kolloidchemie

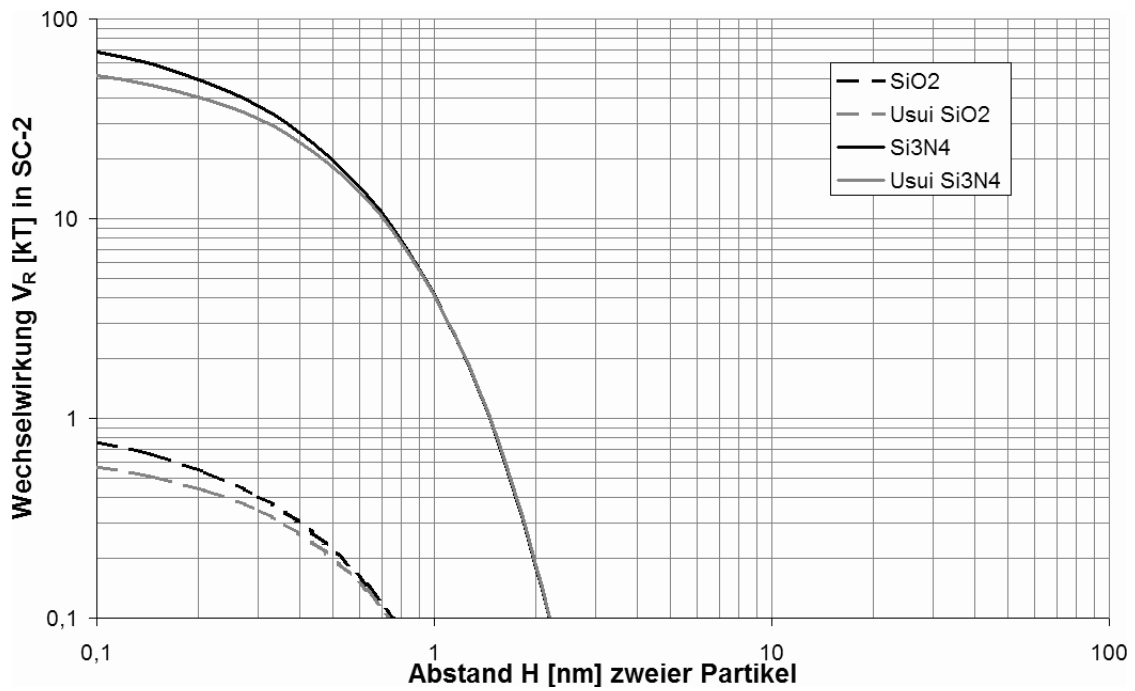


Abbildung 2.7: Elektrostatische Wechselwirkung V_R und genähert nach Usui in Abhängigkeit des Abstandes H bei zwischen zwei Kolloiden in stark saurer SC-2 Lösung ($a_{\text{SiO}_2} = 11 \text{ nm}$, $a_{\text{SiO}_2,11} = 6,5 \cdot 10^{-20} \text{ J}$, $\psi_{\text{SiO}_2,0} = +20 \text{ mV}$, $a_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 250 \text{ nm}$, $a_{\text{Si}_3\text{N}_4,11} = 16,5 \cdot 10^{-20} \text{ J}$, $\psi_{\text{Si}_3\text{N}_4,0} = +10 \text{ mV}$, $A_{33} = 3,9 \cdot 10^{-20} \text{ J}$, $T = 333 \text{ K}$, Ionenstärke $I = 1 \text{ mol/l}$ (SC-2), mit Gleichung (2.16) und (2.17))

2 Einführung in die Kolloidchemie

Die Gleichungen (2.16) und (2.17) gelten für das Gouy-Chapman-Modell. Sollen die Gleichungen auf das Stern-Modell angepasst werden, dann muss das Oberflächenpotential ψ_0 mit dem Sternpotential ψ_S ersetzt werden.

Werden zwei Dispersionen gemischt, treten die Partikel in Abhängigkeit der Teilchengrößen a_1 bzw. a_2 und der Oberflächenladungen $\psi_{0,1}$ bzw. $\psi_{0,2}$ in Wechselwirkung. Die elektrostatische Wechselwirkung zweier unterschiedlicher Teilchen kann gemäß folgender Näherung beschrieben werden:

$$V_R^{\psi_0} = \frac{\pi \varepsilon \varepsilon_0 a_1 a_2}{a_1 + a_2} \left[2\psi_{0,1}\psi_{0,2} \ln \left(\frac{1 + e^{-\kappa H}}{1 - e^{-\kappa H}} \right) + (\psi_{0,1}^2 + \psi_{0,2}^2) \cdot \ln (1 - e^{-2\kappa H}) \right] [J] \quad (2.18)$$

Haben die Teilchen in den Ausgangsdispersionen unterschiedliche Vorzeichen hinsichtlich des Oberflächen- bzw. Sternpotential, ziehen sich diese stark an und es findet eine „Heterokoagulation“ statt.

2.3.2 Die van-der-Waals-Wechselwirkung

Ist die elektrostatische Abstoßungsbarriere nicht ausreichend um zu verhindern, dass sich zwei gleiche Partikel bis auf wenige Nanometer annähern, werden weitere zwischenmolekulare Kräfte wirksam. So wirken auch zwischen neutralen Molekülen Kräfte, deren Ursprung in permanenten oder temporären Deformationen ihrer Elektronenhüllen liegt. Man kann diese Kräfte in drei Untergruppen unterteilen [9]:

- Keesom-Kraft (Dipol – Dipol): Orientierungseffekte zwischen permanenten Dipolen; anziehende oder abstoßende Kraft, verschwindet bei hohen Temperaturen (z.B. Wasserstoffbrückenbindungen)
- Debye-Kraft (Dipol – induzierter Dipol): Induktion von temporären Dipolen durch permanente Dipole; immer anziehende Kraft, temperaturunabhängig
- London-Kraft (induzierter Dipol – induzierter Dipol): Induktion von temporären Dipolen durch benachbarte temporäre Dipole; immer anziehende Kraft und immer vorhanden, temperaturunabhängig, stärker als die Keesom- und die Debye-Kraft (z.B. Erstarrung von Edelgasen bei tiefen Temperaturen)

2 Einführung in die Kolloidchemie

Diese drei Wechselwirkungen werden unter dem Begriff „van-der-Waals- Wechselwirkungen“ zusammengefasst und dominieren bei Entfernungen von wenigen Nanometern im Betrag über die elektrostatische Wechselwirkung.

Für die van-der-Waals-Wechselwirkung zweier kugelförmiger Teilchen mit den Radien a_1, a_2 und dem minimalen Abstand zwischen beiden Oberflächen H gilt [10]:

$$V_A = -\frac{A_{132}}{6} \left[\frac{2a_1a_2}{H^2 + 2(a_1 + a_2)H} + \frac{2a_1a_2}{H^2 + 2(a_1 + a_2)H + 4a_1a_2} + \ln \frac{H^2 + 2(a_1 + a_2)H}{H^2 + 2(a_1 + a_2)H + 4a_1a_2} \right] \text{ [J]} \quad (2.19)$$

Diese Formel vereinfacht sich für Teilchen mit gleichem Radius a und bei sehr kleinen Abständen H zu:

$$V_A = -\frac{A_{132}}{12} \left(\frac{L}{H} + \ln \frac{H}{L} \right) \text{ [J]} \quad (2.20)$$

mit $a \ll H$ und $L = a + 3H/4$

Als eine weitere Näherung für die van-der-Waals-Wechselwirkung wird in der gleichen Quelle folgende Gleichung angegeben:

$$V_A = -\frac{A_{132}}{12H} \cdot a \text{ [J]} \quad (2.21)$$

Der Proportionalitätsfaktor der van-der-Waals-Wechselwirkung A_{132} in den drei vorangegangenen Gleichungen wird als „Hamakerkonstante“ bezeichnet. Ursprünglich wurde dieser Wert aus den kritischen Salzkonzentrationen bestimmt.

In derselben Literaturquelle wird auch eine neuere Methode von Lifshitz zur Bestimmung der Hamakerkonstante vorgestellt. Bei diesem Verfahren nutzt man den Zusammenhang von temporären bzw. permanenten Dipolen und den dielektrischen Eigenschaften eines Stoffes.

Die Hamakerkonstante A_{132} für ein System aus zwei verschiedenen Feststoffen und einer Flüssigkeit (siehe Abbildung 2.8) kann aus den Vakuum-Hamakerkonstanten der einzelnen Komponenten abgeschätzt werden.

Für die Feststoffe wurden die Vakuum-Hamakerkonstanten A_{11} bzw. A_{22} bestimmt und für die Flüssigkeit gilt A_{33} :

$$A_{132} = \left(\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}} \right) \cdot \left(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}} \right) \quad (2.22)$$

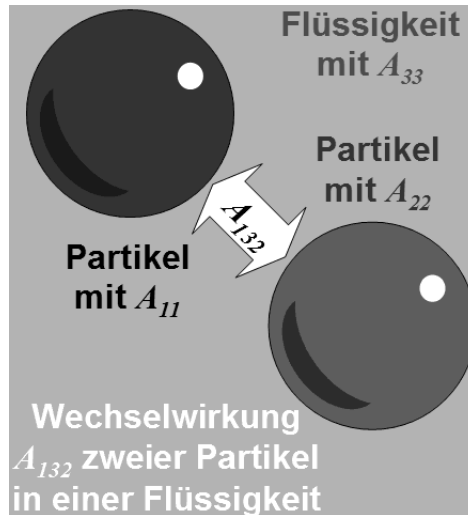


Abbildung 2.8: Hamakerkonstante A_{132} zweier Feststoffteilchen mit den Vakuumwerten A_{11} und A_{22} in einer Flüssigkeit mit der Hamakerkonstante A_{33}

oder mit relativen Werten

$$\frac{A_{132}}{A_{33}} = \left(\sqrt{\frac{A_{11}}{A_{33}}} - 1 \right) \cdot \left(\sqrt{\frac{A_{22}}{A_{33}}} - 1 \right) \quad (2.23)$$

Für diese Formel sind drei Grenzfälle besonders interessant:

1. Liegt die Hamakerkonstante A_{33} der Flüssigkeit zwischen den Werten für die Feststoffe A_{11} und A_{22} , dann wird die Hamakerkonstante A_{132} des Systems kleiner Null. Es findet zwischen den Feststoffen Abstoßung aufgrund der van-der-Waals-Kräfte statt (siehe Gleichung (2.22)).
2. Entspricht die Hamakerkonstante eines der beiden Feststoffe die der Flüssigkeit, dann ist die Hamakerkonstante A_{133} des Systems immer gleich null, unabhängig vom zweiten Feststoff. Für diesen Fall verschwinden die van-der-Waals-Kräfte zwischen den Feststoffen (siehe Gleichung (2.22)).
3. Die Hamakerkonstante A_{131} zwischen zwei Partikeln gleichen Materials in einer Dispersion ist immer größer null, wenn die Hamakerkonstante A_{11} ungleich die der Flüssigkeit A_{33} ist. Es treten dann immer anziehende van-der-Waals-Wechselwirkungen auf (siehe Gleichung (2.24)).

2 Einführung in die Kolloidchemie

$$A_{131} = \left(\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}} \right)^2, \text{ wenn } A_{11} \neq A_{33} \quad (2.24)$$

oder mit relativen Werten

$$\frac{A_{131}}{A_{33}} = \left(\sqrt{\frac{A_{11}}{A_{33}}} - 1 \right)^2 \quad (2.25)$$

Wie aus der umfangreichen Tabelle 12.2 im Dokumentanhang (Seite 146) entnommen werden kann [11], führt das Benetzen von Oberflächen mit großen Hamakerkonstanten A_{11} (z.B. bei Kupfer, Silber) mit Wasser knapp zu einer Halbierung der van-der-Waals-Kräfte. Dies ist ein Grund für den Erfolg von Partikelreinigungen in wässrigen Medien.

2.3.3 Potentialverlauf der Gesamtwechselwirkung

In einer kolloidalen Dispersion addieren sich gemäß der DLVO-Theorie die van-der-Waals-Wechselwirkung V_A und die elektrostatische Wechselwirkung V_R zur Gesamtwechselwirkung V_T [11]. Dabei sind die van-der-Waals-Kräfte im Gegensatz zu der elektrostatischen Kraft kaum vom Elektrolytgehalt des Dispersionsmittels abhängig. Das Zusammenspiel von Ionenstärke der Lösung und Sternpotential ist für die Ausbildung einer Potentialbarriere mit dem Maximalwert V_m verantwortlich und bestimmt damit das Verhalten der Dispersion. Beträgt die Höhe der Potentialbarriere etwa 10 – 15 $k \cdot T$, dann ist eine Dispersion stabil gegenüber Aggregation. In der Abbildung 2.9 auf Seite 20 wurde die Wechselwirkungen V_R , V_A und V_T zwischen zwei kolloidalen Teilchen berechnet.

Bei Zugabe von Salz zu einer elektrolytfreien Dispersion werden folgende Stadien für den Verlauf für die Gesamtwechselwirkung V_T durchschritten (siehe Abbildung 2.10 auf Seite 21, selbst berechnet):

1. Die Reichweite der Gesamtwechselwirkung V_T nimmt ab und die Höhe der Potentialbarriere V_m sinkt (Ionenstärke $I = 10^{-3}$ bis 10^{-5} mol/l).
2. Bei einer weiteren Salzzugabe bildet sich ein flaches, sekundäres Minimum aus. Im sekundären Minimum aggregierte Dispersionen können verhältnismäßig leicht redispergiert werden (Ionenstärke $I = 10^{-2}$ mol/l).

2 Einführung in die Kolloidchemie

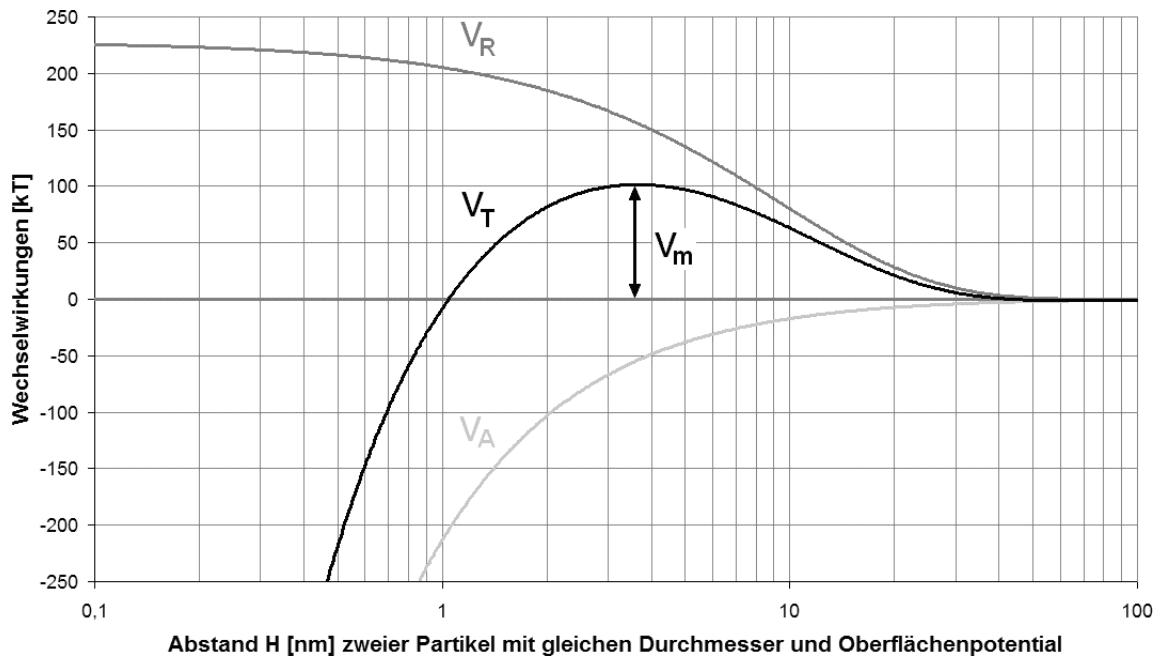


Abbildung 2.9: Elektrostatisch stabilisiertes Kolloid, da die Überlagerung der elektrostatischen Wechselwirkung V_R und Van-der-Waals-Wechselwirkung V_A eine Potentialbarriere mit Höhe V_m ausbildet, welche eine Annäherung eines zweiten kolloidalen Teilchens unterbindet. Die Gesamtwechselwirkung V_T ist die Summe von V_R und V_A . ($a = 250$ nm, $A_{11} = 16,5 \cdot 10^{-20}$ J, $A_{33} = 3,9 \cdot 10^{-20}$ J, $\psi_0 = -30$ mV, $I = 0,001$ mol/l, $T = 295$ K, mit Gleichungen (2.16), (2.20) und (2.24))

2 Einführung in die Kolloidchemie

3. Bei hohen Salzkonzentrationen verschwindet die Potentialbarriere vollständig und die Teilchen verklumpen im „primären Minimum“. Eine Redispergierung ist nur schwer möglich (Ionenstärke $I = 0,1 \text{ mol/l}$)

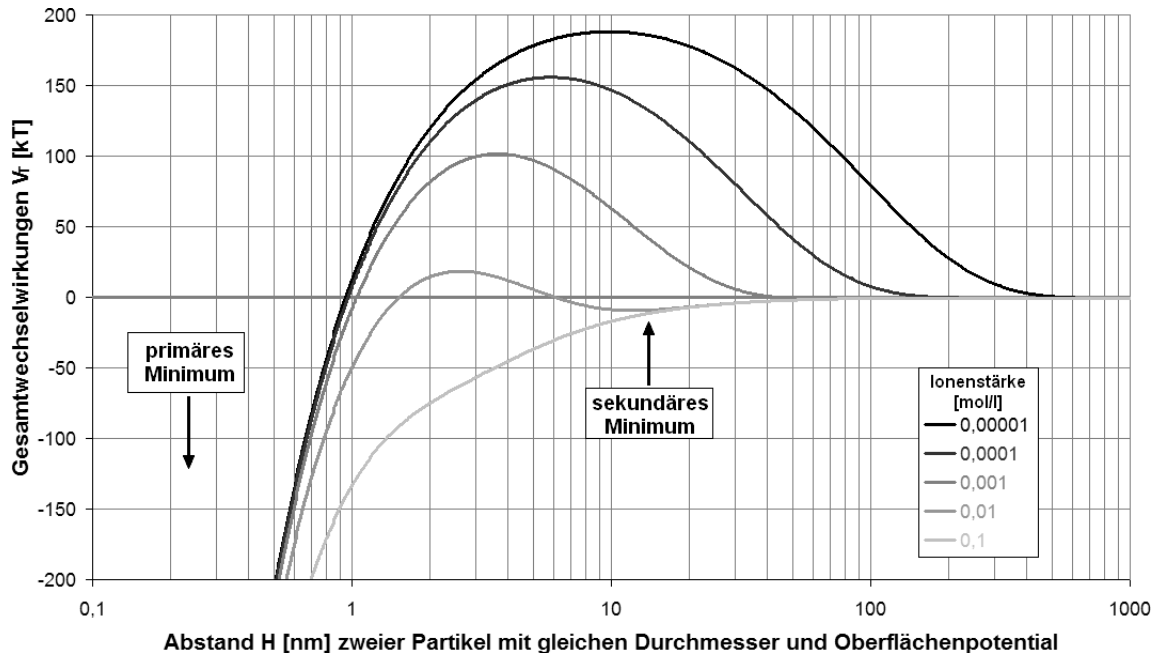


Abbildung 2.10: Gesamtwechselwirkung V_T in Abhängigkeit des Abstandes H bei zwischen zwei Kolloiden ($a = 250 \text{ nm}$, $A_{11} = 16,5 \cdot 10^{-20} \text{ J}$, $A_{33} = 3,9 \cdot 10^{-20} \text{ J}$, $\psi_0 = -30 \text{ mV}$, $T = 295 \text{ K}$, mit Gleichungen (2.16), (2.20) und (2.24))

Wie bereits erwähnt dominiert die anziehende van-der-Waals-Wechselwirkung V_A über die elektrostatische Wechselwirkung V_R bei kleinen Abständen. Die van-der-Waals-Wechselwirkung V_A bestimmt die Tiefe des primären Minimums. Verklumpen Kolloide im primären Minimum, nähern sich diese bis zum Kontakt der Hydrathüllen an die Teilchenoberflächen.

2.4 Elektrokinetische Effekte und das Zetapotential

Unter dem Begriff „elektrokinetische Effekte“ werden vier Phänomene zusammengefasst, die bei Zweiphasensystemen im Zusammenhang von Bewegung und elektrischen Feldern stehen. Während bei der „Elektrophorese“ und der „Elektroosmose“ die Bewegungen einer Phase (fest

2 Einführung in die Kolloidchemie

bzw. flüssig) durch ein äußeres elektrisches Feld bewirkt werden, kann beim „Sedimentationspotential“ und dem „Strömungspotential“ ein elektrisches Feld durch die Bewegung einer Phase (fest bzw. flüssig) verursacht werden [12]. Besonders bedeutend ist der Effekt der Elektrophorese bei kolloidalen Dispersionen, da hieraus ein Messverfahren zur Bestimmung des wichtigen Sternpotentials abgeleitet werden kann. Wird ein externes elektrisches Feld angelegt, beginnen die elektrisch geladenen Teilchen der Dispersion zu wandern. Durch die Bewegung wird zunehmend die diffuse Ionenhülle abgestreift, bis hauptsächlich nur noch die immobilisierten Ionen der Sternschicht verbleiben. Das Potential an der Scherebene wird Zetapotential ζ genannt und kann ungefähr mit dem Sternpotential ψ_S gleichgesetzt werden. Die Wanderungsgeschwindigkeit v nähert sich einem stationären Wert, wenn sich die Beschleunigung durch die elektrische Kraft F_E mit der Verzögerung durch die Reibungskraft F_R ausgleicht (siehe Abbildung 2.11) [13].

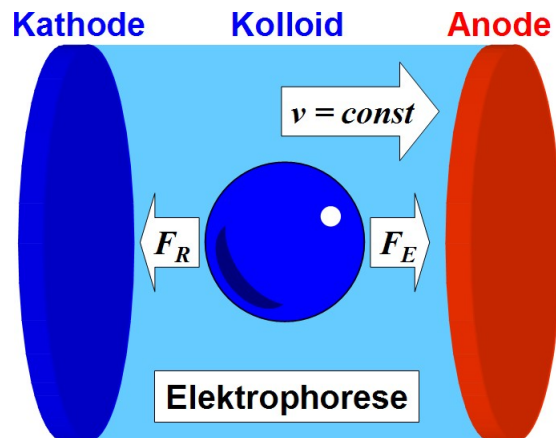


Abbildung 2.11: Wanderung von geladenen Teilchen in einer Flüssigkeit durch ein externes elektrisches Feld [13]

Für die Reibungskraft F_R eines sphärischen Teilchens mit Radius a und der Geschwindigkeit v in einem Medium mit der Viskosität η gilt:

$$F_R = 6\pi a\eta v \quad (2.26)$$

Die elektrische Kraft F_E ist proportional zur Ladung des Teilchens q und dem elektrischen Feld E :

$$F_E = qE \quad (2.27)$$

2 Einführung in die Kolloidchemie

Für kugelförmige Teilchen gilt folgender Zusammenhang zwischen der Oberflächenladung q und dem Zetapotential ζ :

$$q = 4\pi a \varepsilon \varepsilon_0 \zeta \quad (2.28)$$

Stellt man das Kräftegleichgewicht auf und setzt für die Oberflächenladung die vorangegangene Gleichung ein, dann erhält man folgenden Ausdruck:

$$\frac{2\varepsilon\varepsilon_0}{3\eta} \cdot \zeta = \frac{v}{E} = u \quad (2.29)$$

für $\kappa a \ll 1$ (kleine Teilchen, niedrige Ionenstärke)

Normiert man die Wanderungsgeschwindigkeit v mit der elektrischen Feldstärke E , so erhält man die „elektrophoretische Mobilität“ bzw. die „elektrophoretische Beweglichkeit“ u . Aus dem Zusammenhang der Mobilität u der Teilchen kann nun das Zetapotential ζ berechnet werden. Sie wird als Hückel- Onsager-Gleichung bezeichnet und gilt für Teilchen, die sehr viel kleiner sind als deren diffuse Ionenhülle. Für Teilchen, deren Ionenhülle sehr viel kleiner ist als die Teilchengröße, muss die Hückel-Onsager-Gleichung zur Korrektur mit $3/2$ multipliziert werden. Damit ergibt sich die Helmholtz-Smoluchowski Gleichung:

$$\frac{\varepsilon\varepsilon_0}{\eta} \cdot \zeta = \frac{v}{E} = u \quad (2.30)$$

für $\kappa a \gg 1$ (große Teilchen, hohe Ionenstärke)

Für Dispersionen, deren Eigenschaften hinsichtlich Teilchengröße und Dicke der Ionenhülle nicht durch die beiden Extremfälle beschrieben werden, liegt der Korrekturfaktor zwischen 1,0 und 1,5. Moderne Messgeräte berücksichtigen bei der Umrechnung der elektrophoretischen Beweglichkeit zum Zetapotential, welche Näherung anzuwenden ist.

3 Reinigungsverfahren in der Mikroelektronik

In diesem Kapitel werden die Erkenntnisse aus den vorangegangenen Kapiteln auf das System Siliciumwafer/Partikel übertragen. Außerdem werden die besonderen Anforderungen, welche die Halbleiterindustrie an Reinigungsverfahren stellt, beleuchtet. Wichtige chemische Reinigungsverfahren werden in deren Wirkung und Anwendung erläutert, um die später vorgestellten Modifikationen einordnen zu können.

3.1 Anforderungen an chemische Reinigungen

Um eine hohe Ausbeute bei der Herstellung integrierter Schaltungen zu erreichen, muss der Eintrag von Kontaminationen auf ein Minimum reduziert und vorhandene Verunreinigungen müssen durch zusätzliche Reinigungsschritte wieder entfernt werden. Man kann Kontaminationen grob in drei Arten unterteilen [14]:

- Partikel (z. B. Maschinenabrieb, Prozessprodukte)
- Organische Kontaminationen (z.B. Öle, Fette und Bakterien)
- Ionische Kontaminationen (Alkalimetalle, Schwermetalle)

In Abhängigkeit von dem Kontaminationstyp treten verschiedene Ausfallserscheinungen am Chip auf. Partikel behindern den kontrollierten Ablauf weiterer Prozessschritte oder behindern die Funktionsweise gewünschter Strukturen (z.B. Kurzschlüsse zwischen Leiterbahnen). In organischen Kontaminationen treten Dotierelemente wie Phosphor, Stickstoff und Schwefel auf.

3 Reinigungsverfahren in der Mikroelektronik

Diese werden bei Hochtemperaturprozessen eingetrieben und führen zu Dotierungen an nicht gewünschten Stellen. Ionische Kontaminationen besitzen eine hohe Beweglichkeit im Siliciumkristall und gelangen dadurch in die elektrisch aktiven Gebiete. Dadurch werden die Schalteigenschaften der Transistoren beeinflusst was bis zum Totalausfall des Transistors führen kann. Auch wird die Isolationswirkung des Gateoxids durch einen Ioneneintrag reduziert, was wiederum zu Transistorausfällen führen kann. Weiterhin können ionische Kontaminationen Fehlstellen und Versetzung im Kristallverbund hervorrufen. Für die Entfernung von Partikeln und organischen Kontaminationen haben sich Reinigungsbäder mit erwärmten Mischungen aus Ammoniak, Wasserstoffperoxid und Wasser bewährt (siehe Kapitel 3.3). Ionische Kontaminationen werden in erwärmten Mischungen aus Salzsäure, Wasserstoffperoxid und Wasser entfernt (siehe Kapitel 3.4). Bei der Herstellung von Halbleiterprodukten werden sehr hohe Ansprüche hinsichtlich des Partikelgehalts und der Konzentration von Fremdatomen gestellt. Chemikalien, welche in ihren Spezifikationen für die Halbleiterherstellung geeignet sind, werden mit dem Reinheitsgrad VLSI (Very Large Scale Integration) ausgezeichnet.

3.2 Partikelhaftung auf einem Wafer

Nähert sich ein sphärisches Partikel einem planen Substrat, dann treten wieder die gleichen physikalischen Kräfte auf, welche bereits für die Interaktion zwischen kolloidalen Teilchen in einer Dispersion beschrieben wurden. Mit leichten Modifikationen kann die Formel der elektrostatischen und van-der-Waals- Wechselwirkung zwischen sphärischen Teilchen an diese Situation angepasst werden.

Befindet sich ein Partikel mit Radius a und Oberflächenpotential $\psi_{0,P}$ im Abstand H (siehe Abbildung 3.1) von einem ebenen Substrat mit dem Oberflächenpotential $\psi_{0,S}$, dann ergibt sich die elektrostatische Wechselwirkung V_R zwischen beiden zu [15]:

$$V_R = \pi\epsilon\epsilon_0 \left[(\psi_{0,P}^2 + \psi_{0,S}^2) \cdot \ln \left(\frac{e^{2\kappa H} - 1}{e^{2\kappa H}} \right) + 2\psi_{0,P}\psi_{0,S} \cdot \ln \left(\frac{e^{\kappa H} + 1}{e^{\kappa H} - 1} \right) \right] \cdot a \text{ [J]} \quad (3.1)$$

Durch eine einfache Umformung erhält man Gleichung (3.2), welche einen Sonderfall von Gleichung 2.18 auf Seite 16 darstellt, wenn in dieser Gleichung einer der beiden Partikelradien

3 Reinigungsverfahren in der Mikroelektronik

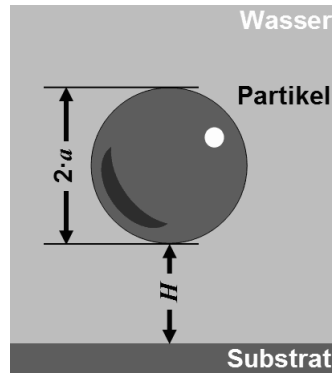


Abbildung 3.1: Wichtige geometrische Dimensionen bei der mathematischen Behandlung der Wechselwirkung zwischen einem sphärischen Teilchen und einem Substrat

gegen unendlich strebt.

$$V_R = \pi \varepsilon \varepsilon_0 a \left[2\psi_{0,P}\psi_{0,S} \cdot \ln \left(\frac{1 + e^{-\kappa H}}{1 - e^{-\kappa H}} \right) + (\psi_{0,P}^2 + \psi_{0,S}^2) \cdot \ln (1 - e^{-2\kappa H}) \right] \text{ [J]} \quad (3.2)$$

Für die van-der-Waals-Wechselwirkung V_A zwischen einem Partikel mit Radius a im Abstand H eines ebenen Substrats wird folgende Formel angegeben:

$$V_A = -\frac{A_{132}}{6} \left[\frac{2a \cdot (H + a)}{H \cdot (H + 2a)} + \ln \left(\frac{H}{H + 2a} \right) \right] \text{ [J]} \quad (3.3)$$

Die Gleichung 3.3 ist wiederum ein Sonderfall der Formel (2.19), wenn einer der beiden Partikelradien sehr groß wird. Eine weitere Vereinfachung ergibt sich, falls der Teilchenradius a sehr viel größer ist als der Abstand H zu den Oberflächen. Es gilt für diesen Fall dann:

$$V_A = -\frac{A_{132}}{6H} \cdot a \text{ [J]} \quad (3.4)$$

für $a \gg H$

Die Gesamtwechselwirkung V_T zwischen einem Si_3N_4 -Partikel und einem SiO_2 -Substrat wurde für den Fall einer schwach alkalischen SC-1- und einer stark sauren SC-2-Lösung berechnet. Für SC-1-Lösung bildet sich eine Potentialbarriere zwischen Partikel und Substrat, die eine Annäherung unterbindet (siehe Abbildung 3.2). In SC-2-Lösung können der Partikel und das Substrat in Kontakt treten, obwohl eine elektrostatische Abstoßung besteht.

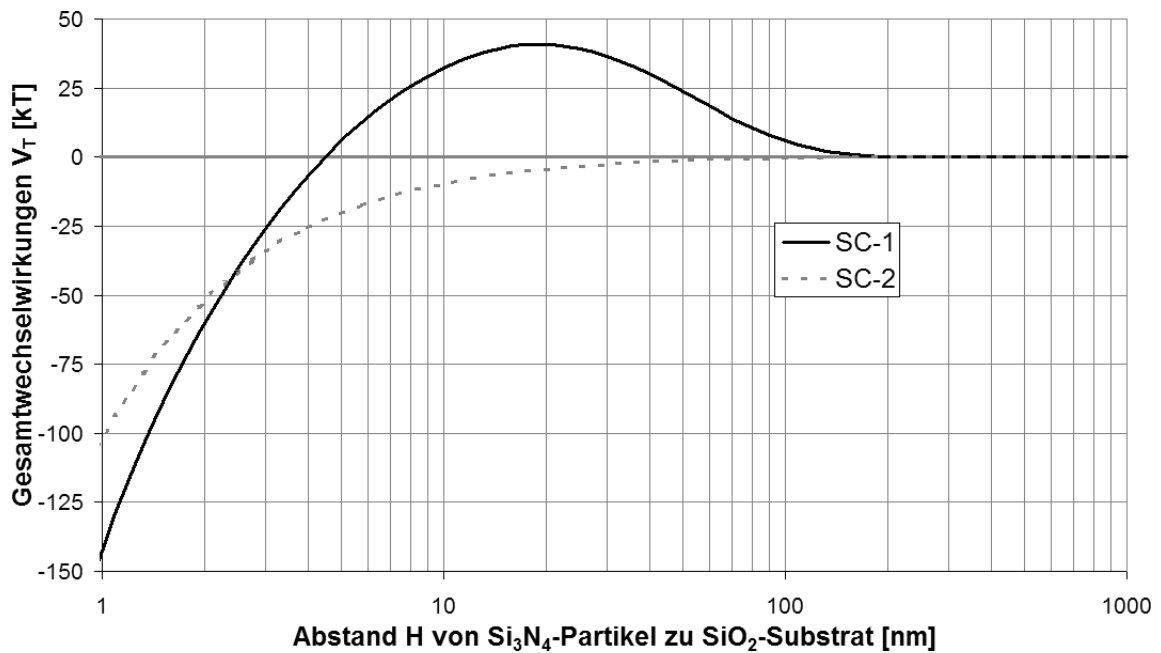


Abbildung 3.2: Gesamtwechselwirkung V_T zwischen einem Si_3N_4 -Partikel und einem SiO_2 -Substrat in Abhängigkeit vom Abstand H ; keine Partikelabscheidung in SC-1, Abscheidung in SC-2 ($a = 250 \text{ nm}$, $a_{11,P} = 16,5 \cdot 10^{-20} \text{ J}$, $a_{11,S} = 6,5 \cdot 10^{-20} \text{ J}$, $A_{33} = 3,9 \cdot 10^{-20} \text{ J}$, $\psi_{0,P-SC1} = -30 \text{ mV}$, $\psi_{0,S-SC1} = -10 \text{ mV}$, $\psi_{0,P-SC2} = +10 \text{ mV}$, $\psi_{0,S-SC2} = +20 \text{ mV}$, $I_{SC1} = 0,0001 \text{ mol/l}$, $I_{SC2} = 1 \text{ mol/l}$, $T = 295 \text{ K}$, mit den Gleichungen (2.16), (2.20) und (2.24))

3 *Reinigungsverfahren in der Mikroelektronik*

Neben den elektrostatischen und van-der-Waals-Kräften gibt es noch eine Reihe weiterer physikalischer Kräfte, die eine Partikelanhaftung auf einem Substrat unterstützen. Der Vollständigkeit halber sollen noch Kapillarkräfte, Gewichtskräfte, Kräfte zwischen hydrophoben Oberflächen und magnetische Kräfte genannt werden. Jedoch sind Gewichtskräfte für kleine Teilchen sehr gering und magnetische Kräfte treten bei den gängigen Materialkombinationen in der Halbleitertechnik nicht auf. Kapillarkräfte sind wichtig, wenn Trocknungsvorgänge betrachtet werden und sich eine Wasserschicht zwischen einem losen Partikel und dem Substrat ausbildet. Hydrophobe Kräfte brauchen an dieser Stelle nicht behandelt werden, da in den späteren Untersuchungen nur hydrophile Oberflächen (d.h. SiO_2 und Si_3N_4) betrachtet werden.

Bisher wurden nur die physikalischen Kräfte angesprochen. Stehen ein Partikel und das Substrat in direktem Kontakt, dann können sich unter Umständen sehr starke chemische Bindungen ausbilden. In diesem Fall dominieren die chemischen Bindungen über die physikalischen Kräfte. Chemisch gebundene Partikel sind ausgesprochen schwer zu entfernen und hierfür müssen ätzende Komponenten einer Reinigungslösung beigelegt werden.

3.3 Partikelentfernung durch alkalische Reinigungslösungen

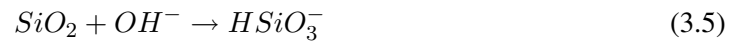
Bei der amerikanischen Firma RCA wurde in den sechziger Jahren eine Reinigungssequenz aus einer alkalischen und einer sauren Reinigung entwickelt. Die Reinigung ist schon viele Jahrzehnte erfolgreich im Einsatz und noch immer Stand der Technik [16]. Der alkalische Schritt besteht aus einer erwärmten Verdünnung ($60^\circ\text{-}80^\circ\text{C}$) von wässrigem Ammoniak und Wasserstoffperoxid (Standard Clean #1, kurz: SC-1). Die SC-1-Lösung enthält keine metallionischen Komponenten und Ammoniak kann als Gas mit hoher Reinheit hergestellt und aufgereinigt werden. Die SC-1-Reinigung ist besonders erfolgreich bei der Entfernung von Partikeln, oxidiert aber auch organische Verunreinigungen und komplexiert Metalle. Das klassische Erklärungsmodell für die Partikelentfernung durch SC-1 besteht aus zwei Komponenten:

1. Ätzen des Substrats
2. Elektrostatische Abstoßung zwischen Substrat und Partikel

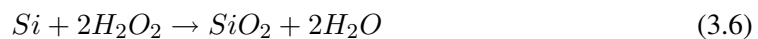
3 Reinigungsverfahren in der Mikroelektronik

Zunächst findet ein Aufbrechen von chemischen Bindungen durch einen langsamen, anisotropen Ätzangriff statt. Siliciumdioxid wird durch die Hydroxidionen der alkalischen SC-1-Lösung angegriffen und gleichzeitig wird das Siliciumsubstrat durch Wasserstoffperoxid aufoxidiert. Das Wasserstoffperoxid schützt damit das Substrat vor einem anisotropen Ätzangriff, der es unwiderrufflich zerstören würde [17]:

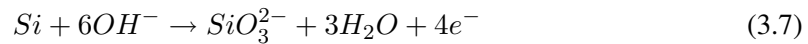
Langsamer, isotroper Ätzangriff von SiO_2 :



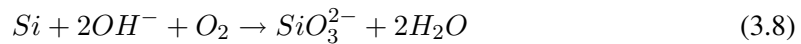
Oxidation von Silicium:



Schneller, anisotroper Ätzangriff bei Silicium:



oder



Die Ätzrate von SC-1 hängt stark vom pH-Wert und der Temperatur ab. Die SC-1 besitzt einen gepufferten pH-Wert, da Ammoniak eine schwache Base und Wasserstoffperoxid eine schwache Säure ist. Die Konzentration der H_3O^+ -Ionen kann mit folgender Formel durch das Auffinden der Nullstelle berechnet werden (Herleitung siehe Anhang 12-1):

$$\frac{K_W}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_{S,\text{H}_2\text{O}_2} \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]^0}{K_{S,\text{H}_2\text{O}_2} + [\text{H}_3\text{O}^+]} - \frac{K_{B,\text{NH}_3} \cdot [\text{NH}_3]^0}{K_{B,\text{NH}_3} + K_W / [\text{H}_3\text{O}^+]} - [\text{H}_3\text{O}^+] = 0 \quad (3.9)$$

Eine geeignete Näherungsformel für den pH-Wert ergibt sich aus der vorangegangenen Gleichung zu:

$$pH_{SC1} \approx \frac{1}{2} \left[pK_W - pK_{B,\text{NH}_3} + pK_{S,\text{H}_2\text{O}_2} + \lg \left(\frac{[\text{NH}_3]^0}{[\text{H}_2\text{O}_2]^0} \right) \right] \quad (3.10)$$

mit den Anfangskonzentration $[\text{H}_2\text{O}_2]^0$ und $[\text{NH}_3]^0 > 0,1 \text{ mol/l}$

In Tabelle 3.1 sind pH-Werte aufgeführt, die sich für in der Halbleiterindustrie übliche SC-1-Mischungen ergeben.

3 Reinigungsverfahren in der Mikroelektronik

Tabelle 3.1: resultierende pH-Werte von SC-1-Mischungen

pH-Wert	Volumenteile H ₂ O : H ₂ O ₂ (Gew. 31%) : NH ₃ (Gew. 28%)	
T [°C]	5 : 1 : 1 (1,5 m H ₂ O ₂ ; 2,1 m NH ₃)	50 : 2 : 1 (0,4 m H ₂ O ₂ ; 0,3 m NH ₃)
25	10,5	10,4
70	9,6	9,5

Wird ein Wafer im Anschluss eines SC-1-Schrittes mit Wasser gespült, verhindert der „NH₃ / H₂O₂-Puffer“ ein Absinken des pH-Werts und damit eine Abscheidung von gelöstem Siliciumoxid.

Der Abtrag von Siliciumdioxid beginnt bei pH-Werten größer 9 und steigt signifikant bei Werten über 10 [18]. Eine Temperaturverdopplung (in °C) resultiert in einer etwa doppelt so großen Löslichkeit von Siliciumdioxid in reinem Wasser (siehe Abbildung 3.3).

Damit eine gute Partikelentfernung von der Waferoberfläche erfolgt, müssen gemäß experimentellen Untersuchungen etwa 0,25 nm/min Siliciumoxid abgetragen werden [19].

Der zweite Effekt, welcher die Partikelentfernung unterstützt, ist die elektrostatische Abstoßung zwischen Partikel und Substrat bei hohen pH-Werten. Wie bereits besprochen, hängt die Ladung der Oberflächengruppen bei vielen Materialien stark vom pH-Wert ab. Viele Materialien sind bei pH-Werten größer 9-10 negativ geladen (siehe Abbildung 3.4 [20]), wodurch ein unterätzter Partikel vom Substrat abgedrängt wird.

Einen ähnlichen Kurvenverlauf kann man auch für die Abhängigkeit des Zetapotentials mit dem pH-Wert aufzeichnen (siehe Abbildung 3.5 [21]). Partikel aus verschiedenen Materialien zeigen in alkalischen Lösungen ein negatives Zetapotential, während in sauren Lösungen ein Trend zu positiven Potentialen zu beobachten ist.

Die bekannten Reinigungsmechanismen der SC-1-Lösung zur Partikelentfernung (Schmutzteilchen aus Si₃N₄, Substrat aus SiO₂) werden in Abbildung 3.6 auf der Seite 32 vorgestellt.

Eine Übersicht über Stärke und Reichweite der wichtigen Bindungskräfte zwischen Partikel und Substrat bietet als Zusammenfassung die Tabelle 3.2 auf Seite 33 [22].

3 Reinigungsverfahren in der Mikroelektronik

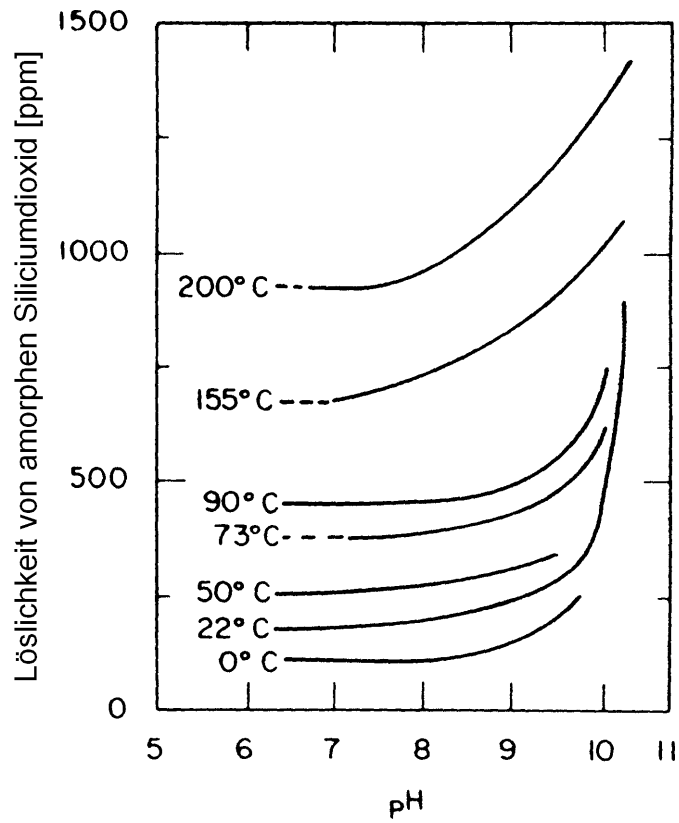


Abbildung 3.3: Löslichkeit von amorphem Siliciumdioxid bei verschiedenen Temperaturen und pH- Werten im wässrigen Medium [18]

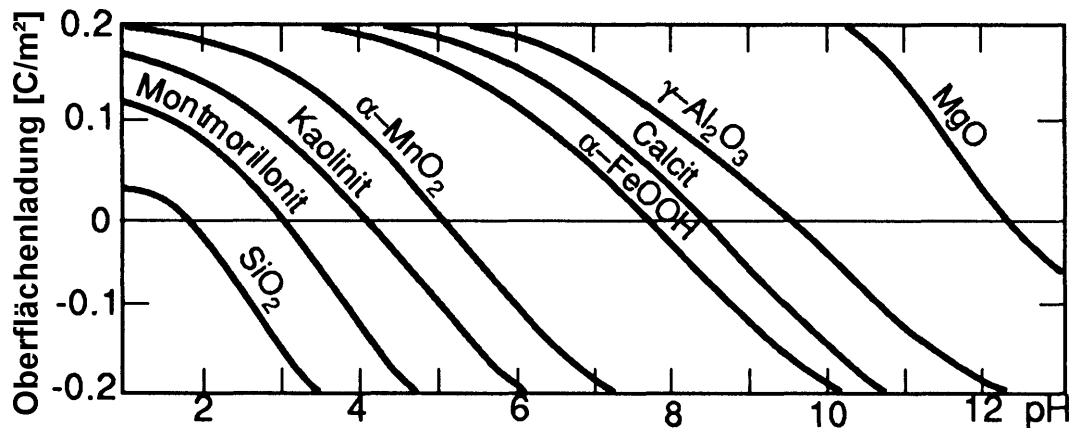


Abbildung 3.4: Oberflächenladung verschiedener Metalloxide in Abhängigkeit vom pH-Wert [20]

3 Reinigungsverfahren in der Mikroelektronik

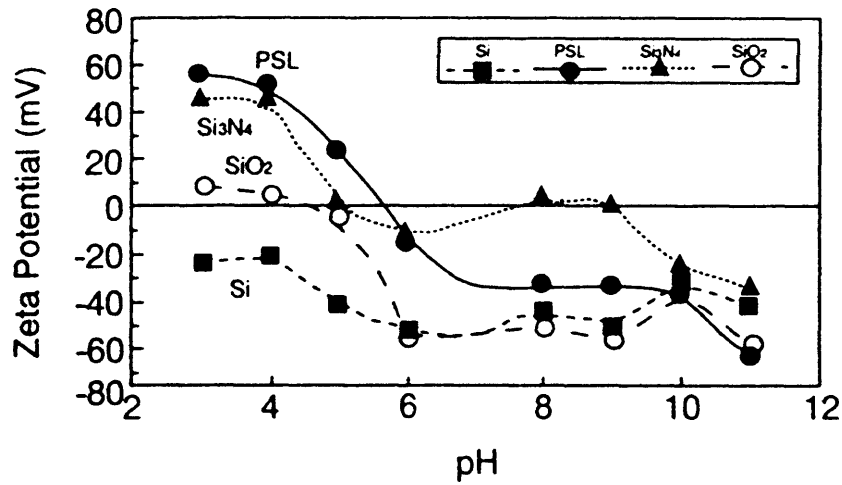


Abbildung 3.5: Zetapotential wichtiger Materialien aus der Halbleitertechnik aufgetragen gegen den pH-Wert [21]

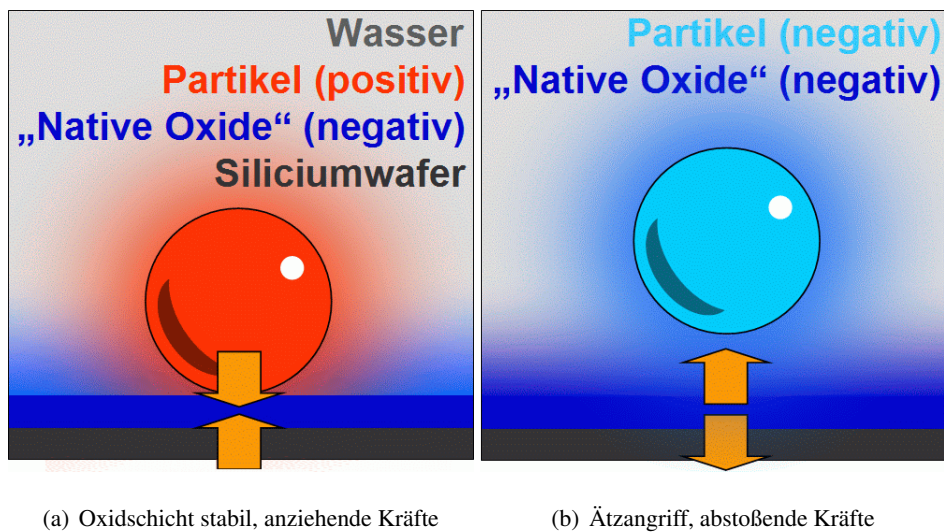


Abbildung 3.6: Konventionelles Erklärungsmodell der alkalischen Partikelreinigung durch Substratätzen und elektrostatische Abstoßung bei pH-Werten größer 10 (Teilbild b)

Tabelle 3.2: Reichweite und Stärke für die Partikelabscheidung und Partikelhaftung wichtiger Kräfte [22]

Art der Wechselwirkung	Größenordnung in [kJ/mol]	Reichweite in [nm]	Bedingung für das Auftreten der Kraft
Chemische Bindung	100 – 1000	0,1 – 0,2	direkter Kontakt der Atome
Van-der-Waals-Kräfte	10 – 100	0,4 – 100	immer vorhanden
Elektrostatische Kräfte	1 – 20	2 – 100	Oberflächenladungen
Hydrophobe Kräfte	10 – 100	0,4 – 75	hydrophobe Oberflächen

3.4 Metallentfernung durch saure Reinigungslösungen

Im Anschluss an die alkalische SC-1-Behandlung folgt ein Reinigungsbad mit der stark sauren SC-2-Lösung, einen auf 60-80°C erwärmtem Gemisch aus Salzsäure, Wasserstoffperoxid und Wasser. Auch diese Lösung enthält keine metallionischen Komponenten und HCl kann als Gas mit hoher Reinheit hergestellt und aufgereinigt werden (vgl. mit NH₃ bei SC-1). Mit dem sauren Reinigungsschritt verfolgt man die Absicht, metallische Kontaminationen vom Siliciumdioxid zu entfernen. In folgenden Diagrammen (siehe Abbildung 3.7 [23] und Abbildung 3.8 [24]) ist die Adsorption von Kationen an Siliciumdioxid in Abhängigkeit des pH-Werts aufgetragen:

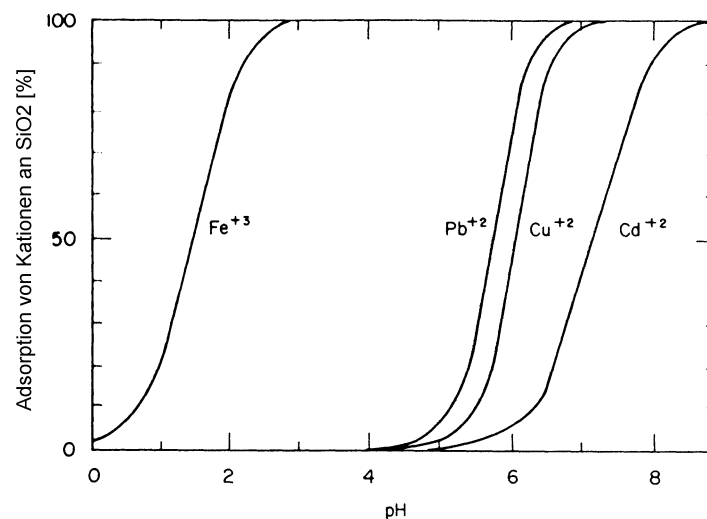


Abbildung 3.7: Adsorption von Fe³⁺-, Pb²⁺-, Cu²⁺- und Cd²⁺-Kationen an Siliciumoxid [23]

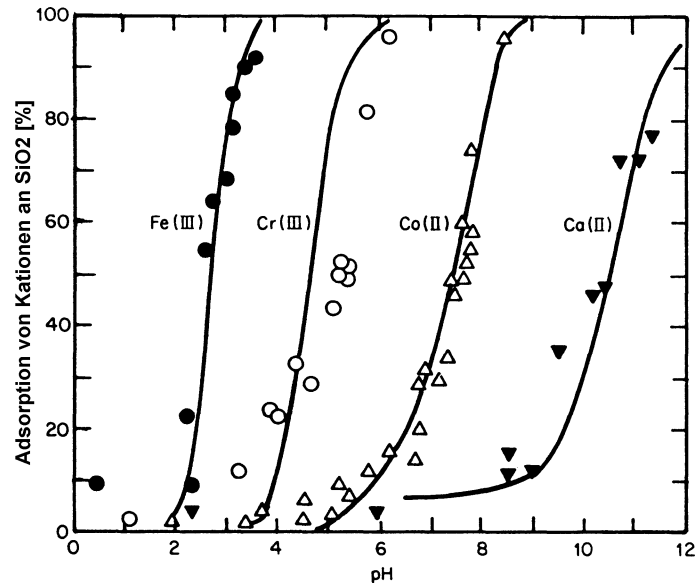


Abbildung 3.8: Adsorption von Fe^{3+} -, Cr^{3+} -, Co^{2+} - und Ca^{2+} -Kationen an Siliciumoxid [24]

Man sieht den Zusammenhang zwischen der Oberflächenladung einer SiO_2 - Oberfläche und der Präsenz von metallischen Verunreinigungen. Für pH-Werte größer 2 besitzt das Substrat eine negative Oberflächenladung und es findet eine Adsorption der Kationen statt. Sinkt der pH-Wert unter 2, dann ist die Oberfläche positiv geladen und adsorbierte Kationen werden abgestoßen.

Metallische Kationen bilden mit Chlorionen der Salzsäure in fast allen Fällen sehr gut lösliche Salze (siehe Tabelle 3.3 [25]). Deshalb bilden sich kaum Niederschläge von schwerlöslichen Salzen auf dem Wafer, sondern die Kationen verbleiben bei der SC-2-Reinigung in Lösung.

3.5 Siliciumnitridpartikel und Siliciumwafer in SC-1 und SC-2

In der Halbleiterindustrie finden verbreitet Siliciumnitrid-Monitorpartikel bei Reinigungstests aufgrund ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften ihre Anwendung (siehe Kapitel 4). Daher wurde diese Partikelart für die Mehrzahl der Versuche in dieser Arbeit herangezogen.

3 Reinigungsverfahren in der Mikroelektronik

Tabelle 3.3: Löslichkeitsverhalten verschiedener Salze in Wasser [25]

Anionen	Kationen		
	löslich [>1 cg/g]	gering löslich [0,1 - 1 cg/g]	unlöslich [< 0,1 cg/g]
NO_3^-	alle		
CH_3CO_2^-	alle		
ClO_3^-	alle		
F^-	einfach geladene Kationen	-	mehrfach geladene Kationen
Cl^-	alle, ausgenommen:	Pb^{2+}	$\text{Ag}^+, \text{Hg}_2^{2+}, \text{Tl}^+$
Br^-	alle, ausgenommen:	$\text{Pb}^{2+}, \text{Hg}^{2+}$	$\text{Ag}^+, \text{Hg}_2^{2+}, \text{Tl}^+$
I^-	alle, ausgenommen:	-	$\text{Ag}^+, \text{Hg}_2^{2+}, \text{Tl}^+, \text{Hg}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$
SO_4^{2-}	alle, ausgenommen:	$\text{Ca}^{2+}, \text{Ag}^+$	$\text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Hg}_2^{2+}, \text{Pb}^{2+}$
SO_3^{2-}	$\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+$	-	alle übrigen
PO_4^{3-}	$\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+$	-	alle übrigen
OH^-	$\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Ba}^{2+},$ Tl^+	$\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$	alle übrigen
S^{2-}	$\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+,$ $\text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$	-	alle übrigen ($\text{Al}_2\text{S}_3, \text{Cr}_2\text{S}_3,$ $\text{Fe}_2\text{S}_3, \text{zersetzen sich}$)

3.5.1 Abscheideverhalten von Si_3N_4 -Partikel auf einem SiO_2 -Substrat

Das Verhalten von Siliciumnitridpartikel in der Nähe eines Siliciumwafers unterscheidet sich stark zwischen SC-1 und SC-2. Für die Partikelabscheidung sind in erster Linie die Ionenstärken in Reinigungsmedien und die Oberflächenladungen bei Substrat und Partikel verantwortlich. Die Ionenstärke von SC-1 beträgt bei pH-Werten um 10 nur ein zehntel Promille der SC-2-Lösung mit einem pH-Wert von 0. Damit liegt die Dicke der diffusen Ionenhüllen um Partikel und Substrat im Fall von SC-1 bei 150 nm ($= 5/\kappa$), während die Ionenhüllen bei SC-2 auf 1,5 nm schrumpft (vgl. Abbildung 2.2 auf 9). Im reinen Wasser dehnen sich die Ionenhüllen noch weiter aus und erreichen Werte von einigen Mikrometern. In Abhängigkeit vom pH-Wert ändern sich noch die Oberflächenladungen bei Siliciumnitrid und Siliciumoxid. Es tritt bei niedrigen und hohen pH-Werten elektrostatische Abstoßung auf, während im mittleren pH-Bereich elektrostatische Anziehung zwischen Si_3N_4 -Partikel und SiO_2 -Substrat herrscht. Die angeführten Effekte überlagern sich qualitativ wie in Abbildung 3.9 auf Seite 37 angegeben.

- In SC-1 bildet sich eine starke elektrostatische Barriere aus, welche verhindert, dass sich der Partikel dem Substrat annähert. Somit besteht keine Möglichkeit, dass die stark anziehende van-der-Waals-Wechselwirkung einen Si_3N_4 -Partikel an das SiO_2 -Substrat bindet.
- In SC-2 wirken die attraktiven van-der-Waals-Kräfte, obwohl Si_3N_4 -Partikel und SiO_2 -Substrat das gleiche Vorzeichen hinsichtlich der Oberflächenladung besitzen. Eine elektrostatische Barriere ist nicht wirksam, da die Reichweite der diffusen Ionenhülle stark verringert ist.
- In neutralem Wasser ziehen sich Si_3N_4 -Partikel und SiO_2 -Substrat erst durch elektrostatische Kräfte an. Ist der Abstand zwischen Partikel und Substrat klein genug, dann wirken zusätzlich auch die anziehenden van-der-Waals-Kräfte.

3.5.2 Haftende Si_3N_4 -Partikel auf SiO_2 -Substrat

Bei der Reinigung eines Wafer von partikulären Kontaminationen dominieren die chemischen Bindungen und van-der-Waals-Kräfte über die elektrostatischen Kräfte (siehe Abbildung 3.10,

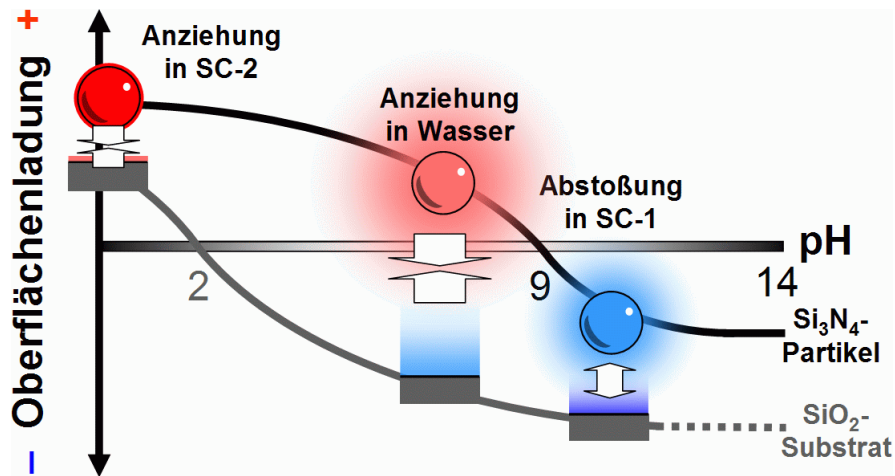


Abbildung 3.9: Einfluss der Oberflächenladung und Ausdehnung der diffusen Ionenhülle bei Si₃N₄-Partikeln bzw. SiO₂-Substrat für die Partikelanhaftung in wässrigen Lösungen bei verschiedenen pH-Werten

links). Durch einen Ätzprozess oder durch mechanische Kräfte (z.B. Ultraschall) kann der angetrocknete Partikel in einen Zustand überführt werden, in welchem die chemischen Bindungen aufgebrochen sind und er nur noch durch van-der-Waals- Wechselwirkungen am Wafer festgehalten wird (siehe Abbildung 3.10, Mitte). Teilchen in diesem Zustand können auch dann nicht vom Substrat entfernt werden, wenn sich Partikel und Wafer durch Änderungen im pH-Wert elektrostatisch abstoßen würden. Wird ein frei bewegliches Teilchen einer Dispersion durch elektrostatische Anziehungskräfte auf einem Wafer abgeschieden, beziehungsweise kommt der Partikel zufällig oder durch Sedimentation mit dem Substrat in Berührung (siehe Abbildung 3.10, rechts), wird der Partikel wieder durch attraktive van-der-Waals-Kräfte fixiert.

In der Halbleiterindustrie besteht das Bestreben Reinigungsprozesse ohne Ätzung des Substrats durchzuführen. Verzichtet man auf Ätzprozesse, dann ist die dominierende Größe bei zukünftigen Reinigungsmethoden die van-der-Waals-Wechselwirkung, wenn chemische Bindungen durch mechanische Kräfte aufgebrochen werden. Dieser wichtige Zustand eines hydratisierten Partikels, bei welchem keine chemischen Bindungen mehr vorhanden sind, der Partikel aber durch van-der- Waals-Kräfte am Wafer fixiert wird, wurde in dieser Arbeit in den Kapiteln 7 bis 9 ausführlich untersucht.

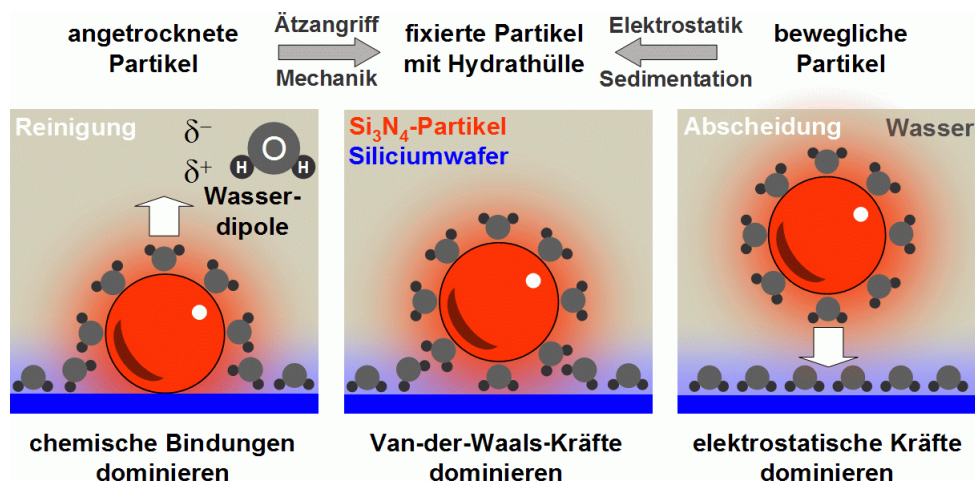


Abbildung 3.10: Dominierende Kräfte für verschiedene Abstände eines Partikels zu einem Substrat

3.6 Unterstützung chemischer Reinigungen durch Ultraschall

Um einen Partikel von einem Substrat leichter zu entfernen, können auch mechanische Kräfte zusätzlich zur Chemie eingebracht werden. Ein weit verbreitetes Verfahren in der Mikroelektronik ist die Kombination von SC-1 mit Ultraschall. In den folgenden Abschnitten wird für wichtige Effekte die Ultraschallreinigung qualitativ beschrieben. Für eine quantitative Beschreibung wird auf weiterführende Literatur verwiesen.

3.6.1 Akustische Kavitation

Schallwellen sind periodische Dichteschwankungen, die sich in einem Medium (d.h. Gas, Flüssigkeit oder Feststoff) mit einer stoffspezifischen Schallgeschwindigkeit ausbreiten. Die Amplitude des Schallwechseldrucks bestimmt die Schallintensität, die Anzahl der Verdünnungs- bzw. Kompressionszyklen des Mediums pro Sekunde wird Frequenz genannt [26]. Eine Flüssigkeit kann durch die Schalleinwirkung „aufreißen“, wenn im Verdünnungszyklus die mechanischen Kräfte durch das Druckgefälle größer sind als die Bindungskräfte zwischen den Flüssigkeitsmolekülen. Dieser Vorgang wird Kavitation genannt und tritt bevorzugt an Störstellen in der Flüssigkeit auf. Als Keime können dabei Partikel und Gasbläschen wirken. Der entstandene

3 Reinigungsverfahren in der Mikroelektronik

Hohlraum füllt sich mit Dampf und Gas aus der Flüssigkeit und die Blase kann innerhalb einiger akustischer Zyklen anwachsen. Erreicht die Kavitationsblase die Resonanzgröße für die jeweilige Erregerfrequenz, dann implodiert die Blase und sendet eine Schockwelle aus (siehe Abbildung 3.11).

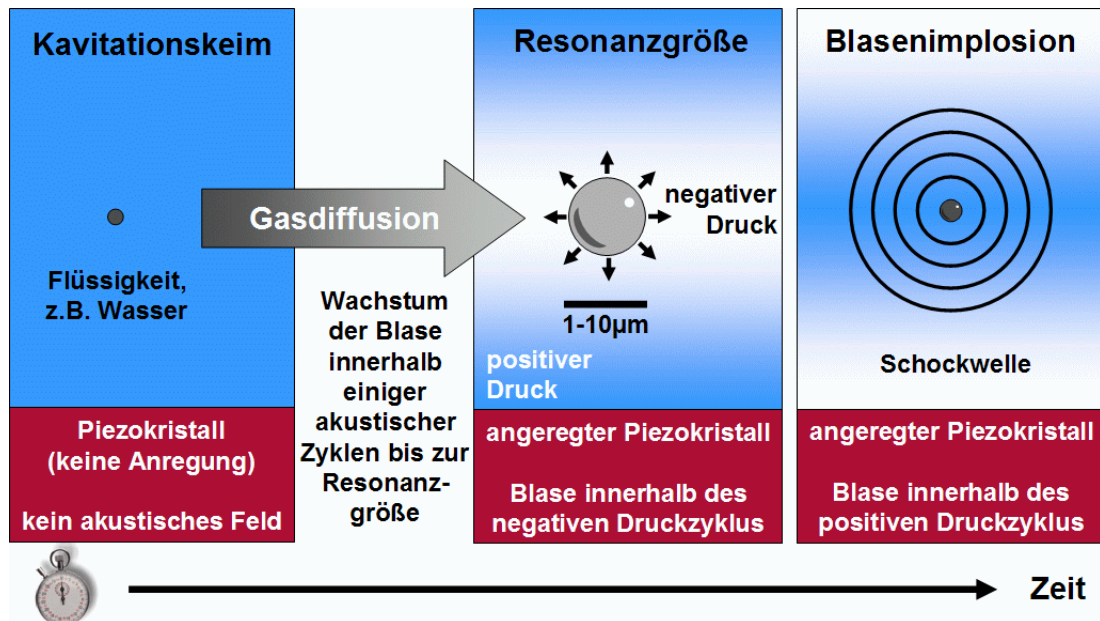


Abbildung 3.11: Lebenszyklus einer Kavitationsblase innerhalb eines Ultraschallfeldes

Die herzförmige Implosion einer Kavitationsblase in der Nähe eines Substrates wird in Abbildung 3.12 [27] gezeigt.



Abbildung 3.12: Implodierende akustische Kavitationsblase in der Nähe eines Substrates [27]

3 Reinigungsverfahren in der Mikroelektronik

Die mechanischen Kräfte durch akustische Kavitation können so stark sein, dass bei niedrigen Frequenzen (20 – 40 kHz) handelsübliche Aluminiumfolie perforiert wird. Ultraschall würde bei diesen relativ niedrigen Frequenzen zu einer Zerstörung der filigranen Strukturen auf dem Wafer führen. Solche Schäden wurden in der Abbildung 3.13 [28] dokumentiert. Bei diesen Aufnahmen kann man Verschiebungen und Abrisse bei Aluminiumstrukturen erkennen, welche von einem Hypozentrum auszugehen scheinen.

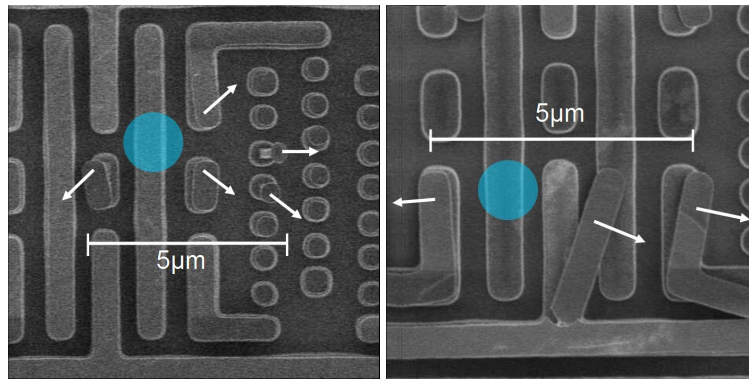


Abbildung 3.13: Radiale Verteilung der Strukturschäden verursacht durch implodierende Kavitationsblasen an Aluminiumleiterbahnen durch Ultraschalleinwirkung [28]

Die mechanische Kraft der Schockwelle ist proportional zum Volumen der Kavitationsblase. Deshalb wird in der Halbleitertechnik Ultraschall mit Frequenzen im Megahertz-Bereich eingesetzt, weil die Resonanzgröße der Blase, verglichen zum Kilohertz-Bereich, dramatisch abnimmt. Daneben bestimmt auch die Temperatur der Flüssigkeit die Stärke der Schockwelle. Wird die Temperatur erhöht, dann steigt auch der Gas- und Dampfgehalt innerhalb der Kavitationsblase. Dieses „Luftkissen“ dämpft während der Implosion den Kollaps und die mechanische Energie der Schockwelle geht stark zurück.

3.6.2 Sonolumineszenz und Sonochemie

Während eine Kavitationsblase implodiert wird das in ihr enthaltene Gas- und Dampfgemisch stark komprimiert und erhitzt, was zu einer Lichtemission führen kann. Die Umwandlung von Schallenergie in Licht wird als „Sonolumineszenz“ bezeichnet.

Die sehr hohen Temperaturen und Drücke, welche für die Sonolumineszenz verantwortlich

3 Reinigungsverfahren in der Mikroelektronik

sind, können auch chemische Reaktionen initiieren oder beschleunigen. In den letzten Jahrzehnten wurde eine Vielzahl von chemischen Reaktionen untersucht, die durch Ultraschall unterstützt werden. Dabei sind folgende Parameter für sonochemische Reaktionen von besonderer Bedeutung (siehe Tabelle 3.4 [29]):

Tabelle 3.4: Physikalische Parameter einer Flüssigkeit und des Ultraschallfeldes und deren Auswirkung auf sonochemische Reaktionen [29]

Parameter	physikalischer Einfluss	Auswirkung auf die Sonochemie
Frequenz	Periode des Blasenkollapses	Resonanzgröße der Blasen
Intensität	Größe des Reaktionsbereichs	Kavitationen pro Volumen
Temperatur des Mediums	Dampfdruck der Flüssigkeit	Blaseninhalt und Implisionsstärke unterstützen von Folgereaktionen
	thermische Aktivierung	
statischer Druck	Summe des angelegten Drucks	Intensität des Kollapses
	Löslichkeit der Gase	Inhalt der Kavitationsblase
gelöste Gase	polytropisches Verhältnis	Intensität des Kollapses
	thermische Leitfähigkeit	Intensität des Kollapses
	chemische Reaktivität	Art und Ausbeute der Reaktion
Eigenschaft der Flüssigkeit	Gasmenge in der Flüssigkeit	Inhalt der Kavitationsblase
	Dampfdruck der Flüssigkeit	Intensität des Kollapses
	Oberflächenspannung	bestimmt die Kavitationsschwelle
	Viskosität	bestimmt die Kavitationsschwelle
	chemische Reaktivität	Art und Ausbeute der Reaktion

SC-1 ist eine mit Gas gesättigte Lösung, da Wasserstoffperoxid in Anwesenheit der alkalischen Hydroxid-Ionen zu Sauerstoff und Wasser zerfällt. Neben dem freigesetzten Sauerstoff bildet der stark ausgasende Ammoniak die Hauptbestandteile der „Gasfüllung“ in den Kavitationsblasen. Einige wichtige Reaktionen von Wasser und gelösten Gasen in Verbindung mit Ultraschall werden an dieser Stelle aufgeführt [30]:

3 Reinigungsverfahren in der Mikroelektronik

- $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}\cdot + \text{H}\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2 (\uparrow)$ (Sonolyse von Wasser)
- $\text{HD} \rightarrow \text{H}_2, \text{D}_2$
- $\text{N}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_3$
- $\text{H}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{HCHO}$
- $^{14}\text{N}_2 + ^{15}\text{N}_2 \rightarrow ^{14,15}\text{N}_2$
- $\text{N}_2 \rightarrow \text{HNO}_2, \text{HNO}_3, \text{NH}_2\text{OH}, \text{NH}_3$
- $^{18}\text{O}_2 + ^{16}\text{OH}_2 \rightarrow ^{16,18}\text{O}_2, ^{16}\text{O}_2$
- $\text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2$
- $\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2, \text{O}_2$

Im folgenden Bild 3.14 [31] wurde die Sonolumineszenz von SC-1 mit der Entfernung von Si_3N_4 -Partikeln auf einem Siliciumwafer korreliert.

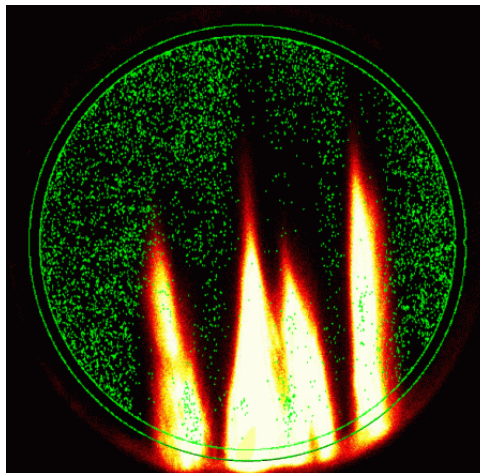


Abbildung 3.14: Korrelation von Sonolumineszenz (gelb-rote Bereiche) und die Entfernung von Si_3N_4 -Partikel (grün, >100 nm) von einem 200 mm-Wafer [31]

4 Elektrophoretische Messungen an Siliciumnitrid

Das Interesse an den elektrophoretischen Eigenschaften von Siliciumnitrid liegt darin begründet, dass Partikel aus diesem Material breite Anwendung bei Reinigungsversuchen in der Halbleiterindustrie finden. Siliciumnitrid eignet sich dafür besonders, da es eine sehr hohe chemische und physikalische Beständigkeit besitzt und bei dessen Synthese nur Nichtmetalle als Edukte verwendet werden. Siliciumnitrid zeigt zudem die Eigenschaft, dass es sich als Bestandteil einer Dispersion in Wasser sehr gut auf Substraten wie Siliciumoxid abscheidet und nur schwer zu entfernen ist. Seine Oberfläche kann aber durch Hydrolysevorgänge in Wasser in Siliciumoxid umgewandelt werden, das auf Siliciumwafern kaum haftet. Ursprünglich sollte im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden, ob die Reinigungswirkung von Ultraschall teilweise auf sonochemischen Reaktionen beruht. Mit einem Messgerät für Zetapotentiale besteht die Möglichkeit qualitative Veränderungen an der Teilchenoberfläche zu bestimmen, wenn durch chemische Reaktionen die Oberflächengruppen verändert werden. Leider konnten die beobachteten Effekte nicht eindeutig erklärt werden, aber es zeigte sich überraschend eine Abhängigkeit des Vorzeichens des Zetapotentials und der Siliciumnitridkonzentration. Der Vorzeichenwechsel fand in verschiedenen Wässern mit verschiedenen Reinheitsgraden bei unterschiedlichen Feststoffkonzentrationen statt. Daher konnte man schließen, dass eine Verunreinigung für diesen Effekt verantwortlich ist. Dies könnte auch die große Bandbreite für Angaben für den isoelektrischen Punkt - d.h. dem Nulldurchgang - von Siliciumnitrid erklären (pH-Wert von 3 bis 9). Ist diese Verunreinigung verträglich mit Halbleiterprozessen, dann kann man während eines Reinigungsschritts mit einer gezielten Zugabe der Kontamination das Abscheideverhalten von Siliciumnitrid beeinflussen.

4.1 Chemisch-physikalische Eigenschaften von Siliciumnitrid

Siliciumnitrid ist eine Nichtmetallverbindung mit einer hohen Temperaturbeständigkeit (1600 °C) und wird nur von Flusssäure und alkalischen Lösungen angegriffen [32]. Es besitzt eine hohe Wärmeleitfähigkeit und einen kleinen thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Es kann mit einer hohen Reinheit gewonnen werden und ist als feinkörniges Sinterpulver mit Teilchendurchmessern kleiner als einem Mikrometer erhältlich. Seine mechanische Festigkeit und Härte machen es widerstandsfähig gegenüber mechanischen Kräften.

Für die Untersuchungen wurde eine Probe von Siliciumnitrid (Los # A66906) von UBE verwendet. Das Produkt SN-E10 zeichnet sich durch seine Reinheit und Feinheit des Pulvers aus. Daher wird dieses Siliciumnitrid in vielen Studien herangezogen. Die chemischen Verunreinigungen in SN-E10 sind, laut Hersteller, wie folgt [33]:

- Sauerstoff < 1,0 - 1,4 %
- Kohlenstoff < 0,2 %
- Chlor < 100 ppm
- Eisen < 100 ppm
- Aluminium in Spuren
- Calcium in Spuren

Die Verteilung der Teilchengröße wurde vom Hersteller UBE durch Zentrifugensedimentation bestimmt. Siliciumnitrid SN-E10 besitzt einen d_{50} -Wert von 500 nm, d.h. die Hälfte des Feststoffanteils besitzt eine Teilchengröße kleiner 500 nm. Von den Siliciumnitridprodukten von UBE hat SN-E10 den kleinsten d_{50} -Wert (siehe Abbildung 4.1 [33]). Dieser Wert sollte möglichst klein sein, da die mikroelektronischen Strukturen in der Halbleitertechnik schon die 100 nm Grenze unterschritten haben. Partikel mit einem Durchmesser größer der halben Strukturbreite werden als „Killer-Partikel“ angesehen. Daher werden Monitorpartikel mit der halben Strukturbreite benötigt.

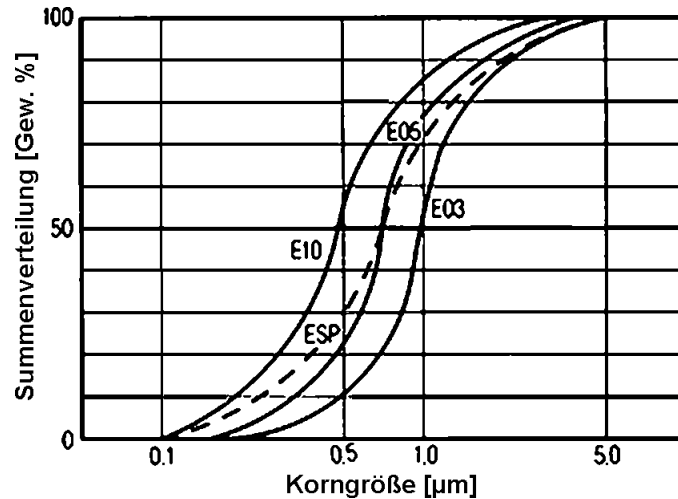


Abbildung 4.1: Teilchengrößenverteilung verschiedener UBE Siliciumnitridprodukte ermittelt durch Scheibenzentrifugation. UBE SN-E-10 mit dem kleinsten d_{50} -Wert von $0,5 \mu\text{m}$ wurde in dieser Doktorarbeit verwendet. [33]

In Abbildung 4.2 ist der Produktionsablauf für die Herstellung von Siliciumnitrid bei UBE dargestellt.

Die Kristallstruktur von α -Siliciumnitrid (UBE SN-E10) wurde von et al. mit HRTEM untersucht [34]. Bei einer Auflösung im subångström-Bereich zeigten sich minimale Abstände von $2,75 \text{ \AA}$ zwischen den Siliciumatomen (rot) und $0,8 \text{ \AA}$ zwischen Stickstoff (grün) und Silicium (siehe Abbildung 4.3).

In der folgenden Serie von SEM-Aufnahmen sieht man Proben von Siliciumnitrid UBE SN-E10, welches für die elektrophoretischen Experimente verwendet wurde. Man kann im zweiten Teilbild der Abbildung 4.4 Agglomerate von Siliciumnitrid erkennen, und bei höheren Auflösungen werden einzelne Partikel erkennbar (drittes Bild der Serie). Die Teilchengröße einzelner Partikel liegt unter 500 nm und stimmt mit den Angaben der Hersteller überein.

Dass das Siliciumnitrid SN-E10 in kristalliner Form vorliegt, kann mit ein Pulverdiffraktogramm gezeigt werden. Das Röntgendiffraktogramm wurde in Kiel an einem „Stadi-P“ der Firma STOE aufgenommen (siehe Abbildung 4.5). Alle gemessenen Reflexe können den theoretisch erwarteten Reflexen hinsichtlich Lage und Intensität zugeordnet werden. Zusätzliche Reflexe, welche dem Siliciumnitrid nicht zugeordnet werden können, sind im Diffraktogramm nicht

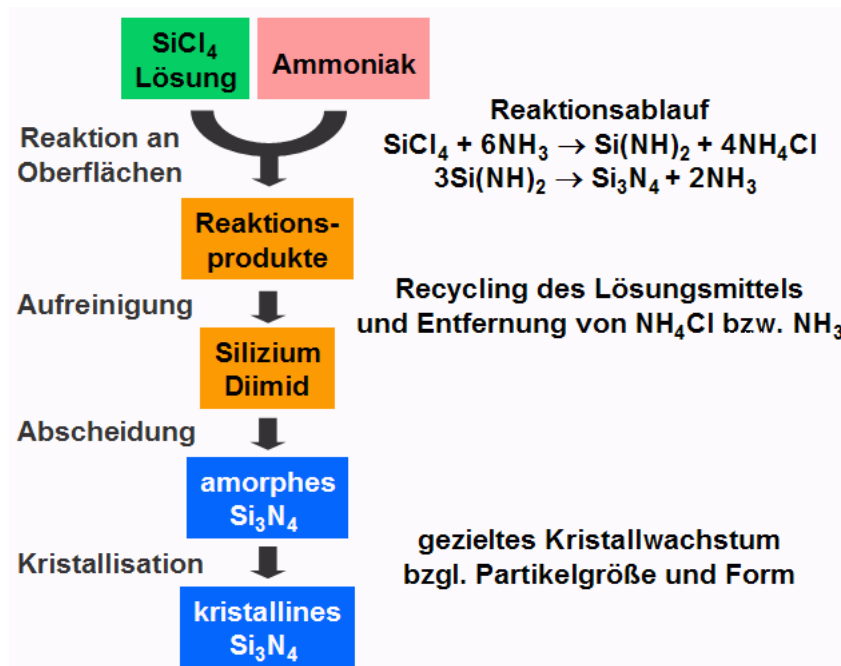


Abbildung 4.2: Patentierter UBE-Herstellungsprozess für kristallines Siliciumnitrid [33]

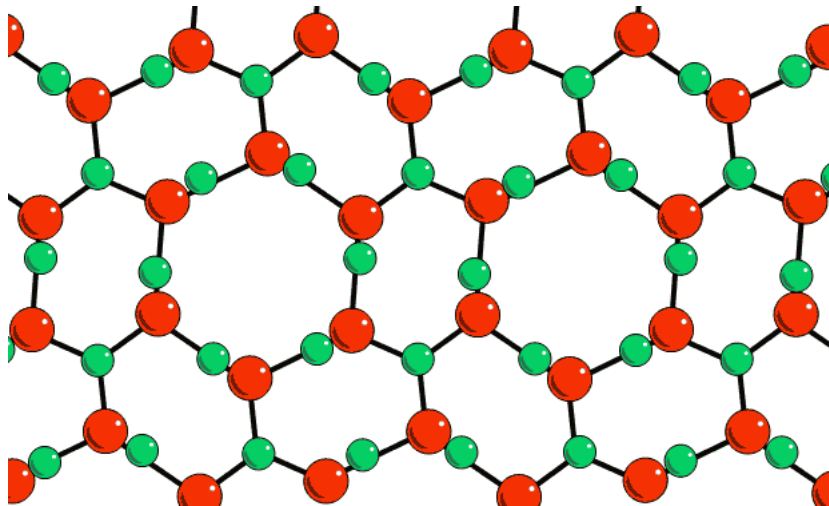


Abbildung 4.3: Kristallstruktur von Siliciumnitrid ermittelt aus HRTEM-Aufnahmen. Siliciumatome sind rot gezeichnet, Stickstoffatome sind grün gefärbt [34].

4 Elektrophoretische Messungen an Siliciumnitrid

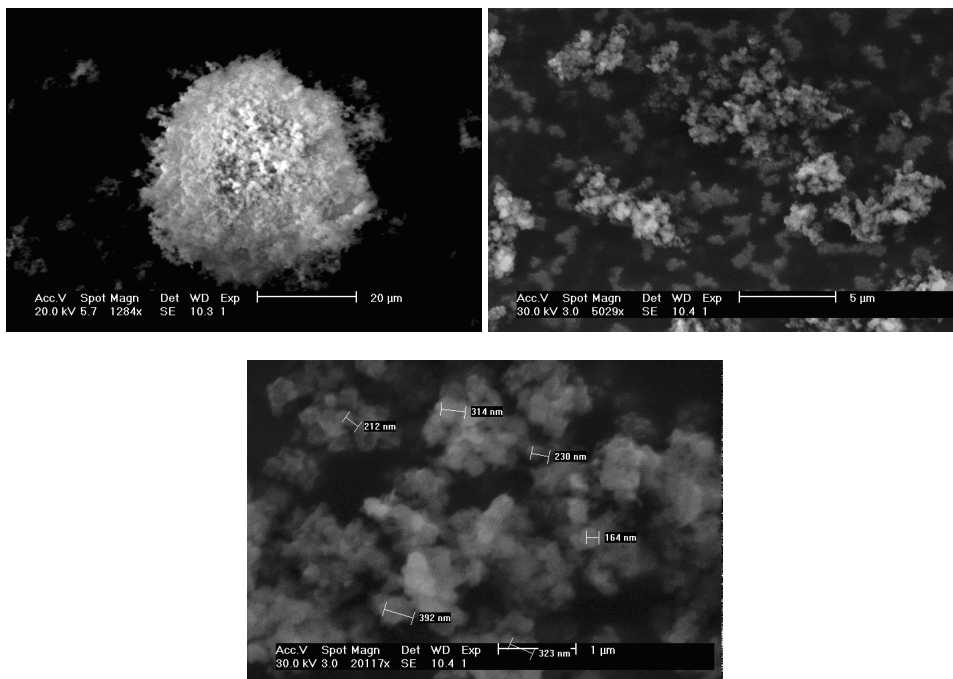


Abbildung 4.4: SEM-Aufnahmen mit unterschiedlichen Auflösungen einer Probe Siliciumnitrid von UBE SN-E10

ersichtlich.

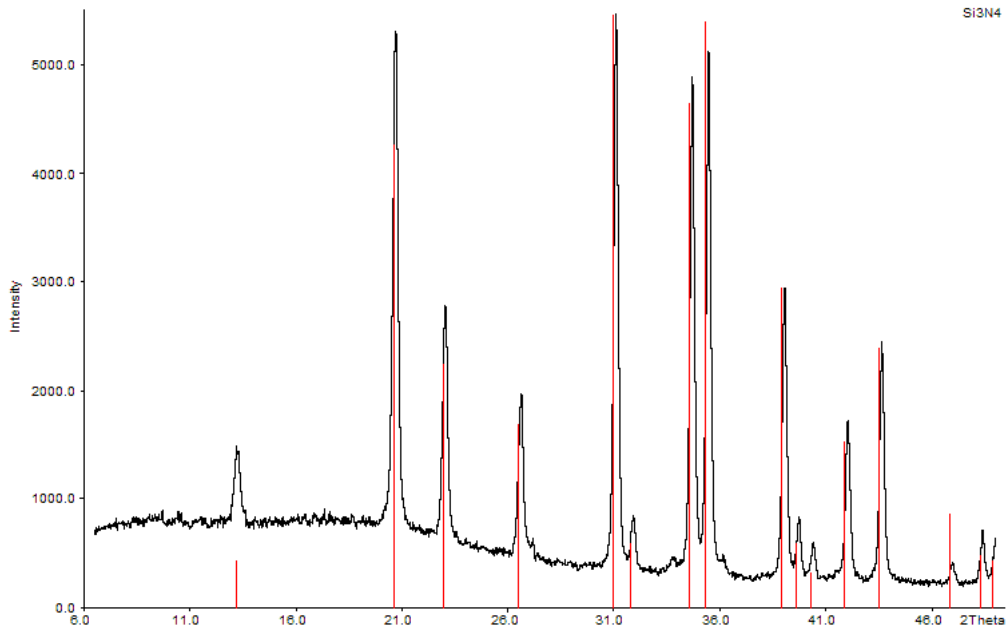


Abbildung 4.5: Pulverdiffraktogramm einer Probe UBE SN-E10, rot eingezeichnet sind die berechneten Positionen und Intensitäten der Reflexe

Das EDX-Spektrum von Siliciumnitrid UBE SN-E10 offenbart neben den drei Elementen Silicium, Stickstoff und Sauerstoff keine weiteren Elemente (siehe Abbildung 4.6). Die Probe ist gemäß den Herstellerangaben sehr rein.

Vergleicht man die FT-IR Spektren (siehe Abbildung 4.7) für Siliciumoxid und Siliciumnitrid, dann erkennt man Übereinstimmungen für Wellenzahlen größer 1500 cm^{-1} . Die Hauptabsorption für Siliciumoxid liegt bei 1085 cm^{-1} (Si-O-Schwingungen), bei Siliciumnitrid liegt es bei 985 cm^{-1} (Si-N-Schwingungen).

4.2 Ausbildung der Oberflächenladung bei Siliciumnitrid

Wird Siliciumnitrid in Wasser eingetaucht bilden sich saure Silanol- und basische Silazangruppen. Das Verhältnis beider Gruppen bestimmt die Oberflächenladung in Abhängigkeit des pH-Wertes. Dominieren die sauren Silanolgruppen, dann erscheint die Oberfläche in ihren Eigenschaften wie Siliciumoxid, welches für pH-Werte kleiner zwei positiv und für höhere pH-Werte

4 Elektrophoretische Messungen an Siliciumnitrid

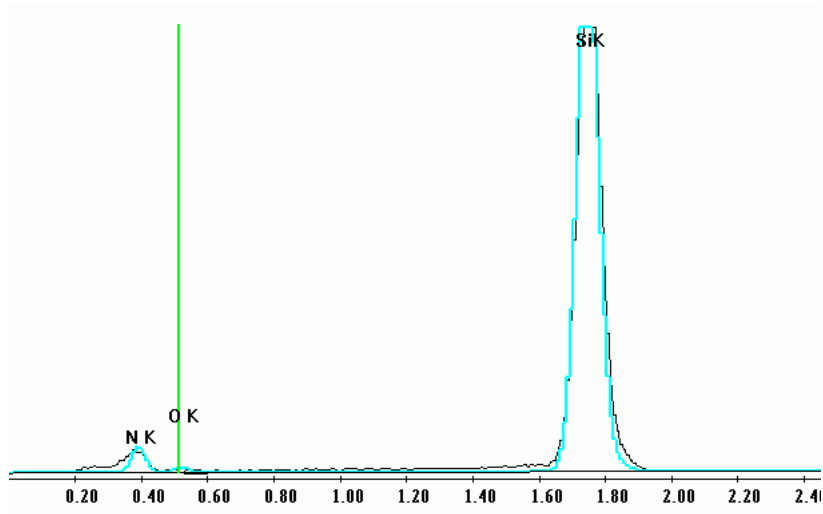


Abbildung 4.6: EDX-Spektrum einer Probe UBE SN-E10

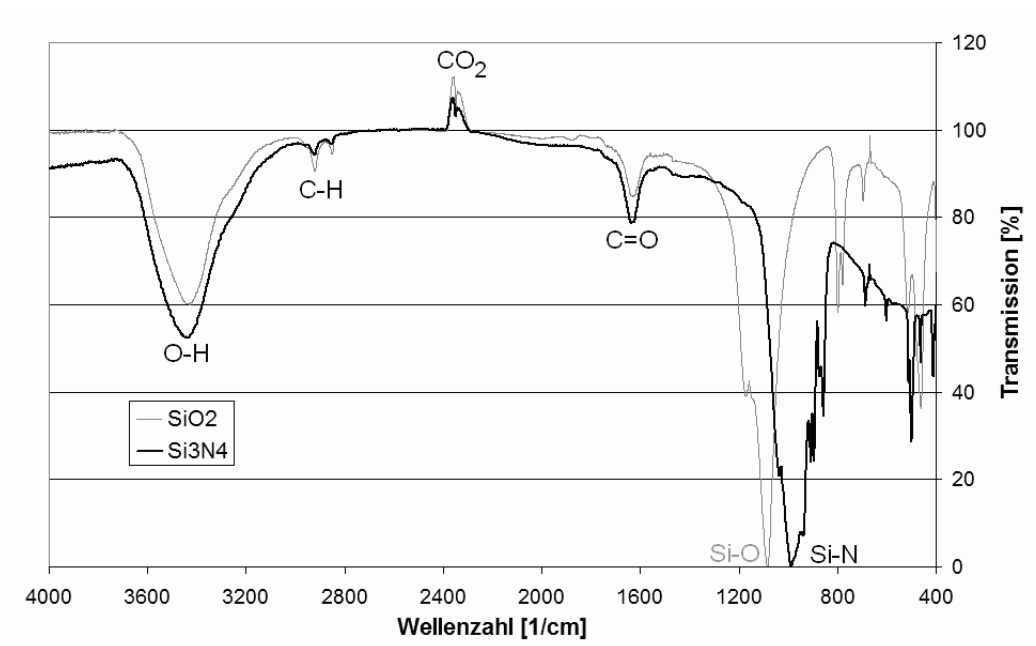
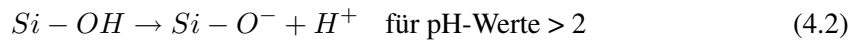
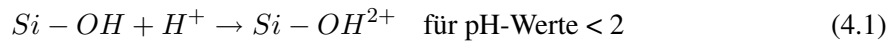


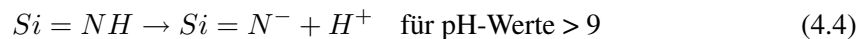
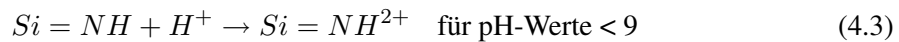
Abbildung 4.7: FT-IR-Spektren einer Probe UBE SN-E10 (schwarze Linie) im Vergleich zu einer Probe Siliciumdioxid (graue Linie)

4 Elektrophoretische Messungen an Siliciumnitrid

negativ geladen ist [4]:



Liegen nur wenige Silanolgruppen vor und überwiegen die basischen Silazangruppen, verschiebt sich der pH-Wert zur Ladungsumkehr zu alkalischen Werten um 9. Die Silazangruppen protonieren bzw. deprotonieren durch folgende Reaktionen:



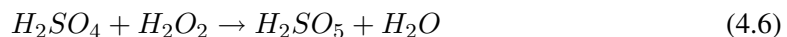
Siliciumnitrid kann sich durch Hydrolyse bei Raumtemperatur zu Siliciumoxid durch folgende Reaktion umwandeln [35]:



Die Abbildung 4.8 zeigt schematisch die Hydrolyse einer Si_3N_4 -Oberfläche. Durch Abspaltung des Stickstoffs in Form von Ammoniak und die Aufnahme von Sauerstoff aus dem Wasser wird das Siliciumnitrid in Siliciumoxid umgewandelt. Eine Veränderung der Oberflächeneigenschaften von Siliciumnitrid und damit eine Verschiebung des isoelektrischen Punktes konnte jedoch im Rahmen dieser Arbeit an der selbst hergestellten Dispersion nicht beobachtet werden.

4.3 Herstellung der kolloidalen Si_3N_4 -Stammlösung

Um das Siliciumnitridpulver SN-E10 in eine Dispersion in Wasser zu überführen, wurden zunächst zwei Reinigungsschritte angewendet. Für die Entfernung von möglichen organischen und metallischen Verunreinigungen wurde eine Mischung von Wasserstoffperoxid (31 Gew. %), Schwefelsäure (98 Gew. %), beides in VLSI-Reinheit je 250 ml, und 50 Gramm Siliciumnitrid hergestellt. Unter einer erheblichen Wärmeentwicklung bildet sich teilweise die sehr aggressive „Caro’sche Säure“ mit einem großem Oxidationspotential [17].



4 Elektrophoretische Messungen an Siliciumnitrid

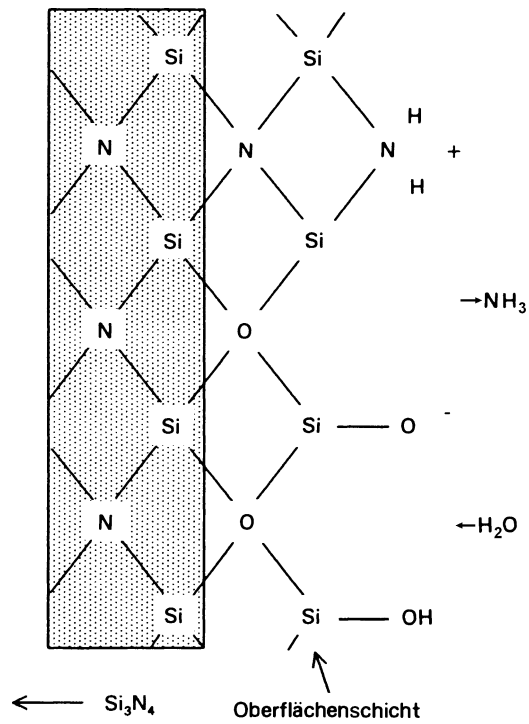
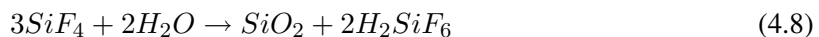
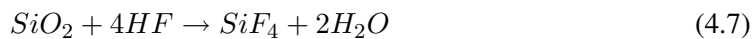


Abbildung 4.8: Hydrolyse der Silazangruppen zu Silanolgruppen an einer Oberfläche aus Siliciumnitrid [35]

4 Elektrophoretische Messungen an Siliciumnitrid

Das Gemisch wurde dann nach acht Stunden langsam mit 1 Liter Wasser (halbleitertauglich) verdünnt. Nach einem mehrstündigen Sedimentationsprozess wurden 1,3 Liter des schwach trüben Überstands dekantiert. Die aufoxidierte Partikeloberfläche wurde durch Zugabe mit 200 ml Flusssäure (49 Gew. %) vom Siliciumoxid befreit:



Nach mehreren Stunden wurde 1 Liter Wasser dazugegeben und ein weiterer Sedimentationschritt folgte im Anschluss. Vom Überstand wurden 1,2 Liter abgegossen und durch frisches Wasser (VLSI) ersetzt. Die Abfolge von Sedimentation, Dekantieren und Verdünnen der Flusssäure mit Wasser wurde fünfmal wiederholt. Die damit erreichte Konzentration der Flusssäure ist relativ unbedenklich hinsichtlich ihrer toxischen Wirkung.

Diese Dispersion mit einem hohen Feststoffanteil wurde als Stammlösung für Versuche der folgenden Jahre verwendet.

4.4 Feststoffstabilisierte Gasblasen

Versuch zu Gasbläschen mit Siliciumnitridhülle: Schüttelt man die Si_3N_4 -Stammlösung, dann schwimmen an deren Oberfläche Gasblasen mit einem Überzug aus kolloidalen Teilchen. In Abbildung 4.9 und 4.10 sieht man photographische Aufnahmen eines Cluster aus neun Blasen.

Ergebnis: Diese Blasen sind durch den Feststoff stabilisiert und zeichnen sich durch eine bemerkenswerte zeitliche und mechanische Stabilität aus. In Abbildung 4.9 erkennt man deutlich deutlichen Schattenwurf des Blasenclusters auf Millimeterpapier. Der Cluster selbst hat eine Ausdehnung von etwas mehr als einem Millimeter.

Abbildung 4.10 zeigt eine Nahaufnahme des Clusters neun Minuten früher. Vergleicht man Größe und Lage der einzelnen Blasen im Cluster, so fällt auf, dass diese sich relativ zueinander nicht verändert haben. Auch sind in der Nahaufnahme gut die Lichtreflexe auf der Blasenoberfläche zu sehen.

4 Elektrophoretische Messungen an Siliciumnitrid

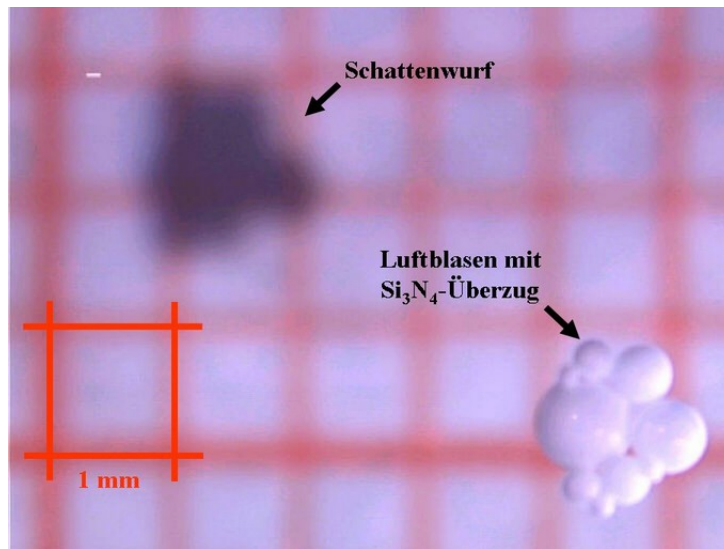


Abbildung 4.9: Ansammlung von Luftblasen mit einem Überzug aus kolloidalem Siliciumnitrid schwimmt an der Wasseroberfläche vor einem Millimeterpapier



Abbildung 4.10: Nahaufnahme der feststoffstabilisierten Luftblasen, Ausdehnung des Blasenhaufens beträgt etwa 1,3 mm

4 Elektrophoretische Messungen an Siliciumnitrid

Diese Blasen sind so stabil, dass sie sich an einer Pinzettenspitze anheften und man die Blase aus der Stammlösung entnehmen und in einen anderen Wasservorrat einsetzen kann. Lässt man eine Blase an der Pinzette trocknen, sieht man wie sich die Blase von außen nach innen einebnet (siehe Abbildung 4.11). Bringt man eine Blase durch äußere Einwirkung zum Platzen, ergießt sich eine Partikelwolke ins umgebende Medium.

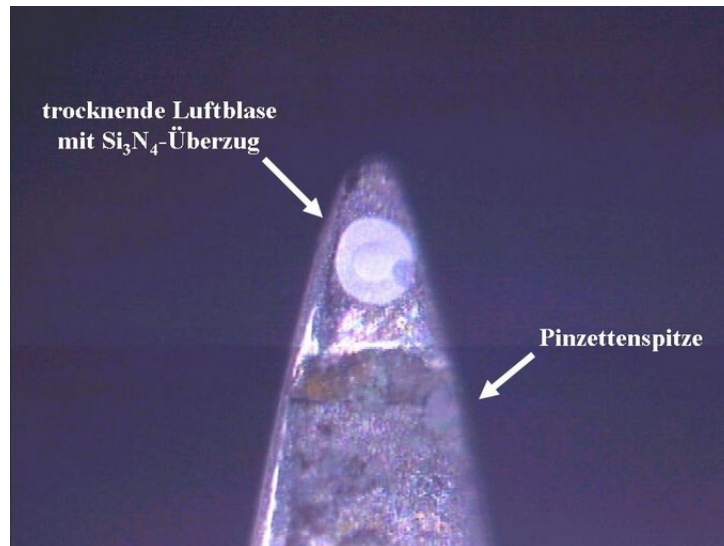


Abbildung 4.11: Trocknende Luftblase mit Siliciumnitridfilm auf Pinzettenspitze

Diskussion: In der Literatur werden Öl/Wasser-Emulsionen mit einem Überzug aus kolloidalen Teilchen als „Pickering Emulsionen“ bezeichnet [36]. Damit sich eine Pickering Emulsion ausbilden kann, muss der Feststoff sehr feinteilig sein und sich möglichst dicht um das Tröpfchen anlagern können (siehe Abbildung 4.12).

Außerdem sollte der Feststoff von beiden Flüssigkeitsphasen (Wasser/Öl) möglichst gleich gut benetzt werden, sonst wird der Feststoff in eine der beiden Phasen gezogen und verlässt somit die Grenzschicht (siehe Abbildung 4.13 [36]).

Diese wichtigen Bedingungen für eine Pickering Emulsion können auf feststoffstabilisierte Gasblasen übertragen werden. Besonders interessant wird diese Beobachtung, wenn man sich vor Augen hält, dass Ultraschall zu einer Entgasung von Flüssigkeiten führt. Damit könnte ein weiterer Aspekt der Entfernung von Si₃N₄-Partikel vom Siliciumwafer durch Ultraschall die Bindung der abgelösten Schmutzteilchen an Gasblasen und deren Abtransport sein. Dieses Prin-

4 Elektrophoretische Messungen an Siliciumnitrid

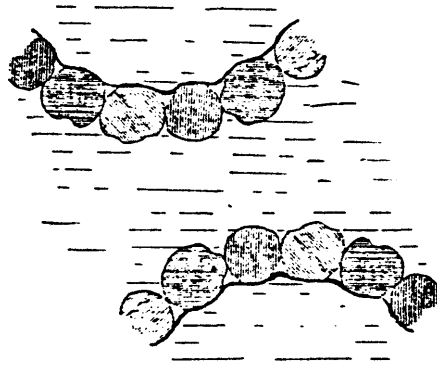


Abbildung 4.12: Stabilisierung einer Emulsionen durch feinverteilte Feststoffe [36]

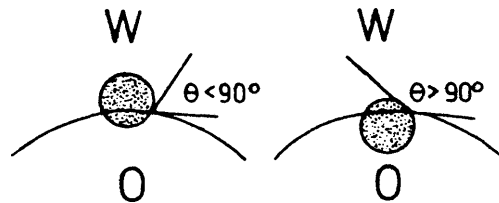


Abbildung 4.13: Feststoffteilchen an der Grenzfläche von Öl (Oil) und Wasser (Water) bei Kontaktwinkel $\Theta < 90^\circ$ und $\Theta > 90^\circ$ [36]

zip wird auch industriell beim Flotationsverfahren zur Trennung von Metallteilchen vom „tauben Gestein“ aus gemahlener Erzen verwendet [37].

4.5 Bestimmung von Partikelgröße und Zetapotential am BIC Zetaplus®

Das wachsende Interesse der Industrie an schnellen und sicheren Messmethoden für die Teilchengrößenverteilung und des Zetapotentials einer Dispersion, hat zur Entwicklung von Messgeräten wie dem Zetaplus® von BIC geführt (siehe Abbildung 4.14). Dieses Gerät ist durch berührungslose, laseroptische Verfahren in der Lage Teilchendurchmesser von 2 bis 3000 nm und deren Zetapotential zu bestimmen. Das Zetaplus verwendet für die Messung Einwegküvetten für Volumen von 1,5 – 2,0 ml Flüssigkeit, womit Querkontaminationen verringert werden können. Die Temperatur der Probenflüssigkeit wird aktiv durch das Zetaplus® konstant gehalten.



Abbildung 4.14: Foto eines betriebsbereiten BIC Zetaplus® zur Bestimmung von Teilchengrößen und Zetapotentialen in Dispersionen

4.5.1 Messtechnische Umsetzung der Teilchengrößenbestimmung

Die Teilchengröße wird über die Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) bestimmt [38]. Bei diesem Verfahren wird der Diffusionskoeffizient D der Teilchen und damit deren hydrodynamischer Durchmesser d durch statistische Intensitätsänderungen des Streulichts bestimmt.

Der Zusammenhang zwischen Diffusionskoeffizient D und Durchmesser d in einer Flüssigkeit mit der Viskosität η und der Temperatur T wird durch die Stokes-Einstein-Gleichung beschrieben:

$$d = \frac{kT}{3\pi\eta D} \quad (4.9)$$

Beleuchtet man eine Dispersion großer Teilchen (siehe Abbildung 4.15) und eine zweite Dispersion mit kleinen Teilchen (siehe Abbildung 4.16), dann fällt zunächst auf, dass die Streulichtintensität zwischen beiden Dispersionen sehr unterschiedlich ist. Dies kommt daher, dass die Streulichtintensität proportional zum Teilchendurchmesser zur sechsten Potenz ist.

Nun wird die Beleuchtung bei der Dispersion mit den kleinen Teilchen soweit verstärkt, dass die zeitlich gemittelte Intensität \bar{I} zwischen beiden Dispersionen gleich ist. Unter diesen Bedingungen kann man beobachten, dass im Mittel die Streulichtintensität vom Zeitpunkt t_0 zu $t_0 + \tau$ bei den kleinen Teilchen stärker schwankt als bei den großen Teilchen.

4 Elektrophoretische Messungen an Siliciumnitrid

Die Ursache hierfür ist, dass kleinere Teilchen eine höhere Diffusionsgeschwindigkeit aufweisen als größere Teilchen und sich damit die Partikelverteilung in der Flüssigkeit schneller ändert. Damit besteht ein Zusammenhang zwischen dem Diffusionskoeffizienten und der Schwankung der Streulichtintensität innerhalb eines kurzen Zeitintervalls.

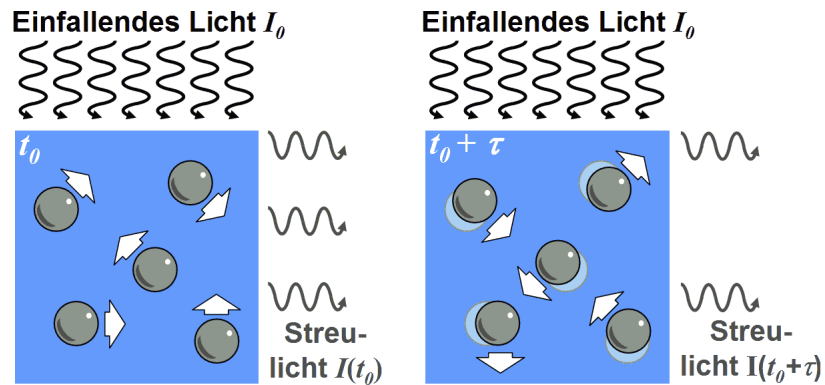


Abbildung 4.15: Große Partikel führen zu „schwachen“ Schwankungen im Streulicht einer Dispersion, da sich deren Position sich nur relativ langsam ändert (angedeutet durch die kurzen Bewegungspfeile)

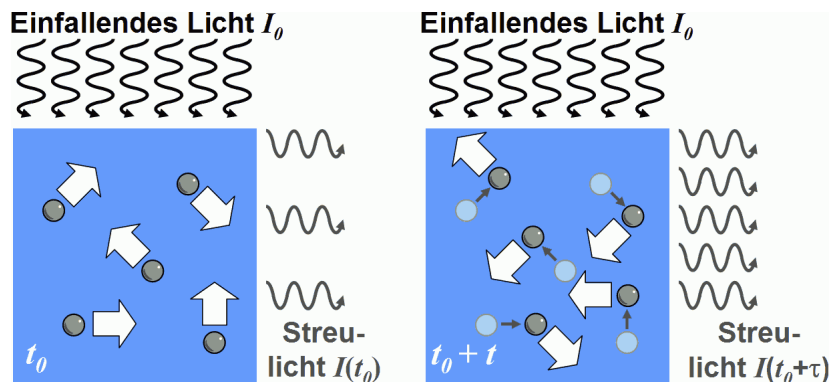


Abbildung 4.16: Kleine Partikel führen zu „starken“ Schwankungen im Streulicht einer Dispersion, da sich deren Position sich nur relativ schnell ändert (angedeutet durch die langen Bewegungspfeile)

Für diese Messmethode ist es wichtig, dass die Teilchen möglichst monodispers vorliegen, um Verfälschungen durch große Partikel zu vermeiden. Außerdem sollten sich die Teilchen nicht gegenseitig in ihrer Bewegung stören und die Dispersion muss noch vom Lichtstrahl durchdrungen

4 Elektrophoretische Messungen an Siliciumnitrid

werden können. Beide Bedingungen werden von stark verdünnten Dispersionen erfüllt.

In der Praxis werden im Zetaplus® folgende Stationen zur PCS durchschritten (siehe Abbildung 4.17). Ein Laser mit der Wellenlänge λ durchstrahlt die Probe mit dem Brechungsindex n_0 . Das Streulicht wird unter einem Winkel Θ durch einen Photomultiplier verstärkt und in einem Detektor - zeitlich aufgelöst - gezählt. Die Intensität des Streulichts gibt das Zetaplus® als „Sample Count“ an. Aus den Schwankungen in der zeitlichen Streulichtintensität bestimmt der Korrelator den Wert für eine Autokorrelationsfunktion $g(\tau)$. Diese Funktion steht mit dem Diffusionskoeffizienten D wie folgt im Zusammenhang:

$$g(\tau) = 1 + \exp \left[-2 \cdot D \left(\frac{4\pi n_0}{\lambda} \sin \frac{\Theta}{2} \right)^2 \cdot \tau \right] \quad (4.10)$$

Mit Hilfe der Stokes-Einstein-Gleichung kann nun ein Computer die Teilchenradien d aus dem Diffusionskoeffizienten D berechnen.

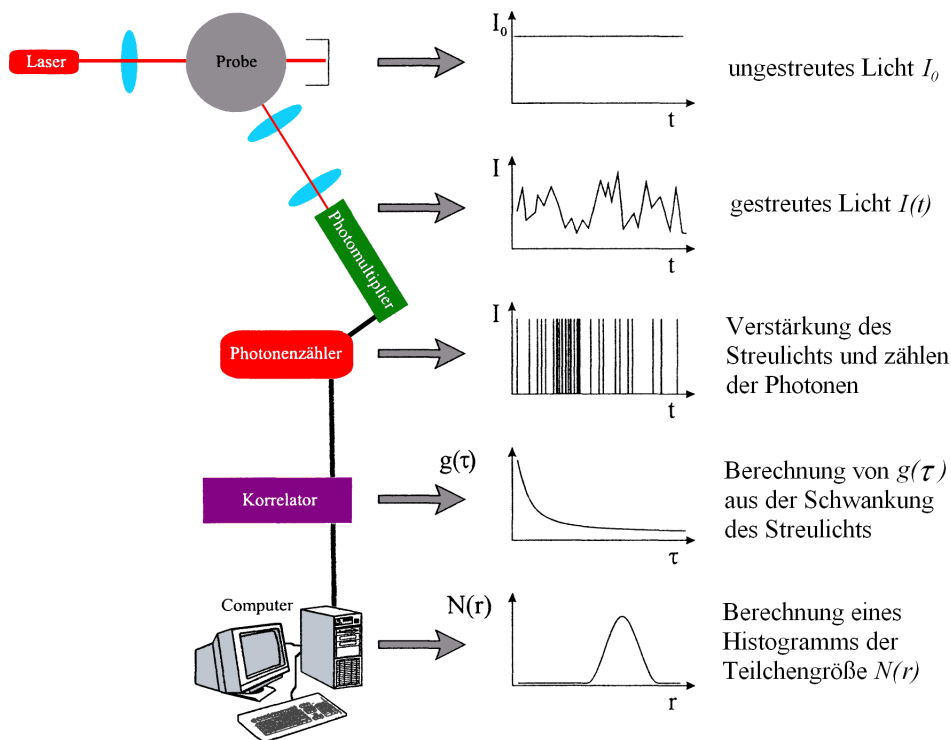


Abbildung 4.17: Messtechnische Umsetzung der Photonenkorrelationspektroskopie zur Bestimmung der Teilchengrößenverteilung [38]

4.5.2 Messtechnische Umsetzung der Zetapotentialbestimmung

Für die Messung des Zetapotentials wird im Zetapuls® der elektrophoretische Effekt ausgenutzt (siehe Abbildung 2.11 auf Seite 22). In eine Probenzelle werden Platinelektroden eingetaucht, an welche eine Wechselspannung angelegt wird. Sind elektrostatisch stabilisierte kolloidale Teilchen in der Probe vorhanden, wandern diese im elektrischen Feld.

Die technische Umsetzung der Zetapotentialmessung im Zetapuls® wird in Abbildung 4.18 ersichtlich [39]. Ein Strahlteiler spaltet von einem intensiven Laserstrahl einen schwachen Referenzstrahl ab. Der Hauptstrahl wird durch die Küvette mit der Probe geführt, der Referenzstrahl wird durch einen Spiegel mittels eines piezoelektrischen Aktors mit einer Frequenz von 250 Hz moduliert.

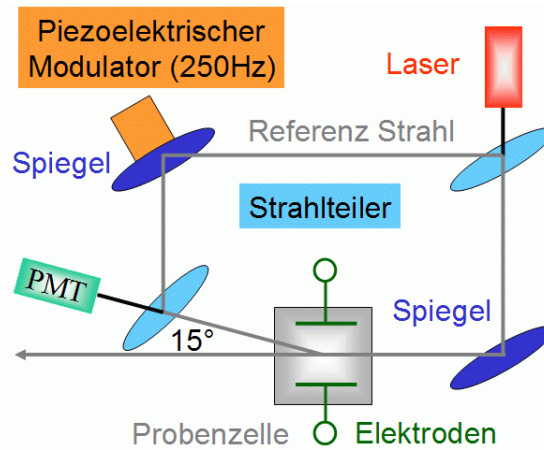


Abbildung 4.18: Technische Umsetzung der Messung des Zetapotentials im BIC Zetapuls®

Wird der Hauptstrahl an bewegten Partikeln gestreut, dann findet durch den optischen Doppereffekt eine Rot- oder Blauverschiebung der ursprünglichen Frequenz f_0 statt (siehe Abbildung 4.19). Die beiden Strahlen werden über einen zweiten Strahlteiler in einem Photomultiplier zusammengeführt. Durch eine Erhöhung oder Erniedrigung der Modulationsfrequenz können auch Vorzeichen und Betrag der elektrophoretischen Mobilität bestimmt werden. Über die vorher bestimmte Teilchengröße und die Eigenschaften der Flüssigkeit (Ionenstärke, relative Dielektrizitätskonstante, Temperatur) bestimmt das Messgerät die Umrechnungsformeln für das Zetapotential.

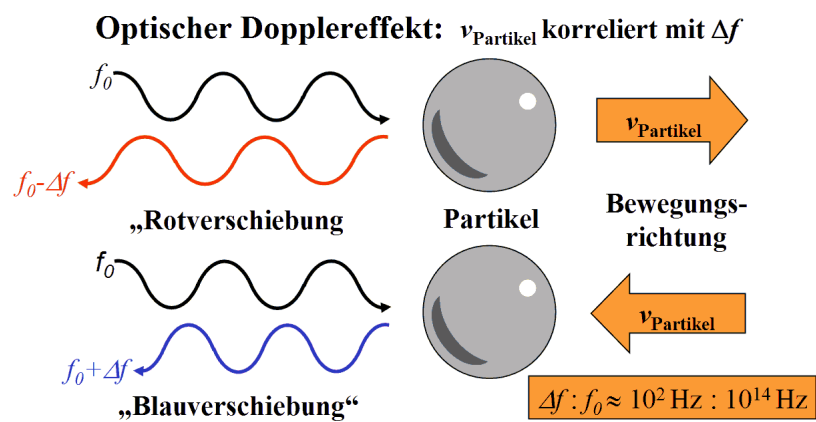


Abbildung 4.19: „Rot- und Blauverschiebung“ des Laserlichts durch den Dopplereffekt, wenn ein kolloidales Teilchen in einem elektrischen Feld wandert

5 Konzentrationseffekt bei Siliciumnitrid-Dispersionen

Bei elektrophoretischen Untersuchungen an kolloidalen Dispersionen werden für gewöhnlich nicht einzelne Werte betrachtet, sondern es wird eine Messgröße (z.B. pH-Wert, Konzentration spezieller Ionen oder das Alter einer Dispersion) gegen die elektrophoretische Mobilität oder das Zetapotential aufgetragen. Während die Absolutwerte eine untergeordnete Rolle spielen, ist der Punkt eines möglichen Vorzeichenwechsels von besonderem Interesse. Dieser Nullpunkt wird bei Zetapotentialmessungen als „isoelektrischer Punkt“ (IEP) bezeichnet und ist unabhängig von der Elektrolytkonzentration unspezifisch adsorbierender Ionen. Der IEP ist materialspezifisch, da eine Oberfläche durch Art und Anzahl von Ladungsgruppen charakterisiert ist.

Für die folgenden elektrophoretischen Experimente wurden drei verschiedene Arten von Wasser mit unterschiedlichen Reinheitsgraden verwendet:

- Kieler Mono-DI, gewonnen in einer Ionenaustauscheranlage, mit einer Eigenleitfähigkeit von $10 \mu\text{S}/\text{cm}$
- Kieler Bi-Dest, hergestellt durch zweimaliges Destillieren in einer Quarzapparatur mit einer Eigenleitfähigkeit von $5 \mu\text{S}/\text{cm}$
- Regensburger-DI, hochreines Wasser geeignet für Halbleiterprozesse (VLSI) mit einer Eigenleitfähigkeit von $0-2 \mu\text{S}/\text{cm}$

5.1 Literaturwerte für den isoelektrischen Punkt

In Abbildung 5.1 werden für Siliciumnitrid sieben Zetapentialverläufe im pH-Bereich von 2 bis 10 aus verschiedenen Quellen angeführt [40] – [46]. Diese Messungen wurden mit Siliciumnitrid aus verschiedenen Bezugsquellen, Messmethoden, Elektrolyten und Feststoffkonzentration durchgeführt. Diese Einflussgrößen führen natürlich zu einer gewissen Schwankungsbreite der absoluten Werte des Zetapentials. In verdünnten Dispersionen sollte aber die Lage des Nulldurchgangs, der als isoelektrischer Punkt (IEP) bezeichnet wird, unabhängig von der Konzentration unspezifischer absorbierter Ionen und der Feststoffkonzentration sein.

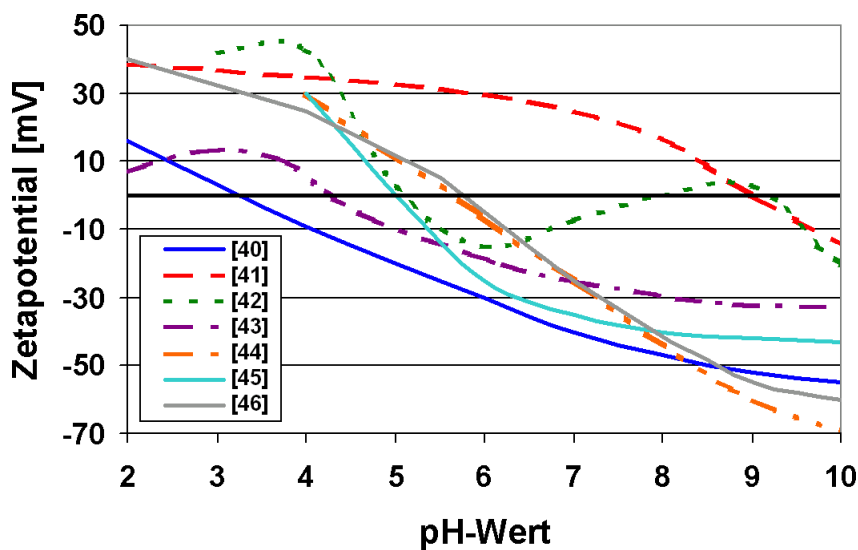


Abbildung 5.1: Sieben Literaturangaben für den Verlauf des Zetapentials in Abhängigkeit von pH-Wert für Siliciumnitrid.

In sechs von diesen sieben Quellenangaben liegt dieser Punkt im sauren pH-Bereich (pH-Werte von 3 bis 6). Die Herstellerangabe von UBE besitzt dabei den niedrigsten IEP [40]. Eine Messreihe, die auf einer Konferenz der Halbleiterindustrie präsentiert wurde, fällt aber aus diesem Schema, da deren IEP im alkalischen Bereich bei einem pH-Wert von 9 liegt [41]. Auch in Quelle [47] wird explizit auf die stark variierenden Werte für den IEP bei Siliciumnitrid in der Literatur hingewiesen.

Versuch zum Einfluss des pH-Wertes auf das Zetapential bei Si_3N_4 : Die Abbildung 5.2 zeigt Zetapentialmessungen für Siliciumnitrid UBE SN-E10, die am Zetaplus® durchgeführt

5 Konzentrationseffekt bei Siliciumnitrid-Dispersionen

wurden. Die pH-Werte wurden mit Salzsäure und Natronlauge (für Kieler Mono-DI) bzw. Salzsäure und Ammoniak (für Regensburger DI) eingestellt.

Ergebnis: Auffällig bei diesen Messungen war der starke Einfluss des verwendeten Wassers auf den IEP. Im Fall des Kieler Mono-DI liegt der IEP bei einem pH-Wert von 3, jedoch bei dem Regensburger DI findet man den IEP ungefähr bei 7,3.

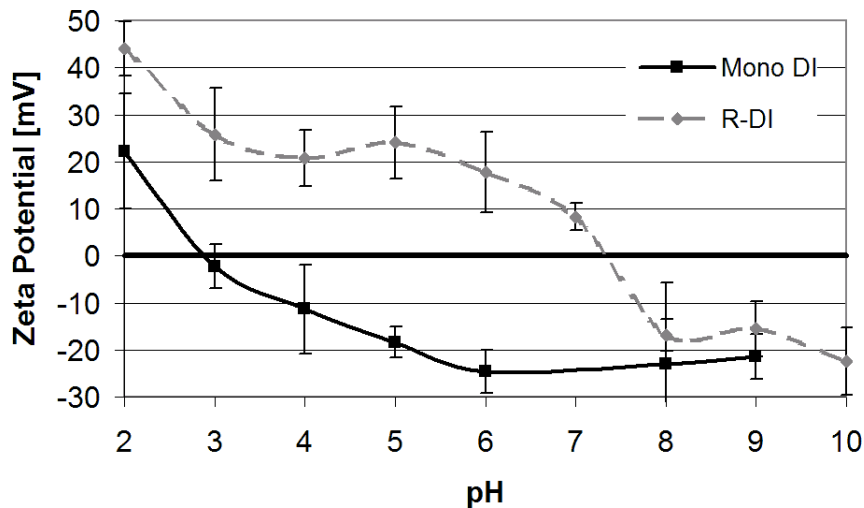


Abbildung 5.2: Messungen des Zetapotentials für UBE SN-E10 im Kieler Mono DI und Regensburger DI (halbleitertauglich). Die Messreihen wurden getrennt erstellt und können daher Schwankungen im Feststoffgehalt und pH-Wert aufweisen. Jeder Messpunkt wurde in zehn Einzelmessungen bestimmt.

Diskussion: Da die Literaturwerte des IEP bei Siliciumnitrid so stark schwanken und die selbst durchgeführten Messungen den Einfluss des verwendeten Wassers als einen dominierenden Faktor unterstreichen, muss man die Interpretation der Messungen in den Literaturquellen hinterfragen.

Die Messung im Kieler Mono-DI zeigt einen Kurvenverlauf ähnlich zur Herstellerangabe [40], während im Regensburger DI der Verlauf an die Halbleiterwerte [41] erinnert. Da diese Versuchsreihen am Beginn der Doktorarbeit in getrennten Experimenten aufgenommen wurden, sind leider die eingesetzten Partikelkonzentrationen nicht identisch. Diese wichtige Einflussgröße wird im folgenden Experiment näher untersucht.

5.2 Verdünnungsexperimente mit Siliciumnitrid

Sind Verunreinigungen im Kieler Mono-DI für die Verschiebung des IEP verantwortlich, muss das Zetapotential abhängig von der eingesetzten Feststoffmenge und dem Reinheitsgrad des Wassers sein.

Versuch über den Einfluss der Si_3N_4 -Feststoffmenge auf das Zetapotential: Im folgenden Experiment wurde für eine Si_3N_4 -Dispersion mit hohem Feststoffanteil ein Verdünnungszyklus mit verschiedenen Sorten von Wasser durchschritten (siehe Abbildung 5.3). Die Verdünnung der Partikel wurde im Experiment erreicht, indem die Partikellösung mehrmals zur Hälfte abgegossen und dann mit neuem Wasser wieder aufgefüllt wurde. Messungen des pH-Wertes haben gezeigt, dass dieser während der Verdünnung konstant den leicht sauren pH-Wert von 5,4 beibehält. Als Maß für die Partikelmenge wurde die Signalstärke des Streulichts bei der Bestimmung der Teilchengrößen am Zetaplus® benutzt, da Signalstärke und Partikelkonzentration bei verdünnten Dispersionen zueinander proportional sind. Es wurden keine weiteren Chemikalien wie Salze, Säuren oder Basen hinzu gegeben, d.h. die Messungen wurden im neutralen oder schwach sauren pH-Bereich (CO_2 - Einfluss) durchgeführt.

Erstes Ergebnis: Im Verdünnungsversuch zeigt sich, dass für alle drei Wassersorten ein Umschlagen des Vorzeichens des Zetapotentials zu beobachten ist (Abbildung 5.4). Das Siliciumnitrid war bei hohen Partikelmengen erst positiv und wurde bei niedrigeren Partikelzahlen negativ.

Diskussion des ersten Ergebnisses: Die kritische Feststoffkonzentration für die Umladung ist abhängig vom verwendeten Wasser. Je höher die Qualität des Wassers hinsichtlich Leitfähigkeit und bereits enthaltenen Partikeln war (proportional zur gemessenen Streulichtmenge am Zetaplus®), desto niedriger ist die kritische Partikelmenge.

Zweites Ergebnis: Die Stabilität einer Dispersion gegenüber Verklumpung, und damit verbunden die Zunahme der Partikelgröße, steht im Zusammenhang mit dem Zetapotential der Teilchen. In der Nähe des Nullpunktes findet keine elektrostatische Abstoßung zwischen den Teilchen statt, weshalb eine Zunahme der Teilchengröße zu erwarten ist. Für das Kieler Mono-DI wurde in Abbildung 5.5 neben dem Zetapotential auch die gemittelte Teilchengröße für das Verdünnungsexperiment aufgetragen. Es fällt auf, dass die Graphen beinahe zu Deckung kommen

5 Konzentrationseffekt bei Siliciumnitrid-Dispersionen

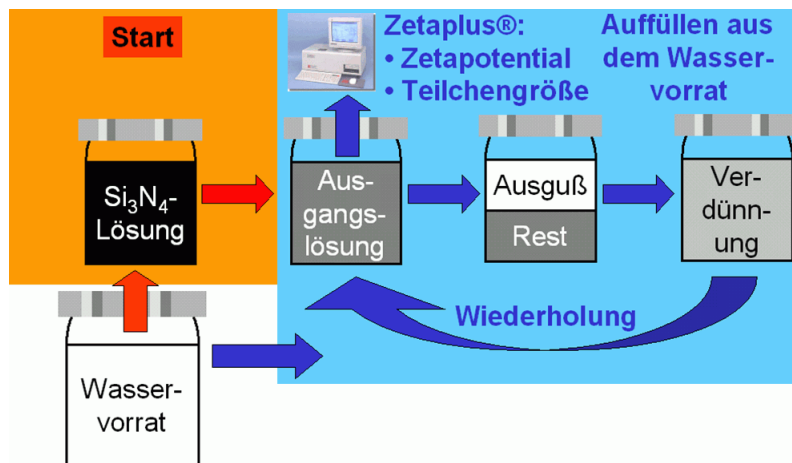


Abbildung 5.3: Graphische Darstellung des Ablaufs vom Verdünnungsexperiment; die Siliciumnitridstammlösung wird mit Wasser aus einem Vorrat zu einer Ausgangslösung verdünnt. Diese wird am Zetaplus® vermessen, die Hälfte der Probe wird verworfen und mit Wasser aus dem Vorrat aufgefüllt. Dann wiederholt sich die Prozessfolge.

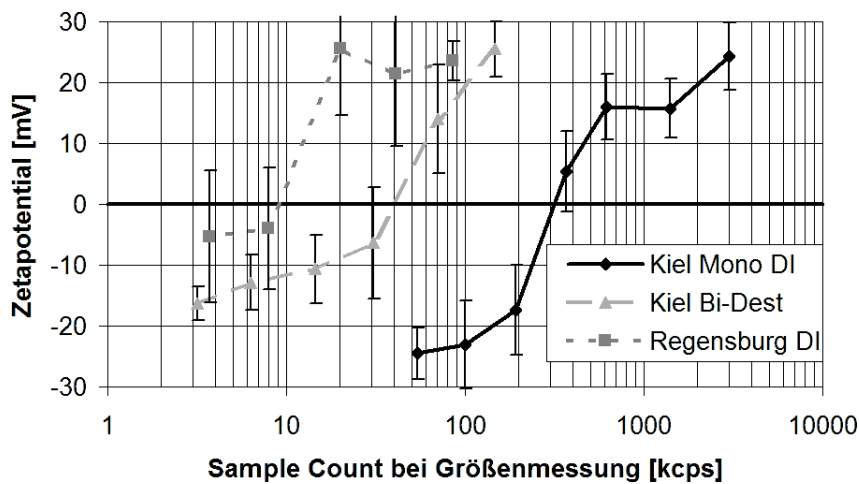


Abbildung 5.4: Zetapotentialverlauf während des Verdünnungsexperiments in verschiedenen Wässern in Abhängigkeit der UBE SN-10 Menge (bestimmt durch die Steulichtmenge als „Sample Count“), jeder Messpunkt wurde in zehn Einzelmessungen bestimmt.

5 Konzentrationseffekt bei Siliciumnitrid-Dispersionen

würden, wenn man einen der Graphen horizontal spiegeln würde.

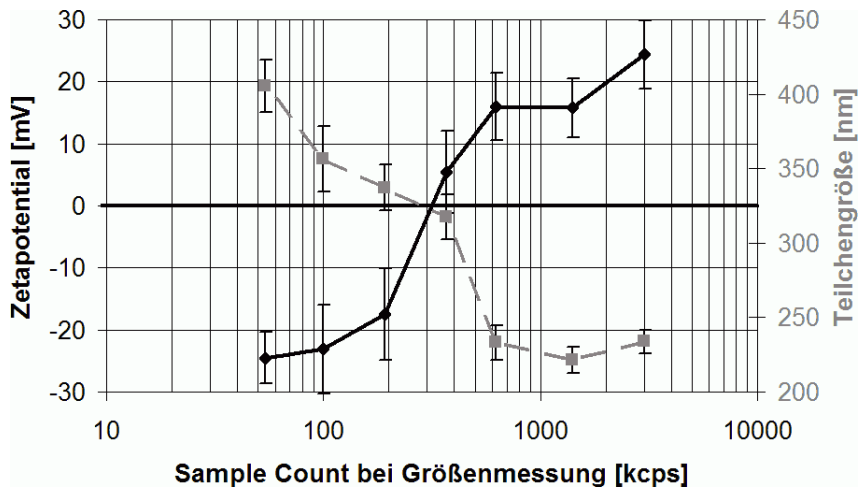


Abbildung 5.5: Zunahme der gemittelten Teilchengröße bei UBE SN-E10 in Kieler Mono-DI bei gleichzeitiger Umladung des Zetapotentials. Jeder Messpunkt wurde in zehn Einzelmessungen bestimmt.

Diskussion: Für die drei höchsten Werte des Streulichts sind das Zetapotential und die Teilchengröße stabil. Für den vierten von sieben Messwerten nähert sich das Zetapotential dem Nullpunkt und die Teilchengröße nimmt um 50 % zu. Nachdem die Umladung bereits erfolgt ist, kann noch keine Stabilisierung der Teilchengröße beobachtet werden, was zu erwarten wäre.

Versuch zum Einfluss des Konzentrationseffekts auf die Si_3N_4 -Teilchengröße: Zwei weitere Verdünnungsexperimente wurden für die pH-Werte 2 und 10 in hochreinem Regensburger DI durchgeführt. Der Versuchsablauf folgte den Schritten im vorangegangenen Experiment.

Ergebnis: Das Zetaplus® lieferte stabile Messwerte für die beiden Verdünnungsreihen auch bei niedrigen Partikelkonzentrationen. So wurden für alle sechs Messungen in der sauren Dispersion positive Zetapotentiale gemessen, während in der alkalischen Dispersion immer negative Zetapotentiale bestimmt wurden. Die Streuung der Messwerte nahm aber bei sehr geringen Feststoffmengen stark zu (Abbildung 5.6).

Diskussion: Die Siliciumnitridpartikel blieben in den vorausgegangenen Experimenten von Kapitel 5.1 bei einem pH-Wert von 2 unabhängig vom Wasser und Partikelkonzentration immer positiv, während bei pH-Werten um 10 die Messungen immer negative Werte ergaben. Deshalb

5 Konzentrationseffekt bei Siliciumnitrid-Dispersionen

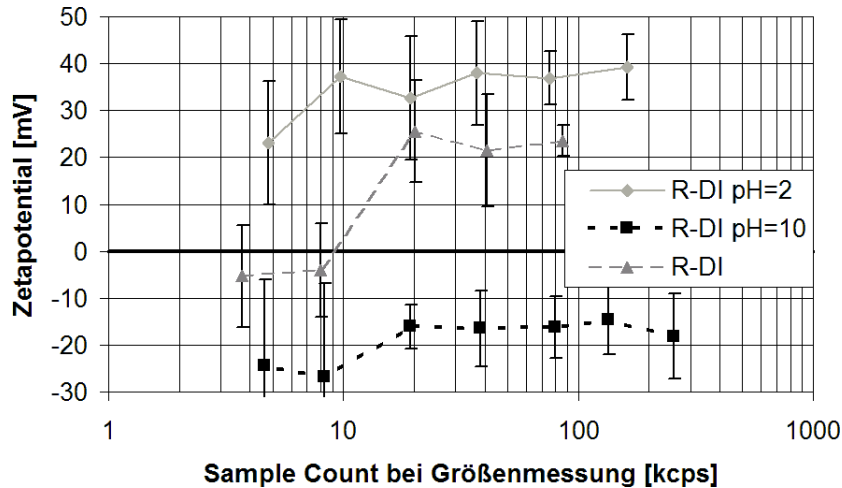


Abbildung 5.6: Zetapotentialverlauf von UBE SN-E10 im Regensburger DI bei Verdünnung bei drei verschiedenen pH-Werten (pH = 2, 10 und „neutral“). Jeder Messpunkt wurde in zehn Einzelmessungen bestimmt.

erwartete man auch bei diesem Experiment keine Umladung des Siliciumnitrids bei pH-Werten von 2 und 10. Diese Beobachtung führt zur Schlussfolgerung, dass eine mögliche Verunreinigung bei diesen pH-Werten nicht mehr am Siliciumnitrid adsorbiert, oder dass diese Kontamination sich bei diesen pH-Werten ähnlich wie Siliciumnitrid verhält.

Versuch zur pH-Abhängigkeit von Si_3N_4 in Kieler und Regensburger DI: In diesem Experiment wurde das Zetapotential von Siliciumnitrid in Abhängigkeit des pH-Wertes in zwei Wässern bestimmt. Es wurden zunächst neun Lösungen zu je 50 ml mit pH-Werten von 2 bis 10 mit Regensburger DI und durch Zugabe von HCl bzw. NH_3 hergestellt. Nach Zugabe von 0,2 ml Si_3N_4 -Stammlösung zu den einzelnen pH-Lösungen wurde das Zetapotential bestimmt. Für die zweite Messreihe wurde den einzelnen Dispersionen mit Regensburger DI ein Konzentrat mit Kieler Mono-DI hinzu gegeben. Die Menge an Konzentrat betrug jeweils 0,4 ml und wurde durch Verdampfen aus 50 ml Mono-DI gewonnen.

Ergebnis: Man kann in der Abbildung 5.7 klar eine Verschiebung des Zetapotentials im Regensburger DI zu negativen Werten beobachten, nachdem das Konzentrat aus Kieler Mono-DI hinzu gegeben wurde. Bei einem pH-Wert von 10 nähern sich die Zetapotentiale an.

Diskussion: Durch den Versuchsablauf wurde gewährleistet, dass sowohl die Konzentration

5 Konzentrationseffekt bei Siliciumnitrid-Dispersionen

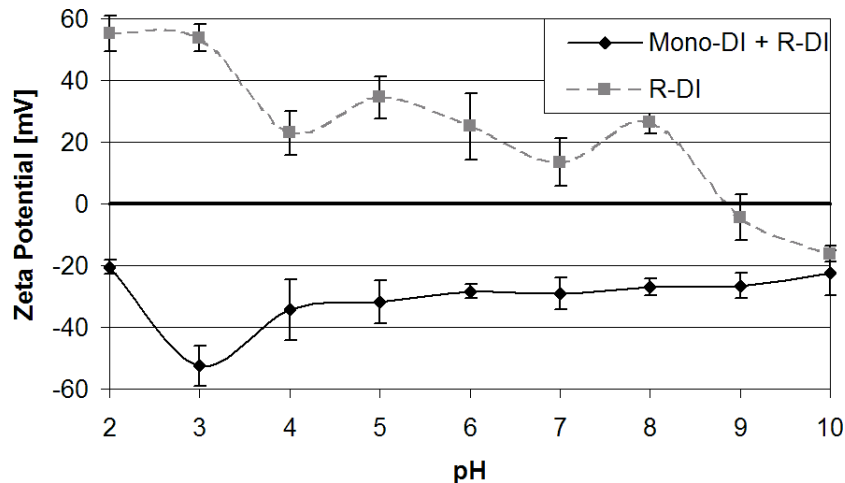


Abbildung 5.7: Umladung des Zetapotentials von UBE SN-E10 Dispersionen in Regensburger Wasser (halbleitertauglich) bei verschiedenen pH-Werten nach Zugabe von konzentriertem Kieler Mono-DI. Jeder Messpunkt wurde in zehn Einzelmessungen bestimmt.

des Siliciumnitrids als auch der pH-Wert in den beiden Messreihen mit Kieler Mono-DI und Regensburger DI relativ konstant gehalten wurden. Aufgrund des sehr unterschiedlichen Verhaltens hinsichtlich des Zetapotentials konnte eindeutig gezeigt werden, dass eine Verunreinigung im Kieler Mono-DI für die Umladung verantwortlich sein muss.

Versuch zum Konzentrationseffekt bei Si_3N_4 mit KNO_3 -Hintergrundelektrolyt: Als weitere Ergänzung wurde ein Verdünnungsexperiment mit 10^{-3} molarer KNO_3 -Lösung in Kieler Mono-DI wiederholt, da dieser Elektrolyt in ähnlichen Konzentrationen sehr oft in der Kolloidchemie verwendet wird.

Ergebnis: Im Vergleich zu der Verdünnungsreihe in Kieler Mono-DI ohne Salzzusatz (siehe Abbildung 5.2) findet der Umschlag abrupter statt (vgl. Abbildung 5.8).

Diskussion: Der Endwert bei niedrigen Partikelmengen liegt bei -40 mV, was sehr gut mit den Herstellerangaben von UBE für pH-Werte um 7 übereinstimmt (siehe Abbildung 5.9).

Versuch zum Konzentrationseffekt bei Siliciumnitrid SN9-FW von Denka: Da man nicht ausschließen konnte, dass der beobachtete Konzentrationseffekt nur beim verwendeten Siliciumnitrid von UBE beobachtet werden kann, wurde ein Verdünnungsversuch mit dem Siliciumnitrid SN9-FW von Denka wiederholt. Ein kostenloses Muster wurde von der Firma Ceramtec bereit-

5 Konzentrationseffekt bei Siliciumnitrid-Dispersionen

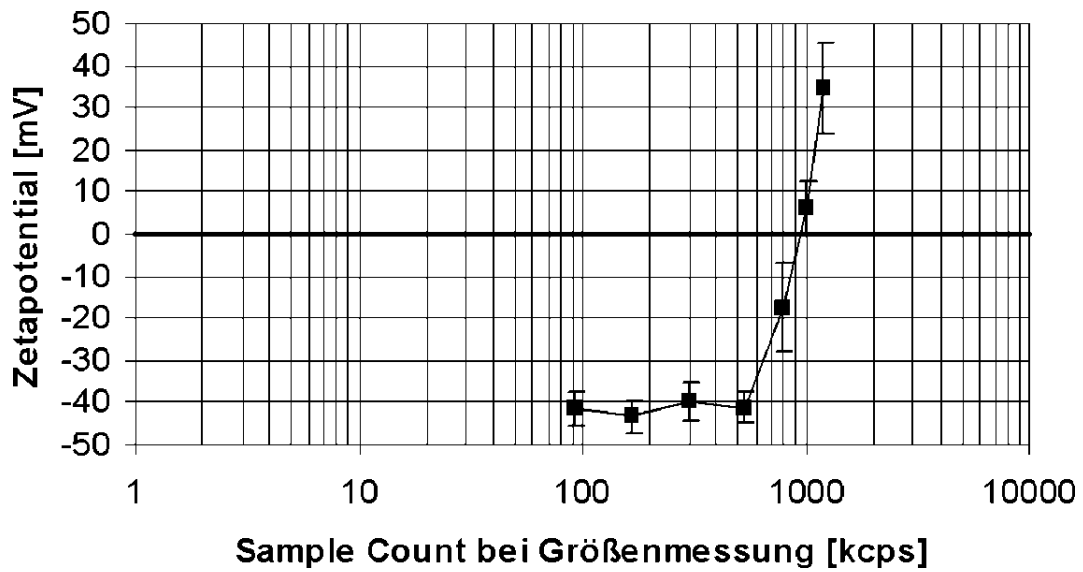


Abbildung 5.8: Zetapotentialverlauf einer Dispersion aus UBE SN-E10 und 10^{-3} molarer KNO_3 -Lösung aus Mono-DI bei einem Verdünnungsexperiment. Jeder Messpunkt wurde in zehn Einzelmessungen bestimmt.

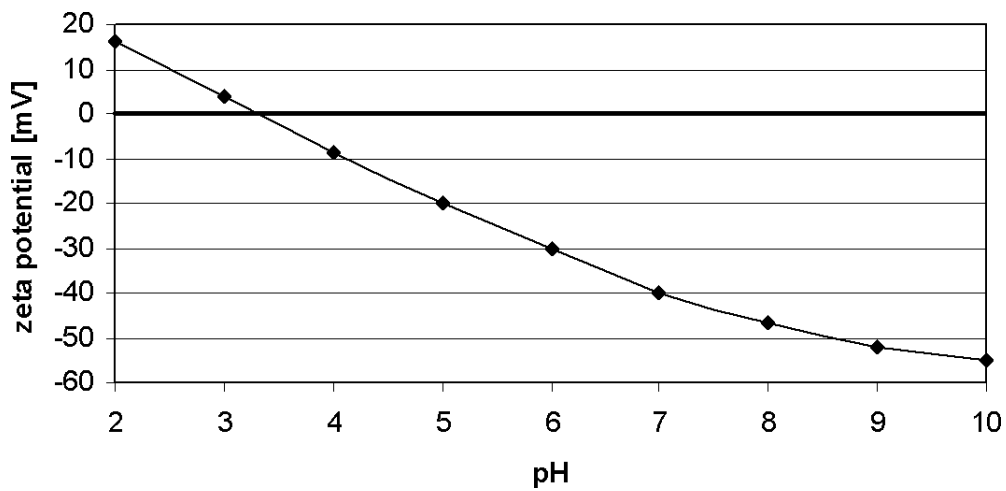


Abbildung 5.9: Herstellerangabe UBE SN-E10 des Zetapotentials in Abhängigkeit des pH-Werts [44]

5 Konzentrationseffekt bei Siliciumnitrid-Dispersionen

gestellt. Diese Probe ist im Gegensatz zum weißen UBE-Produkt von grauer Farbe und relativ schlecht mit Regensburger Wasser zu einer Stammlösung zu dispergieren.

Ergebnis: Auch dieses Siliciumnitrid zeigte im Kieler Mono-DI ein negatives Zetapotentiale, wenn 0,4 ml der Stammlösung mit Kieler Mono-DI zu 25 ml Probe aufgefüllt wurde (siehe Abbildung 5.10, linker und damit letzter Messwert der Reihe). Verdünnt man die gleiche Menge an Stammlösung mit Kieler Bi-Dest (rechter und damit erster Messwert der Reihe) misst man positive Werte für das Zetapotentiale. Bei weiterer Verdünnung der Dispersion mit Kieler Bi-Dest sieht man aber auch wieder einen Abfall des Zetapotentials.

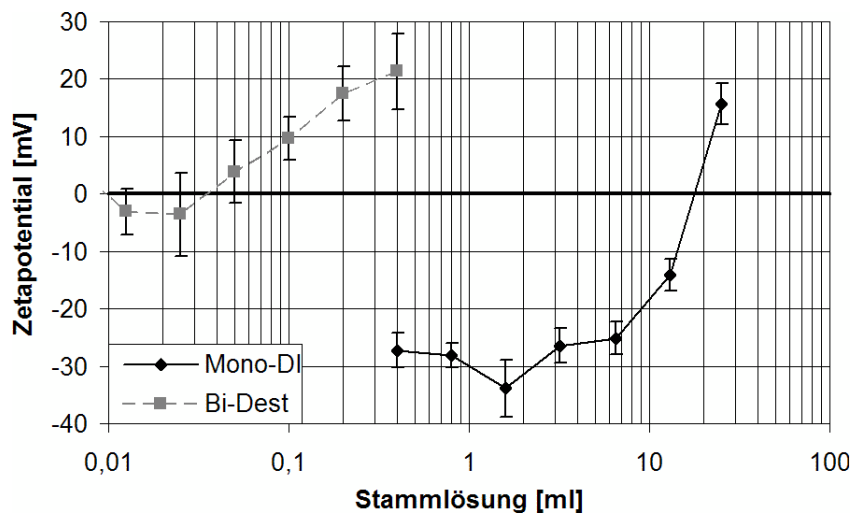


Abbildung 5.10: Umladung des Zetapotentials von dispergiertem Siliciumnitrid (Denka SN9-FW) in Kieler Mono-DI und Bi-Dest in Abhängigkeit vom verwendeten Wasser und dem Volumenanteil der Si_3N_4 -Stammlösung an der Gesamtprobenmenge von 25 ml. Jeder Messpunkt wurde in zehn Einzelmessungen bestimmt.

Diskussion: Auch bei diesem unbehandelten Siliciumnitridprodukt kann der Konzentrations-effekt beobachtet werden und ist damit nicht nur auf das UBE Siliciumnitrid beschränkt. Bei sehr geringen Feststoffkonzentrationen nähert sich das Messsignal dem Nullpunkt an. Dies kann möglicherweise damit erklärt werden, dass das Messsignal der Si_3N_4 -Partikel zunehmend durch Nebeneffekte überlagert wird. So stört die „Brownsche Molekularbewegung“ zunehmend die gerichtete Bewegung der kolloidalen Teilchen im elektrischen Feld. Außerdem befinden sich in den verwendeten Wässern zur Verdünnung auch partikuläre Kontaminationen. Damit nähert sich

bei sehr geringen Mengen Siliciumnitrid der Messwert für das Zetapotential einer Probe ohne Feststoffzugabe.

5.3 Konzentrationseffekte in der Literatur

Nach eingehender Scifinder-Recherche konnten zwei wissenschaftliche Aufsätze gefunden werden, die von einem Feststoff-Konzentrationseffekt bei Zetapotentialmessungen berichten:

- „Effekt of solid concentration on electrokinetic properties of calcite“
- „Effect of the Concentration of Suspension and Electrolyte on Zeta Potential“ (Konzentrationseffekt beobachtet bei Aluminiumoxid)

Von der ersten Veröffentlichung war nur die Zusammenfassung in Englisch verfügbar, jedoch beschreibt dies ausführlich sehr ähnliche Beobachtungen zum Konzentrationseffekt bei Siliciumnitrid:

„The effect of solid concentrations on the electrokinetic behavior of calcite was studied. The results showed the zeta potential of calcite was heavily dependent on solid concentration. The zeta potential of calcite was negative at low solid concentrations and positive at high solid concentrations. At the same time the zeta potential was dependent on conditioning time. At low solid concentrations the zeta potential of calcite also changed from positive to negative with increasing of the conditioning time. The mechanism of zeta potential of calcite was discussed.“ [48]

Die zweite Veröffentlichung liegt vollständig vor und der Autor selbst war bereit über seine Arbeit Auskunft zu geben. In dieser Veröffentlichung sind zwei Graphen von besonderem Interesse.

In Abbildung 5.11 [49] sieht man für Dispersionen mit neutralen pH-Werten eine besonders starke Abhängigkeit des gemessenen Zetapotentials. So nehmen die gemessenen Absolutwerte für Zetapotential mit der eingesetzten Partikelmenge ab. Bei einem pH-Wert von 7 ist ein maximaler Unterschied im Zetapotential von 30 mV zwischen höchster und niedrigster Feststoffkonzentration zu verzeichnen).

5 Konzentrationseffekt bei Siliciumnitrid-Dispersionen

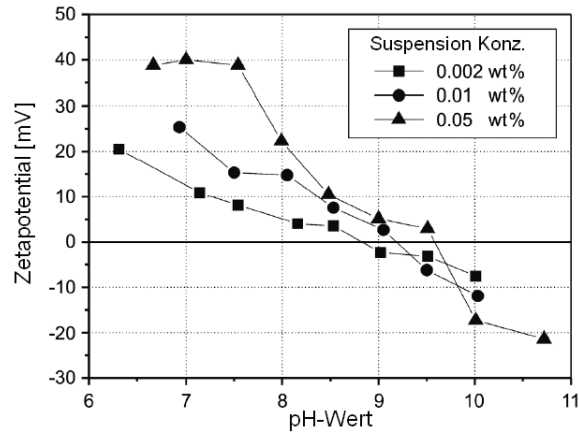


Abbildung 5.11: Zetapotentialverlauf von Al_2O_3 in Abhängigkeit von pH-Wert und der eingesetzten Feststoffmenge [49].

Auch die Lage des IEP verschiebt sich mit abnehmender Partikelzahl zu niedrigeren pH-Werten (siehe Abbildung 5.12).

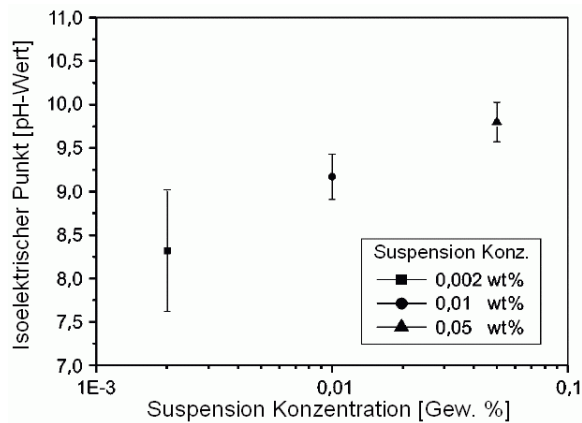


Abbildung 5.12: Zetapotentialverlauf von Al_2O_3 in Abhängigkeit von pH-Wert und der eingesetzten Feststoffmenge [49].

5.4 Konzentrationseffekt bei anderen Dispersionen

Wie bereits in den vorherigen Abschnitten bereits gezeigt wurde, tritt der Konzentrationseffekt bei verschiedenen Proben von Siliciumnitrid auf und wurde auch bei anderen Feststoffen wie Aluminiumoxid und Calciumcarbonat dokumentiert. An dieser Stelle werden noch weitere Mes-

5 Konzentrationseffekt bei Siliciumnitrid-Dispersionen

sungen an Magnesiumoxid vorgestellt, bei welchen auch ein starker Einfluss des verwendeten Wassers auf das Zetapotential besteht.

Versuch zum Einfluss des Wassers auf das Zetapotential bei Magnesiumoxid: Es wurden Dispersionen mit 25 ml Kieler Mono-DI bzw. 25 ml Regensburger DI und 70 mg Magnesiumoxid hergestellt. Für diese Dispersionen wurden am Zetaplus® die Zetapotentiale bestimmt.

Ergebnis: Im Kieler Mono-DI wurden negative Werte für das Zetapotential erhalten mit einem Durchschnittswert nach zehn Teilmessungen von -11 mV, einem Minimalwert von -14 mV und einem Maximalwert von -9 mV. Im Gegensatz dazu wurden im Regensburger DI positive Werte gemessen mit einem Durchschnittswert nach zehn Teilmessungen von $+6$ mV, einem Minimalwert von $+0$ mV und einem Maximalwert von $+10$ mV.

Diskussion: Für kolloidales Magnesiumoxid wird in der Literatur ein pH-Wert für seinen Ladungsnullpunkt (PZC) angegeben, der im stark basischen Bereich bei pH-Werten um 12 (vgl. Abbildung 3.4) liegt. Die Umladung im Kieler Mono-DI bei neutralen pH-Werten belegt wiederum die Präsenz einer negativ geladenen Kontamination, die im Regensburger DI nicht oder in einer viel geringeren Konzentration vorliegt.

Wiederholte man diesen Versuch mit kolloidalem Siliciumoxid, konnte kein Wechsel im Vorzeichen des Zetapotentials zwischen Regensburger DI und Kieler Mono-DI bei einem neutralen pH-Wert beobachtet werden und betrug etwa -30 mV. Außerdem war nur eine sehr geringe Streuung zwischen den Einzelmessungen bei der Bestimmung des Zetapotentials zu beobachten. Dieses Ergebnis bei Siliciumoxid ist auch verständlich, da eine negativ geladene Kontamination von dessen Oberfläche über elektrostatische Kräfte verdrängt wird. Mit Aluminiumoxid, das laut Literatur bei einem PZC bei pH-Wert von 9 besitzt, konnte keine kolloidale Dispersion hergestellt werden. Die Probe, die in dem Chemikalienbestand der Universität Kiel auf Lager war, sedimentierte zu rasch zu Boden (wichtige Beobachtung für Kapitel 6.5).

5.5 Siliciumnitrid-Abscheidung auf Siliciumsubstrat

Die Umladung des Siliciumnitrids in Abhängigkeit des verwendeten Wassers hat auch Auswirkungen auf die Abscheidung der Partikel auf ein Siliciumsubstrat.

5 Konzentrationseffekt bei Siliciumnitrid-Dispersionen

Versuch zum Abscheideverhalten von Si_3N_4 -Partikeln auf ein Siliciumsubstrat: Es wurden zwei Si_3N_4 -Dispersionen mit Kieler Mono-DI und Regensburger DI hergestellt. Beide Proben wurden mit dem Zetaplus® gemessen und auf ein Waferbruchstück aufgetropft. Nach einer Wartezeit von drei Minuten wurde das Siliciumsubstrat mit Regensburger DI gespült und dann getrocknet.

Ergebnis: Bei den Zetapotentialmessungen der Dispersionen hatte die Probe mit Kieler Mono-DI ein Zetapotential von -30 mV, die Probe mit Regensburger DI war positiv geladen mit $+30$ mV. Mit bloßem Auge war ein starker Unterschied des Abscheideverhaltens der Partikel auf dem Substrat zu beobachten (siehe Abbildung 5.13). Während an der Stelle des Tropfens mit Kieler Mono-DI nur ein Trockenrand zu beobachten war, fand an der Position des Tropfens mit Regensburger DI eine vollflächige Abscheidung statt.

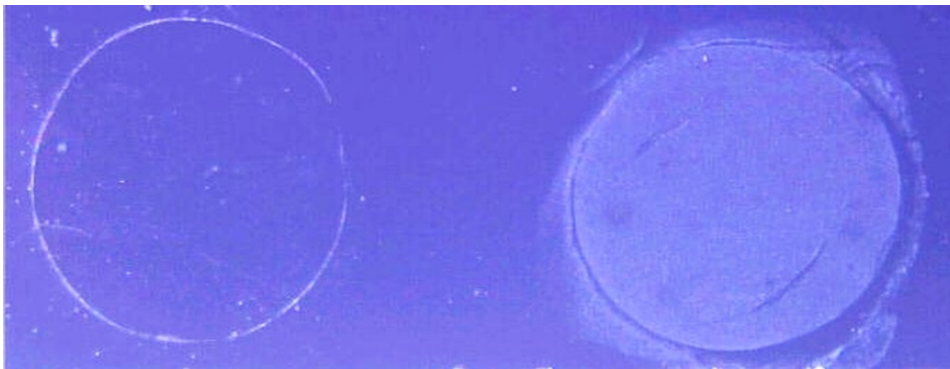


Abbildung 5.13: Kaum Abscheidung von Si_3N_4 -Partikeln auf einem Si-Waferbruchstück bei Kieler Mono-DI als Dispergiermittel (linke Seite), starke Abscheidung bei Regensburger DI (rechte Seite des Waferbruchstücks).

Diskussion: Auf dem Siliciumsubstrat befindet sich eine dünne Oxidschicht, welche eine negative Oberflächenladung im neutralen pH-Bereich besitzt (siehe Abbildung 3.4). Somit scheiden sich die positiv geladenen Si_3N_4 -Partikel der Dispersion mit Regensburger DI stark ab, während die Teilchen im Kieler Mono-DI vom Substrat elektrostatisch abgestoßen werden.

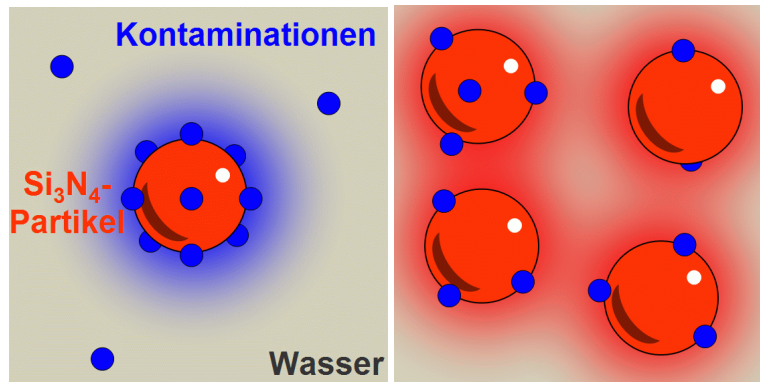
5.6 Modell zum Konzentrationseffekt

Die Literaturwerte bei elektrophoretischen Untersuchungen für Siliciumnitrid sind sehr starken Schwankungen unterworfen. Bei eigenen Messungen für das Zetapotential von Siliciumnitrid ist ein Konzentrationseffekt hinsichtlich der eingesetzten Feststoffmenge und dem verwendeten Wasser aufgetreten. Des weiteren gibt es Quellen, die von einem Konzentrationseffekt bei Aluminiumoxid und Calciumcarbonat berichten. Für diese drei Stoffe wurden Publikationen veröffentlicht, welche den Ladungsnullpunkt (vgl. Abbildung 3.4 für Al_2O_3 und Calcit) bzw. den isoelektrischen Punkt (vgl. Abbildung 5.1 für Si_3N_4) im alkalischen Bereich ansetzen. Für die beobachteten Konzentrationseffekte gilt, dass bei hohen Feststoffmengen positive Zetapotentiale gemessen wurden, bei niedrigeren Feststoffmengen nahm das Zetapotential ab oder schlug in negative Werte um.

Erklärbar sind diese Messungen wenn man annimmt, dass eine Kontamination im Wasser für diesen Effekt verantwortlich ist. Für diese Verunreinigung kann man annehmen, dass sie selbst negative Oberflächenladungen tragen muss und sich deshalb bevorzugt über elektrostatische Kräfte an positiv geladenen Oberflächen wie Si_3N_4 , Al_2O_3 oder CaCO_3 adsorbiert (siehe Abbildung 5.14).

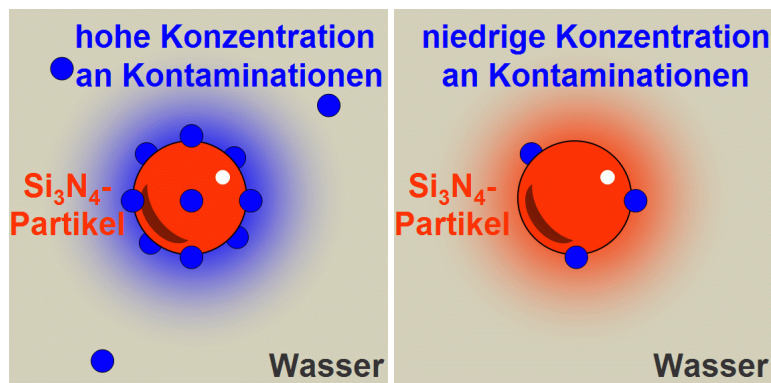
Außerdem muss diese Verunreinigung recht weit verbreitet und in der Lage sein, zumindest teilweise der Wasseraufbereitung durch einfache Entsalzungsanlagen zu widerstehen. Bei eigenen Messungen hat sich gezeigt, dass bei Wasser mit einem hohen Reinheitsanspruch der Konzentrationseffekt nur schwach ausgeprägt war, ganz im Gegensatz zu einem Wasser in dessen Aufbereitung weniger Aufwand investiert wurde (siehe Abbildung 5.15).

5 Konzentrationseffekt bei Siliciumnitrid-Dispersionen



(a) geringe Konzentration an Si₃N₄- (b) hohe Konzentration an Si₃N₄-
Partikeln → vollständige Belegung des Partikeln → teilweise Belegung des
Partikels mit Kontaminationen, Umla- Partikels mit Kontaminationen, keine
dung der Oberfläche Umladung der Oberfläche

Abbildung 5.14: Umladung von Si₃N₄-Partikeln durch negativ geladene Kontaminationen in
Abhängigkeit von der eingesetzten Feststoffmenge.



(a) schlechte Wasserqualität mit einer (b) hohe Wasserqualität mit einer nied-
hohen Konzentration an Kontaminatio- rigen Konzentration an Kontaminatio-
nen → vollständige Belegung des Par- nen → teilweise Belegung des Partikels
tikels mit Kontaminationen, Umladung mit Kontaminationen, keine Umladung
der Oberfläche der Oberfläche

Abbildung 5.15: Umladung von Si₃N₄-Partikeln in Abhängigkeit der Konzentration negativ ge-
ladener Kontaminationen in Wasser.

6 Analyse des Kieler DI-Wassers

Um der Ursache des Konzentrationseffekts in der Literatur auf die Spur zu kommen, wurde im Folgenden das Kieler Mono-DI näher auf mögliche Restverunreinigungen untersucht. Dieses Wasser wird in großem Umfang von der Kolloidgruppe bei Prof. Lagaly benutzt und zeigt den Konzentrationseffekt am deutlichsten.

6.1 Spezifische Ionenadsorption an Siliciumnitrid

Da das Kieler Mono-DI aus normalem Stadtwasser über Ionentauscher gewonnen wird, bietet die Wasseranalyse der Kieler Stadtwerke erste Hinweise auf mögliche ionische Verunreinigungen [50].

Es fallen in dieser Tabelle relative hohe Werte für Karbonate, Chloride, Sulfate, Kieselsäure und Natrium auf. Eine hohe Konzentration dieser Ionen im Kieler Trinkwasser, welches als Vorlage für die Entsalzungsanlage dient, könnte auch erhöhte Konzentration im DI-Wasser zu Folge haben. Durch Verdampfen von Kieler Mono-DI wurde die Gesamtmasse der möglichen Verunreinigungen bestimmt. Es wurden 0,4 mg/l Feststoffreste mit grau-bräunlicher Farbe gewonnen. Die Leitfähigkeit des Kieler Mono-DI liegt unter $10 \mu\text{S}/\text{cm}$ vor dem Verdampfen.

Versuche zur spezifischen Ionenadsorption bei Si_3N_4 -Partikeln: Durch eine gezielte Zugabe verschiedener Ionen zu Dispersionen aus Siliciumnitrid und Regensburger DI wurde untersucht, ob eine spezifische Adsorption auftritt und eine Umladung der Teilchen bei Zetapotentialmessungen stattfindet. Die Konzentration der Ionen wurde über die Leitfähigkeit kontrolliert.

Ergebnis: siehe Tabelle 6.2

Diskussion: Eine Umladung der Siliciumnitridpartikel erfolgt bei Anwesenheit einer niedrigen Konzentration von Phosphat-Ionen. Auch Sulfat-Ionen und Hydrogencarbonat-Ionen kön-

6 Analyse des Kieler DI-Wassers

Tabelle 6.1: Wasseranalyse des Kieler Trinkwassers (Stand: 2003) [50]

Parameter	Einheit	Kiel	Grenzwert
Temperatur	°C	12	25
Gelöster Sauerstoff (O ₂)	mg/l	10,9	-
Reaktion (pH-Wert)	°C	7,62	6,5-9,5
Elektrische Leitfähigkeit	μS/cm	580	2000
Absorptionskoeffizient bei 436 nm	m ⁻¹	0,02	0,5
Gesamthärte	'd	15,6	-
Kalkhärte	'd	13,4	-
Magnesiahärte	'd	2,2	-
Karbonathärte	'd	15,3	-
Nichtkarbonathärte	'd		-
Chloride	mg/l	19	250
Sulfate	mg/l	12	240
Kieselsäure	mg/l	27	-
Natrium	mg/l	16	150
Kalium	mg/l	3,12	12
Freie Kohlensäure	mg/l	11	-
Gebundene Kohlensäure	mg/l	120,1	-
Sättigungsindex bei 10°C	mg/l	0,39	-
Eisen	mg/l	0,02	0,2
Mangan	mg/l	0,01	0,05
Phosphat	mg/l	0,07	6,7
Nitrat	mg/l	1,6	50
Nitrit	mg/l	0,01	0,1
Ammonium	mg/l	0,13	0,5
Oxidierbarkeit (KMnO ₄ -Verbrauch)	mg/l	6,6	20

Tabelle 6.2: Auswirkung verschiedener Salze auf das Zetapotential für Siliciumnitrid-Lösungen

Salz- art	Verhalten im R-DI	Leitwert [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	Sample Count [kcps]	Zetapotential [mV]			Absenkung von + nach -
				\emptyset	min	max	
ohne	neutral	< 1	575	35	30	45	-
Na_2SO_4	neutral	83	543	5	-30	30	ja
KNO_3	neutral	758	605	25	15	45	nein
NaCl	neutral	286	544	30	20	35	nein
CaCO_3	basisch	3	600	20	10	30	nein
Na_2CO_3	basisch	2615	618	-30	-50	-15	ja
NaHCO_3	neutral	1363	628	-15	-45	5	ja
NaHCO_3	neutral	38	548	10	5	20	ja
Na_3PO_4	basisch	554	349	-40	-50	-20	ja
Na_3PO_4	basisch	15	465	-10	-15	0	ja

nen für eine Umladung sorgen, jedoch werden hierfür Salzmengen benötigt, die zu einer höheren Leitfähigkeit führen als im Kieler Mono-DI beobachtet. Natriumchlorid und Kaliumnitrat verursachen keine Umladung der Partikel.

In einem weiteren Experiment wurde der Einfluss von Carbonaten als ionische Verunreinigung untersucht. Da das Calciumcarbonat im Vorversuch nur schlecht löslich war, wurde dem Wasser im nächsten Experiment Kohlensäure zugesetzt.

Versuch zum Einfluss von Carbonaten auf das Zetapotential von Si_3N_4 : Mit einem handelsüblichen Haushaltsgerät (z. B. Sodastream®, Wassermass®) wird Regensburger DI mit CO_2 versetzt und somit mit Carbonaten angereichert. Eine Probe der Si_3N_4 -Stammlösung wurde mit diesem Wasser verdünnt und das Zetapotential wurde mit dem Zetaplus® gemessen.

Ergebnis: Die Leitfähigkeit des Regensburger DI stieg signifikant von < 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ auf 51 $\mu\text{S}/\text{cm}$ an. Eine Umladung der Si_3N_4 -Partikel ins Negative wurde nicht beobachtet und man erhielt als Durchschnittswert nach zehn Teilmessungen +35 mV, einen Minimalwert von +25 mV und einen Maximalwert von +45 mV.

Diskussion: Sowohl die spezifische Adsorption von Carbonaten als auch der Einfluss der

Grenzfläche Gas/Flüssigkeit hat keinen Einfluss auf das Zetapotential bei Siliciumnitrid.

6.2 EDX-Analyse von Feststoffresten aus Kieler Mono-DI

Für die ersten Analysen wurden EDX-Spektren des gewonnenen Bodensatzes in Kiel erstellt. Im ersten Versuch wurde Kieler Mono-DI in einem Durangefäß fast vollständig verdampft und die wenigen verbliebenen Tropfen auf ein Graphit-Klebeband aufgebracht. Nach dem Eintrocknen konnte für den zurückgebliebenen Bodensatz folgendes EDX-Spektrum aufgenommen werden (siehe Abbildung 6.1):

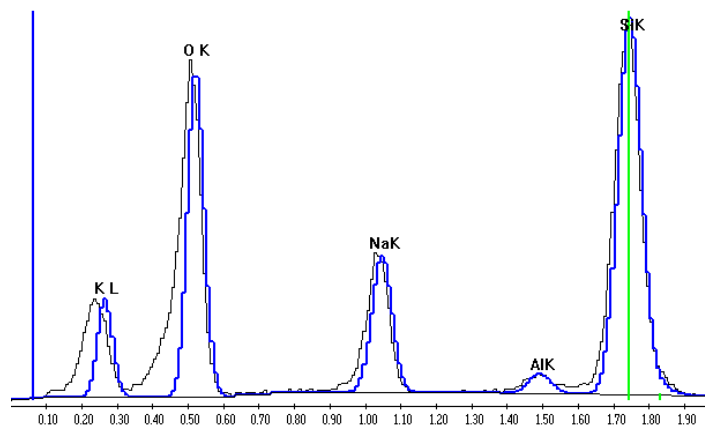


Abbildung 6.1: EDX-Spektrum des Bodensatzes aus Kieler Mono-DI aufgetropft und getrocknet auf einem Graphit-Klebeband

In der EDX-Messung findet man als dominierende Spezies Silicium und Sauerstoff, gefolgt von Natrium und Aluminium. Das erste Intensitätsmaximum bei 0,23 keV stimmt nicht gut mit der Vorhersage für Kalium (blaues Spektrum) überein. Weitere Signale konnten nicht gefunden werden.

Um das Vorkommen an Silicium im Kieler Mono-DI zu bestätigen, wurde in einem Folgeversuch ein Edelstahltopf mit der Legierung Cr18Ni10 für das Eindampfen des Wassers benutzt. Das EDX-Spektrum des Rückstandes belegt erneut (siehe Abbildung 6.2), dass im Kieler Mono-DI neben Kochsalz auch Silicium vorhanden ist, denn der Edelstahl selbst zeigte in einer EDX-Analyse keine Anwesenheit von Silicium.

Die Fachhochschule Regensburg besitzt ein Elektronenmikroskop mit EDX- Detektor, das alle

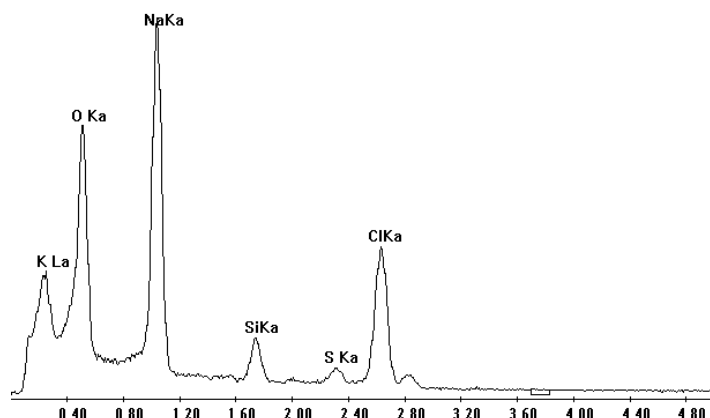


Abbildung 6.2: EDX-Spektrum des Bodensatzes aus Kieler Mono-DI erhalten durch Eindampfen in einem Edelstahltopf (Legierung Cr18Ni10).

dem Lithium folgenden, schwereren Elemente detektieren kann. Für diese Messungen wurde der Bodensatz aus Kieler Mono-DI auf ein Siliciumsubstrat aufgetropft, um keine Störung eines möglichen Kohlenstoffsignals durch ein Graphit-Klebeband zu erhalten.

Wieder findet man Kochsalz, Sauerstoff und Silicium, welches in diesem Fall auch vom Siliciumsubstrat stammen könnte (siehe Abbildung 6.3). Die im Kieler EDX detektierten Kaliumlinien, stammen sehr wahrscheinlich vom Kohlenstoff im Graphit-Klebeband. Jedoch findet man auch bei der Messung in Regensburg ein schwaches Kohlenstoffsignal. Dieser Kohlenstoffanteil könnte die gelb-bräunliche Färbung des eingetrockneten Bodensatzes erklären. Hinweise auf Phosphor, welcher spezifisch adsorbiert wird, wurde bei keiner der drei EDX-Messungen gefunden. Das vorhandene Kochsalz im Kieler Mono-DI bewirkt keine Umladung der Siliciumnitridpartikel (siehe Kapitel 6.1).

6.3 Pulverdiffraktogramm von Feststoffresten gewonnen aus Kieler Mono-DI

Um kristalline Anteile im Bodensatz zu untersuchen, wurde ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen. Hierfür wurden 20 Liter Kieler Mono-DI in einem Durankolben verdunstet und dabei konnten acht Milligramm Feststoff gewonnen werden. Im Diffraktogramm (siehe Abbildung 6.4) konnten die Reflexe von Natriumchlorid und Natriumcarbonat beobachtet werden. Neben

6 Analyse des Kieler DI-Wassers

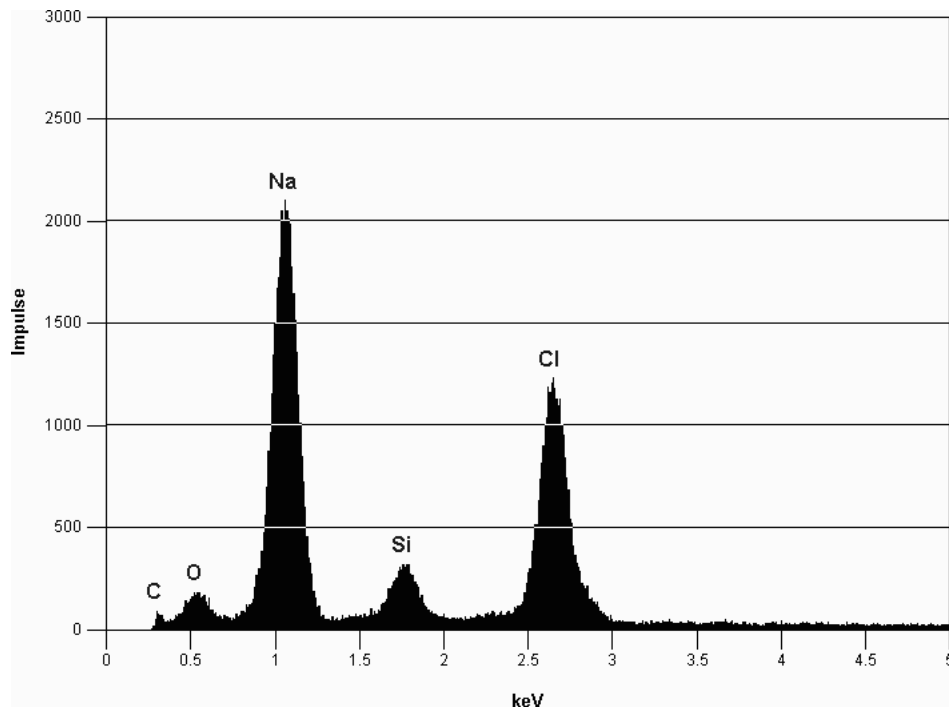


Abbildung 6.3: EDX-Spektrum des Bodensatzes aus Kieler Mono-DI aufgetropft und getrocknet auf einem Siliciumsubstrat, Volumen des Mono-DI in einem Edelstahltopf (Legierung Cr18Ni10) durch Erhitzen reduziert.

den Reflexen dieser Verbindungen wurden keine Hinweise auf weitere kristalline Verbindungen gefunden.

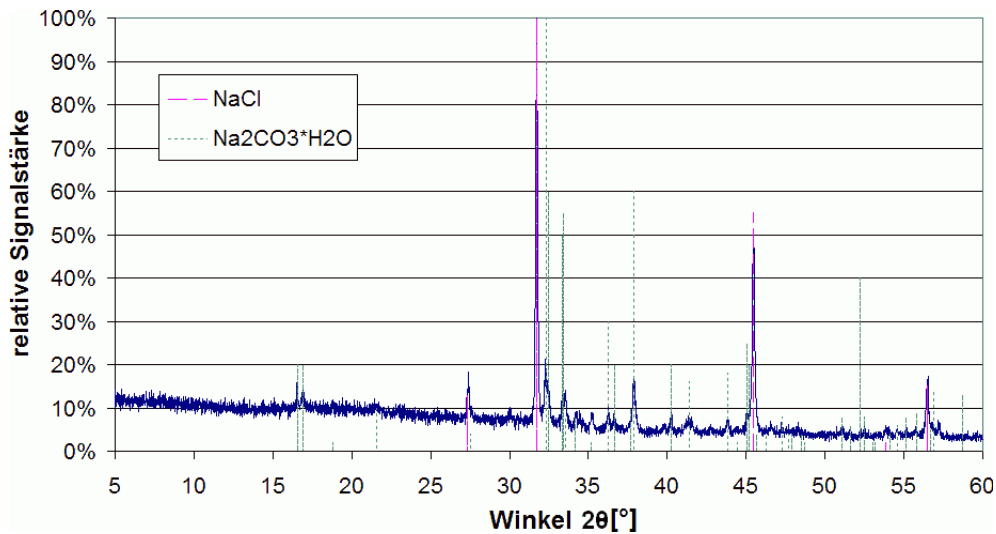


Abbildung 6.4: Pulverdiffraktogramm des Bodensatzes gewonnen aus Kieler Mono-DI.

6.4 CHNS-Elementaranalyse von Feststoffresten gewonnen aus Kieler Mono-DI

Mit einer Elementanalyse wurde bestimmt, wie groß ein möglicher organischer Anteil im Bodensatz ist (siehe Tabelle 6.3). Der Kohlenstoffanteil lag bei unter fünf Gewichtsprozenten und kann den Carbonat-Ionen zugeordnet werden. Die Zugabe von konzentrierter Salzsäure zum Bodensatz führt zu einer heftigen Gasentwicklung, was auf die Anwesenheit von Carbonaten zurückzuführen ist.

Tabelle 6.3: Elementaranalyse des Bodensatzes aus Kieler Mono-DI

Probe	N ₂ [%]	C [%]	H ₂ [%]	S [%]	Gewicht [mg]
#1	0,051	4,43	1,121	0	2,369
#2	0,083	4,294	1,664	0	2,685

6.5 Aufreinigung des Kieler Mono-DI durch Waschen mit Aluminiumoxid

Erfolgreich konnten die Ursachen des Konzentrationseffekts für Siliciumnitrid aus dem Kieler Mono-DI entfernt werden, wenn dieses Wasser vorher mit Aluminiumoxidpulver „gewaschen“ wurde. Aluminiumoxid, welches sehr schnell wieder absedimentiert und im neutralen pH-Bereich ein positives Zetapotential besitzt, wurde mehrmals mit Regensburger Wasser gewaschen. Es wurde nicht gewartet bis sich mögliche kleinere Partikel wieder absetzen konnten, sondern der Überstand wurde schnell abgegossen. Außerdem werden mit dieser Prozedur mögliche, leicht lösliche ionische Verunreinigungen entfernt.

Aluminiumoxid ist selbst in Wasser sehr schlecht löslich und sollte keinen Effekt auf den pH-Wert und die Leitfähigkeit des Wassers haben. Nach drei Waschungen war die verbleibende Lösung klar und zeigte in einer Messung des Zetapotentials einen Wert von -3 mV, d.h. sehr nahe bei Null. Das so aufgereinigte Aluminiumoxid wurde nun mit Mono-DI versetzt. Eine negative kolloidale Verunreinigung wird sich an das positive Aluminiumoxid anlagern. Da das Aluminiumoxidpulver sehr schnell wieder zu Boden sinkt, kann der klare Überstand problemlos abgetrennt werden.

Dieses vorbehandelte Kieler Mono-DI wird mit Siliciumnitrid-Stammlösung versetzt. Parallel wird eine Referenzprobe gleicher Partikelkonzentration mit unbehandeltem Kieler Mono-DI hergestellt. Die Messung der Zetapotentiale ergibt positive Werte für Siliciumnitrid im „gewaschenen“ Wasser ($+20$ mV), im unbehandelten Wasser besitzen die Partikel ein Potential von -30 mV. Der Leitwert ist in beiden Messungen fast identisch mit 8 bzw. $9 \mu\text{S}/\text{cm}$.

6.6 Schlussfolgerungen zur Ursache des Konzentrationseffekts

Durch die vorangegangenen Untersuchungen kann die Ursache für den Konzentrationseffekt bei Siliciumnitrid stark eingegrenzt werden. In den EDX-Spektren von Kieler Mono-DI konnte Natrium, Chlor, Silicium, Sauerstoff und Kohlenstoff nachgewiesen werden. Das Pulverdif-

6 Analyse des Kieler DI-Wassers

fraktogramm zeigt die Präsenz von Natriumchlorid und Natriumcarbonat, welche aber nicht in der Lage waren, Siliciumnitrid umzuladen. Die Elementaranalyse ergab nur geringe Mengen an Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff. Da Kohlenstoff ein Hauptbestandteil des Carbonat-Ions ist, sinkt die Bedeutung organischer Verunreinigungen als Ursache für den Konzentrationseffekt. Dagegen spricht auch die Beobachtung, dass eine Mischung von Kieler Mono-DI und Wasserstoffperoxid noch immer den Konzentrationseffekt zeigt, obwohl viele organische Verbindungen durch Wasserstoffperoxid zersetzt werden.

Für die Umladung im vorliegenden Fall sind sehr wahrscheinlich Kieselsäuren verantwortlich, da im EDX-Spektrum Silicium und Sauerstoff nachweisbar ist und diese Verbindungen in kolloidaler Form nur schwer durch einfache Entsalzungsanlagen entfernenbar sind. So zeigen die Literaturwerte des Zetapotentialverlaufs von Siliciumnitrid im Extremfall starke Ähnlichkeit zu Messungen mit Siliciumoxid. Silicate und kolloidales Siliciumoxid können als eine Art „Surfactant“ eingesetzt werden, um das Partikelverhalten zu beeinflussen. Besonders interessant dabei ist, dass diese Zusätze verträglich mit Halbleiterprozessen sind.

In der Literatur werden bei Zetapotentialmessungen selten die verwendeten Feststoffmengen in der Dispersion angegeben und auch der Silicatgehalt wird nicht dokumentiert. Wie die Untersuchungen mit Siliciumnitrid gezeigt haben, ist der Einfluss des Wassers und die Konzentration der dispergierten Phase sehr groß. Partikelmenge und der Gehalt an Silicat bzw. kolloidalen Teilchen sind wichtige Angaben, wenn man reproduzierbare Messungen erhalten möchte.

7 Partikel und Wafer in elektrolytarmen, wässrigen Medien

Das Verhalten zwischen Partikel und Wafer war und ist Gegenstand ausführlicher Studien in der Halbleiterindustrie. Dabei wurden bisher zwei verschiedene Ansätze verfolgt. Zunächst kann die Partikelabscheidung aus einer Dispersion auf ein sauberes Substrat betrachtet werden. Der Partikel ist somit zu Beginn des Experiments durch sehr viele Lagen Wasser vom Wafer getrennt. In diesem Fall liegen die Teilchen als „dispergierte Partikel“ vor. Das Verhalten dieser Partikel hinsichtlich des Substrats wird maßgeblich durch die anziehenden oder abstoßenden elektrostatischen Kräfte beschrieben. Zum zweiten kann man die Ablösung angetrockneter Partikel von einem Substrat durch eine Reinigungsflüssigkeit untersuchen. Zwischen Partikel und Wafer befindet sich anfangs keine Flüssigkeit, sie sind daher „dehydriert-fixierte Partikel“. Für diese Partikel sind chemische Bindungen und die attraktiven van-der-Waals- Kräfte bestimmend. In dieser Arbeit wurde zusätzlich ein neuer, dritter Ansatz verfolgt, der das Verhalten von Partikeln untersucht, die durch van-der-Waals-Kräfte am Substrat fixiert werden, jedoch noch durch wenige Lagen Wasser von Wafer getrennt sind. Diese werden im weiteren Verlauf „hydratisiert-fixierte Partikel“ genannt.

Elektrolytfreie und damit neutrale Reinigungslösungen finden für die Partikelentfernung in der Halbleiterindustrie keine Anwendung, da weder chemische Bindungen aufgebrochen werden noch die Ausbildung einer elektrostatischen Barriere zwischen Partikel und Substrat unterstützt wird. Eine Möglichkeit um dennoch sicherzustellen, dass auch in solchen Medien keine Partikelabscheidung am Wafer erfolgt, besteht in der Zugabe von oberflächenaktiven Substanzen in Form von Tensiden.

7.1 Unterdrückung der Partikelabscheidung durch Tenside

Es ist bekannt, dass die Partikelabscheidung in neutralen Lösungen durch oberflächenaktive Substanzen (engl. „Surfactant“) gesteuert werden kann, wenn keine Säuren und Basen zugesetzt werden sollen. Tensidmoleküle bestehen aus einer hydrophoben Kohlenwasserstoffkette und einem hydrophilen Rest. Besitzt dieser Rest eine negative Ladung, dann spricht man von einem anionischen Tensid. Kationische Tenside tragen eine positive Ladung. Je nach dem, ob eine Oberfläche hydrophob oder hydrophil ist und welche Art von Ladungsgruppe vorherrscht, lagern sich die Tensidmoleküle an [51]. An eine hydrophobe, positiv geladene Oberfläche ordnen sich anionische Tenside in niedriger Konzentration parallel zum Substrat an, da sowohl der polare als auch der unpolare Teil des Moleküls eine starke Affinität zur Oberfläche besitzt (siehe Abbildung 7.1a). Bei weiterer Tensidzugabe nimmt die Belegung der Oberfläche zu (siehe Abbildung 7.1b und 7.1c) und es kann sich schließlich eine Doppelschicht aus Tensidmolekülen ausbilden (siehe Abbildung 7.1d). Insgesamt findet damit eine Maskierung der ursprünglichen Oberflächenladung statt und die Oberfläche erscheint nun negativ geladen.

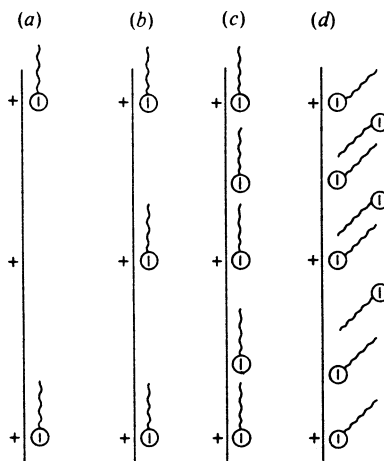


Abbildung 7.1: Steigende Belegung einer hydrophoben, positiv geladenen Oberfläche mit anionischen Tensidmolekülen bei Zunahme der Konzentration der oberflächenaktiven Substanz [51].

Bei einer hydrophilen Oberfläche erfolgt die Adsorption eines entgegen gesetzt geladenen Tensids über den polaren Rest, da die hydrophobe Kohlenwasserstoffkette die Wassermolekü-

le nur schlecht von der Oberfläche verdrängen kann. Dennoch tritt auch in diesem Fall eine Umladung der Oberfläche auf. Ein in positiv geladenes Si_3N_4 -Partikel kann durch Zugabe eines anionischen Tensids an der Abscheidung auf einer negativ geladenen SiO_2 -Oberfläche gehindert werden. Da aber Tensidreste als organische Verunreinigung auf dem Wafer verbleiben können, hat sich die Zugabe von Tensiden bei Halbleiterprozessen nicht durchgesetzt.

7.2 Unterdrückung der Partikelanhaftung durch kolloidales Siliciumoxid

Wie die Versuche in Kiel gezeigt haben, unterdrücken Siliciumoxid- Verbindungen die Abscheidung von Si_3N_4 -Partikeln auf einem SiO_2 -Substrat. Die folgenden Experimente in diesem Kapitel wurden an der Fachhochschule Regensburg durchgeführt. In diesen Versuchen wurde gezielt kolloidales Siliciumoxid zu Dispersionen gegeben, um deren Abscheideverhalten zu verändern.

Versuch zur Abscheidung von Si_3N_4 -Partikeln auf einem Siliciumwafer: Als Substrate sind 6“-Siliciumwafer zur Anwendung gekommen, die mit verdünnten Si_3N_4 -Stammlösungen kontrolliert verunreinigt wurden. Die Partikelbilder wurden mit einem KLA-Tencor Surfscan® 7200 aufgenommen, welches Partikel bis zu 400 Nanometer detektieren kann (siehe Abbildung 7.2). Das Trocknen der Wafer wurde auf einer Waferschleuder durchgeführt (siehe Abbildung 7.3).

Um das Abscheideverhalten von Si_3N_4 -Partikeln auf Wafer zu untersuchen, wurde folgender Versuchsablauf gewählt:

- Erste Verdünnung von 2 ml Si_3N_4 -Stammlösung mit 100 ml Wasser (VLSI)
- Weitere Verdünnung von 0,1 ml vorverdünnter Si_3N_4 -Stammlösung mit 100 ml Wasser (VLSI)
- Einsetzen eines Wafers in die Trockenschleuder
- Überschichten des Wafers mit 20 ml verdünnter Partikeldispersion für zwei Minuten
- Abgießen der Dispersion und „sanftes“ Nachspülen mit Wasser

7 Partikel und Wafer in elektrolytarmen, wässrigen Medien



Abbildung 7.2: KLA-Tencor Surfscan 7200



Abbildung 7.3: Waferschleuder

- Trockenschleudern des Wafers
- Messen der Partikelverteilung (>400 nm) am KLA-Tencor Surfscan 7200
- Reinigen des Wafers mit Ultraschall auf weniger als 300 Partikel, Verwerfen der verdünnten Partikeldispersion

Ergebnis: Diese Versuchssequenz wurde fünfmal durchgeführt und es haben sich dabei sehr reproduzierbar und recht homogen etwa 20.000 Partikel auf dem Wafer abgeschieden (Abbildung 7.4).

Diskussion: siehe Folgeversuch

Versuch zur Abscheidung von Si_3N_4 -Partikeln in Anwesenheit von SiO_2 : Die vorangegangene Versuchsreihe wurde wiederholt, jedoch wurden zu den 100 ml verdünnter Si_3N_4 -Dispersion zusätzlich noch 0,01 ml Ludox® TMA Dispersion hinzu gegeben.

Ergebnis: Auch diese Versuchssequenz wurde fünfmal durchgeführt und es haben sich dabei wiederum sehr reproduzierbar und recht homogen etwa 2.000 Si_3N_4 -Partikel auf dem Wafer abgeschieden (Abbildung 7.5).

7 Partikel und Wafer in elektrolytarmen, wässrigen Medien

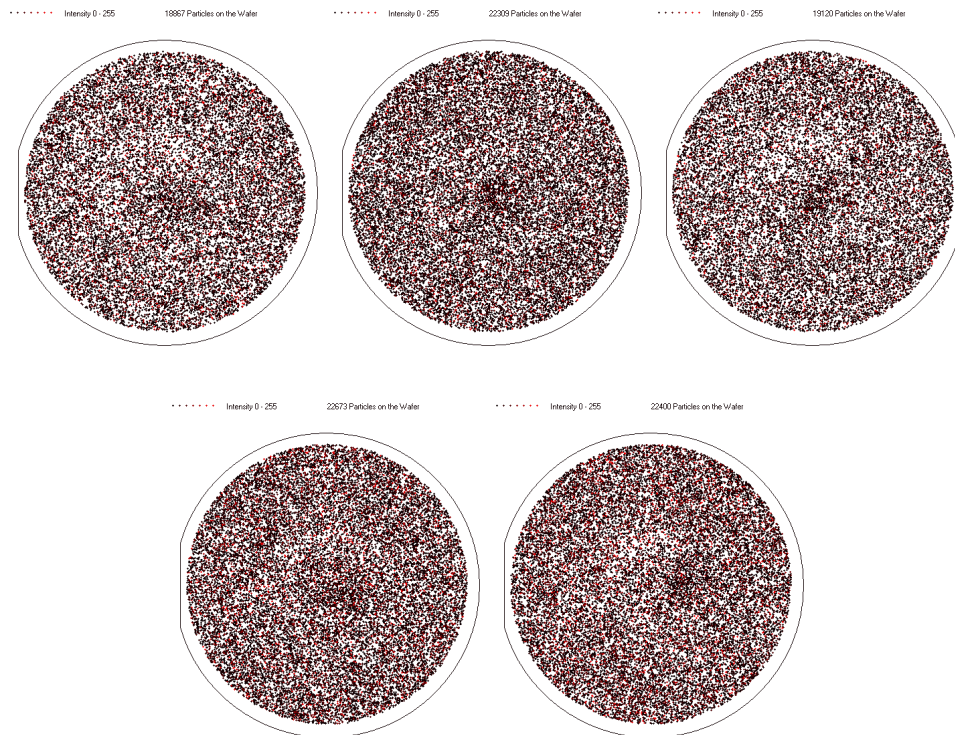


Abbildung 7.4: Verteilung abgeschiedener Si_3N_4 -Partikel (>400 nm, KLA-Tencor Surfscan 7200) auf einem hydrophilen Siliciumwafer in fünf verschiedenen Versuchen.

7 Partikel und Wafer in elektrolytarmen, wässrigen Medien

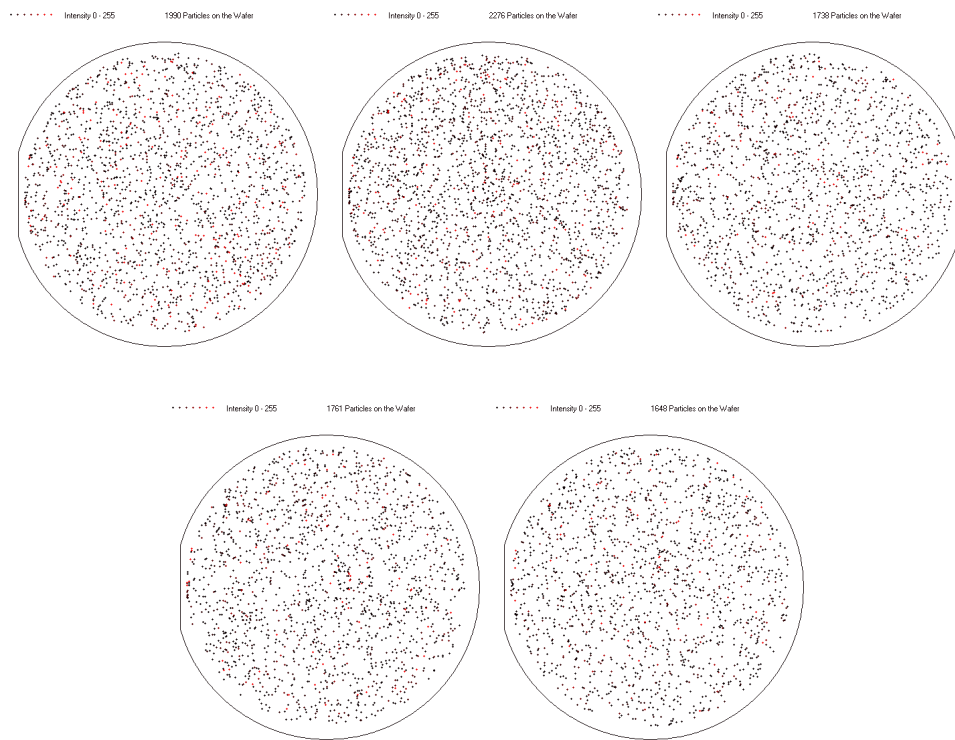


Abbildung 7.5: Verteilung abgeschiedener Si_3N_4 -Partikel (> 400 nm, KLA-Tencor Surfscan 7200) auf einem hydrophilen Siliciumwafer in fünf verschiedenen Versuchen; zu den verdünnten Partikelstammlösungen wurde kolloidales Siliciumoxid (Ludox® TMA) in einem Verhältnis von 10.000 : 1 Volumenteil gegeben.

Diskussion: Der dramatische Unterschied in den Partikelzahlen ist ein klares Anzeichen für die Wirksamkeit von kolloidalem Siliciumoxid, um die Abscheidung von Si_3N_4 -Partikel zu beeinflussen. Wie in Abbildung 7.6 ersichtlich, konnte die Si_3N_4 -Abscheidung durch die Zugabe des Siliciumoxids auf ein Zehntel gesenkt werden.

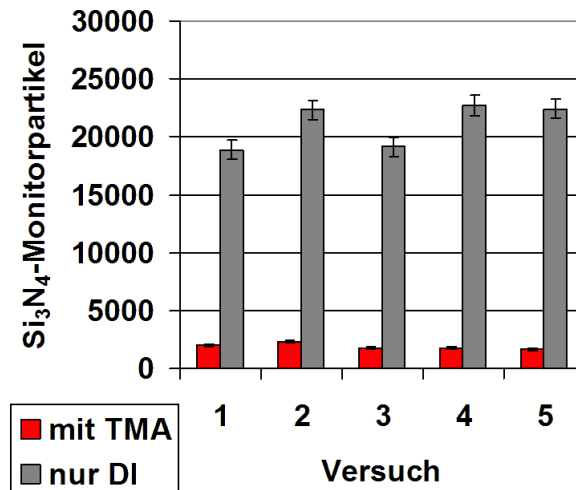


Abbildung 7.6: Abscheideverhalten von Si_3N_4 -Partikeln (>400 nm, KLA-Tencor Surfscan 7200) aus einer Dispersion mit bzw. ohne Zugabe von kolloidalem Siliciumoxid (Ludox® TMA) auf einem hydrophilen Siliciumwafer.

Ludox® TMA enthält 34 Gew.% kolloidales Siliciumoxid mit Teilchengrößen von durchschnittlich 22 nm, welches auch in neutralen Lösungen stabil gegen Verklumpung ist. Den Eigenschaften von kolloidalem Siliciumoxid wird das anschließende Kapitel gewidmet.

Das negativ geladene Siliciumoxid wird aufgrund elektrostatischer Kräfte von der positiven Si_3N_4 -Oberfläche in Wasser ohne Elektrolyten angezogen. Nachdem der Partikel vom Siliciumoxid umhüllt wurde, kann kaum Abscheidung auf dem Siliciumwafer mit einer Oxidschicht erfolgen (siehe Abbildung 7.7).

Versuch zur Abscheidung von Al_2O_3 -Partikeln in Anwesenheit von SiO_2 : Im folgenden Experiment wurden die Si_3N_4 -Partikel durch Al_2O_3 -Teilchen ersetzt. Ansonsten wurde der Ablauf des Versuchs identisch durchgeführt. Die Konzentration der Al_2O_3 -Teilchen wurde in Vorversuchen so bestimmt, dass sich im reinen Wasser wieder etwa 20.000 detektierbare Partikel auf dem Wafer abscheiden.

7 Partikel und Wafer in elektrolytarmen, wässrigen Medien

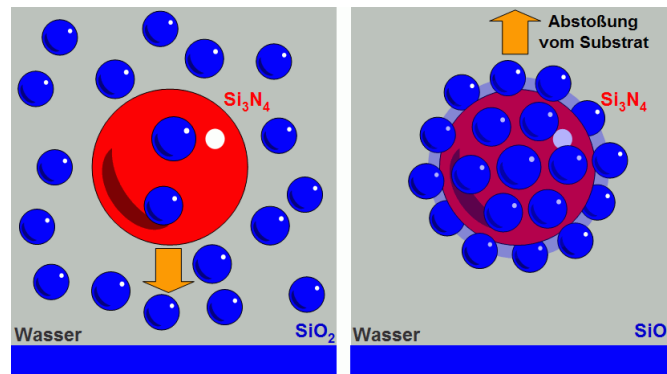


Abbildung 7.7: Umhüllen und maskieren eines positiv geladenen Si_3N_4 -Partikels mit kolloidalem SiO_2 .

Ergebnis: Nach der Zugabe von kolloidalem Siliciumoxid haben sich noch 8.000 Al_2O_3 -Teilchen auf dem Wafer abscheiden können, statt 20.000 Partikel aus reinem Wasser (vgl. Abbildung 7.8).

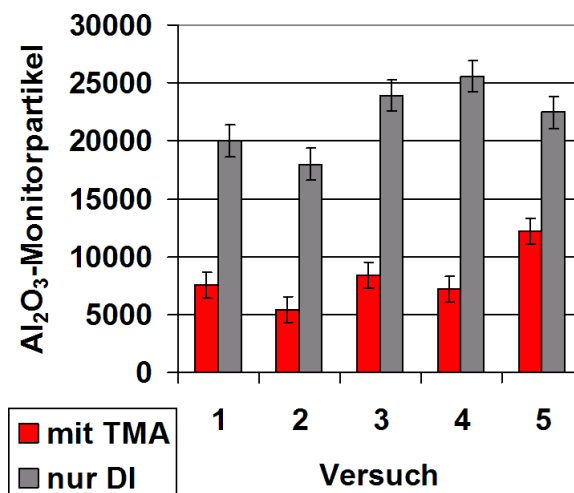


Abbildung 7.8: Abscheideverhalten von Al_2O_3 -Partikel (>400 nm, KLA-Tencor Surfscan 7200) aus einer Dispersion mit bzw. ohne Zugabe von kolloidalem Siliciumoxid (Ludox® TMA) auf einem hydrophilen Siliciumwafer.

Diskussion: Mit diesem Versuch konnte sichergestellt werden, dass die Senkung der Abscheiderate nicht nur ein spezifischer Effekt zwischen Siliciumoxid und Siliciumnitrid ist. In der Gegenprobe mit einer verdünnten SiO_2 -Dispersion ohne Zugabe von Si_3N_4 bzw. Al_2O_3 wurden nur einige hundert Partikel mehr auf dem Wafer detektiert. Dies entspricht Werten, wenn man

einen Wafer mit reinem Wasser benetzt und dann trocknet.

7.3 Wichtige Eigenschaften von kolloidalem Siliciumoxid

Für verschiedene industrielle Anwendungen sind Produkte aus Siliciumoxid, wie Kieselgele, Kieselsäuren, Kieselsole und Wassergläser weit verbreitet. Sie finden beispielsweise Verwendung als Flammschutzmittel, Bindemittel, Stabilisatoren, Trockenmittel und als Poliermittel in der Halbleiterindustrie. Ein wichtiges Zwischenprodukt sind Wassergläser, die durch das Zusammenschmelzen von Alkalicarbonaten (z.B. Na_2CO_3) mit Quarzsand (SiO_2) hergestellt werden. Dadurch entstehen wasserlösliche Alkalisilicate, welche Salze der Orthokieselsäure H_4SiO_4 sind. Orthokieselsäure kommt in allen natürlichen Gewässern in sehr geringer Konzentration vor und konnte bisher noch nicht als freie Säure isoliert werden. In Abbildung 7.9 [52] werden die Herstellungsabläufe zwischen verschiedenen großindustriellen Siliciumoxid-Produkten dargestellt.

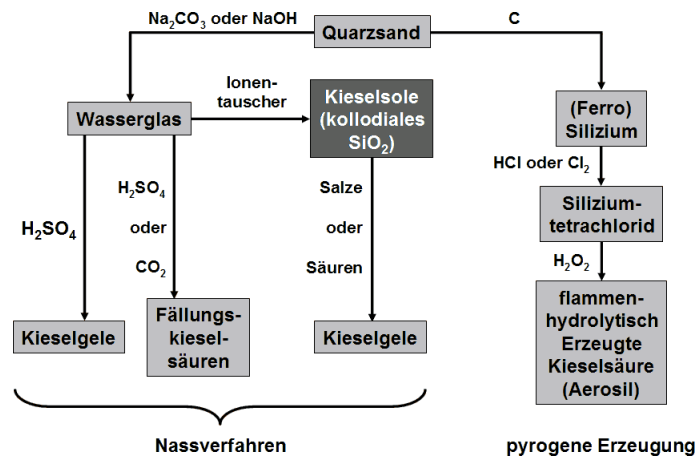


Abbildung 7.9: Übersicht über die Herstellungskette von großindustriellen SiO_2 -Produkten [52].

Die Orthokieselsäure ist bei höheren Konzentrationen instabil und bildet durch Polykondensation dreidimensionale Netzwerke (Kieselgele) oder kolloidale Dispersionen (Kieselsole). Um Wasserglas in kolloidales Siliciumoxid zu überführen, werden Ionentauscher verwendet, da dieser Vorgang durch Salze gestört wird und schwach alkalische pH-Werte unter 10 benötigt werden. Werden Kieselsole mit Salzen oder Säuren versetzt, dann fällt wieder ein Kieselgel aus

7 Partikel und Wafer in elektrolytarmen, wässrigen Medien

(siehe Abbildung 7.10 [53]).

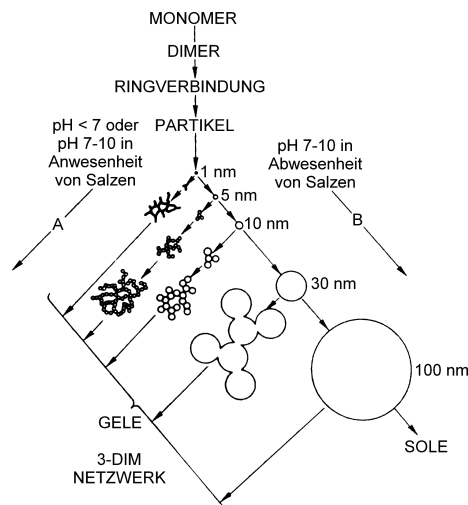


Abbildung 7.10: Prozesskonditionen zur Bildung von Kieselsolen und Kieselgelen [53].

Die Stabilität von Kieselsolen gegenüber Verklumpung ist stark vom pH-Wert abhängig und wird in Abbildung 7.11 [54] dargestellt. Bei hohen pH-Werten über 10,5 geht Siliciumoxid in ionischer Form in Lösung über. In schwachen alkalischen Lösungen bleibt die kolloidale Dispersion stabil, mit Salzzugabe wird sie destabilisiert, da diese die diffuse Ionenhülle um die SiO_2 -Teilchen verringert. Im schwach sauren Bereich bis pH-Werten bis 4 findet eine schnelle Aggregation des Sols statt und es bilden sich Kieselgele. Bei noch niedrigeren pH-Werten befindet sich das Kieselsole in einem metastabilen Zustand. Höchste Stabilität besitzt das Sol am isoelektrischen Punkt bei pH-Werten um 2, was bei Dispersion aus anderen Materialien zu einer sehr schnellen Verklumpung führt. Die genaue Ursache für dieses anomale Stabilitätsverhalten bei Siliciumoxid ist nicht geklärt.

Kieselsole können als großindustrielle Produkte in den verschiedensten Varianten hinsichtlich Partikelgröße und pH-Wert bezogen werden. Für gewöhnlich sind sie in leicht alkalischen Lösungen dispergiert, jedoch wurden in den letzten Jahren Produkte mit sauren oder neutralen pH-Werten verfügbar. Für die Versuche in dieser Arbeit wurde das pH-neutrale Ludox® TMA von Grace verwendet. Die Stabilisierung erfolgt durch feste Oberflächenladungen, die durch Substitution eines geringen Prozentsatzes von Silicium durch Aluminium im Herstellungsprozess

7 Partikel und Wafer in elektrolytarmen, wässrigen Medien

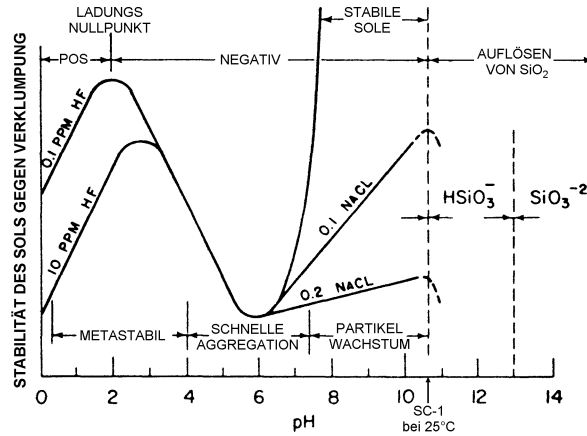


Abbildung 7.11: Stabilität von Kieselsolen in Abhängigkeit von pH-Wert und Salzgehalt [54].

erreicht wird. Aluminiumatome besitzen mit drei Valenzelektronen ein Elektron weniger als Silicium. Damit wird eine negative Oberflächenladung etabliert und es müssen keine weiteren Zusätze für die Stabilisierung verwendet werden.

In der Tabelle 7.1 [55] werden einige neuere Ludox®-Produkte mit deren wichtigen Parametern angeführt:

Tabelle 7.1: Übersicht über die Eigenschaften ausgewählter Ludox® Kieselsole [55]

Ludox®	SK	TMA	PG	CL	CL-P	DF	FM
Stabilisierung	Al	Al	Na ⁺	Cl ⁻	Cl ⁻	Na ⁺	Na ⁺
Partikelladung	negativ	negativ	negativ	positiv	positiv	negativ	negativ
Durchmesser [nm]	12	22	22	12	22	12	5
BET [m ² /g]	230	140	140	230	140	220	450
SiO ₂ [Gew. %]	25	34	25	30	40	40	15
pH-Wert (25°C)	4 – 7	4 – 7	9,3	4,5	3,5 – 4,5	9,7	10,1
Alkali [Gew. %]	–	–	0,11	–	–	0,41	0,37

7.4 Entfernen von hydratisiert-fixierten Si_3N_4 -Partikeln vom Wafer

Wird ein Wafer in eine Dispersion aus Si_3N_4 -Partikeln und Wasser getaucht, werden die Partikel durch elektrostatische Kräfte an die Siliciumoxidschicht an der Waferoberfläche gezogen. Sind die Teilchen durch elektrostatische Kräfte und auch durch van-der-Waals-Wechselwirkungen gebunden, trennt Partikel und Substrat nur noch eine dünne Schicht aus Wasser (siehe Abbildung 7.12).

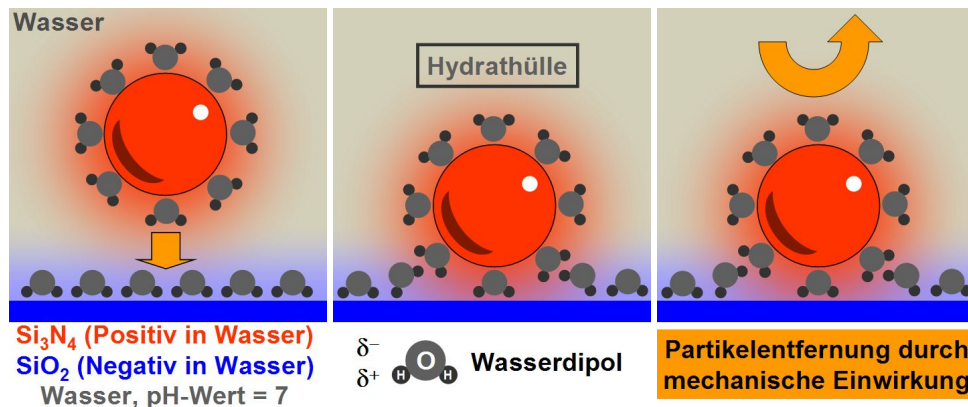


Abbildung 7.12: Elektrostatische Anziehung zwischen einem Si_3N_4 -Partikel und einem SiO_2 -Substrat. Annäherung des Partikels bis zur Hydrathülle, der Partikel ist über van-der-Waals- und elektrostatische Kräfte am Substrat gebunden; Partikel kann noch mit schwachen mechanischen Kräften entfernt werden.

Versuch zur Ablösung noch nicht angetrockneter Si_3N_4 -Partikel vom Wafer: Noch nicht angetrocknete Partikel können noch mit relativ schwachen mechanischen Kräften entfernt werden. Um dies zu zeigen wurde ein Wafer mit Partikellösung überschichtet, die dann abgeschleudert wurde bis sich Interferenzfarben ausbildeten. Mit einer Spritzflasche wurden die Firmeninitialen „S E Z“ mit Wasser aufgezeichnet und der Wafer wurde anschließend trockengeschleudert. Der Wafer wurde mit dem KLA-Tencor Surfscan 7200 für Partikelgrößen ab 400 Nanometer vermessen.

Ergebnis: Der geschriebene Schriftzug ist klar im Partikelbild erkennbar. Außerdem ist eine sehr homogene Verteilung der Teilchen zu beobachten (siehe Abbildung 7.13).

7 Partikel und Wafer in elektrolytarmen, wässrigen Medien

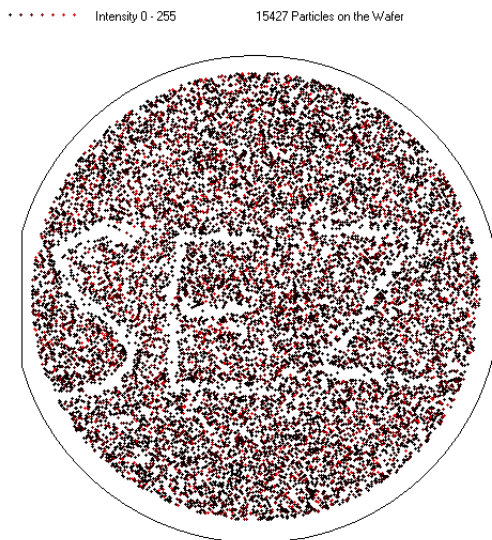


Abbildung 7.13: Lokale Entfernung von Si_3N_4 -Partikeln (>400 nm, KLA-Tencor Surfscan 7200), gebunden durch elektrostatische und van-der-Waals-Kräfte, mit einem scharfen Wasserstrahl von einem hydrophilen Siliciumwafer.

Diskussion: Dieser Versuchsablauf „speichert“ lokale Veränderungen im Partikelmuster. Die Si_3N_4 -Monitorpartikel sind relativ stark über van-der-Waals-Kräfte am Wafer gebunden, da sonst durch die hohen Zentripetalkräfte während des Trockenschrittes am Waferrand eine Abnahme der Partikelzahl zu erkennen wäre.

Auf Basis dieses einfachen Versuchsablaufs wurde untersucht, ob kolloidales Siliciumoxid auch hydratisiert-fixierte Si_3N_4 -Partikel lokal entfernen kann.

Versuch zur lokalen Entfernung von Si_3N_4 -Partikeln durch konzentriertes SiO_2 : Ein Wafer wurde wieder mit Partikellösung überschichtet, abgeschleudert bis zum Auftreten der Interferenzmuster und dann wurde an vier Stellen am Waferrand unverdünntes Ludox® TMA aufgetropft. Mit einer Spitzflasche wurde mit Wasser ein Kreuz auf den Wafer gezeichnet, das die vier Positionen verbindet. Der Wafer wurde kurz abgeschleudert, mit Wasser „sanft“ nachgespült und danach getrocknet (siehe Abbildung 7.14).

Ergebnis: Das Partikelbild (vgl. Abbildung 7.15) zeigt eindeutig die reinigende Wirkung des kolloidalen Siliciumoxids. Es sind klar die Umrisse von fünf Tropfen an vier Positionen auszumachen. Sogar die Drehrichtung der Schleuder ist erkennbar, da rechts von den Tropfen

7 Partikel und Wafer in elektrolytarmen, wässrigen Medien

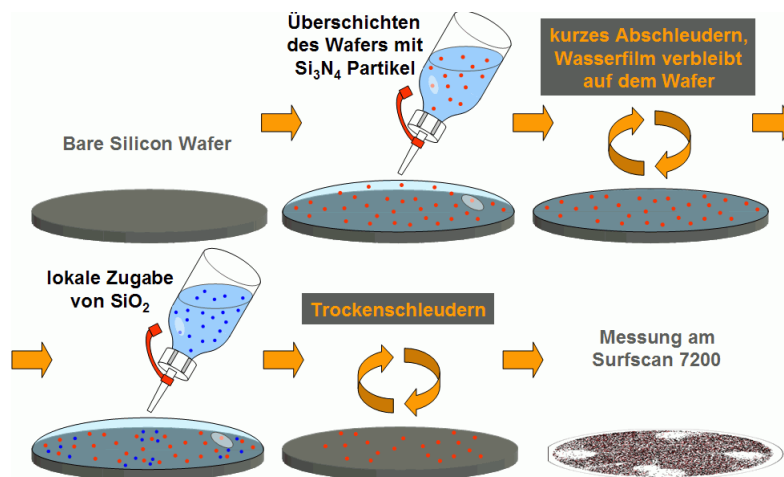


Abbildung 7.14: Prozessablauf eines Experiments zur Reinigungswirkung eines Kieselsocks auf einem Siliciumwafer mit hydratisiert-fixierten Si₃N₄-Partikeln.

die Partikeldichte leicht abnimmt.

Diskussion: siehe Folgeversuch

Versuch zur lokalen Entfernung von Si₃N₄-Partikeln durch verdünntes SiO₂: In einem weiteren Test wurde ein Volumenteil kolloidales Siliciumoxid mit neun Volumenteilen Wasser verdünnt. Ansonsten wurde der gleiche Versuchsablauf wie im vorangegangenen Experiment wiederholt.

Ergebnis: Die Reinigungswirkung der verdünnten SiO₂-Dispersion war nur noch schwach ausgeprägt (siehe Abbildung 7.16).

Diskussion: Um die gemachte Beobachtung in Abhängigkeit der Konzentration der SiO₂-Dispersion in Einklang zu bringen, kann folgende Erklärung gegeben werden. Negativ geladene SiO₂-Teilchen werden von der negativ geladenen SiO₂-Schicht auf dem Wafer abgestoßen. Damit kann eine kolloidale Dispersion aus Ludox TMA nur schlecht zu dem zu entfernenden Si₃N₄-Partikel vordringen. Nur bei einem hohen SiO₂-Anteil von 34 Gew.% in Ludox® TMA tritt eine starke elektrostatische Abstoßungen zwischen den Partikeln innerhalb der Dispersion selbst auf. Die kolloidalen Teilchen werden dann auch in Richtung Substrat verdrängt (siehe Abbildung 7.17) und so steigt die Wahrscheinlichkeit für eine Wechselwirkung mit den Si₃N₄-Monitoreilchen auf dem Substrat.

7 Partikel und Wafer in elektrolytarmen, wässrigen Medien

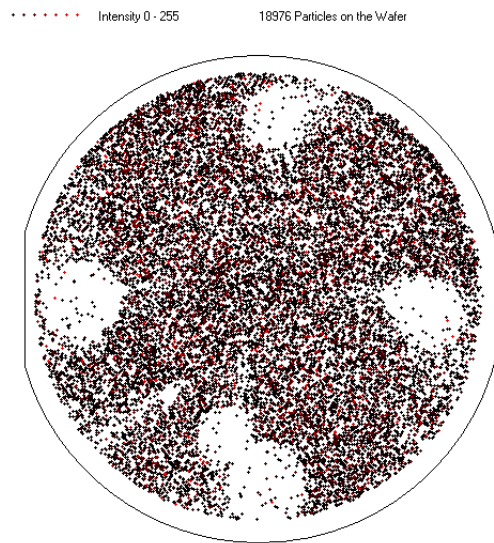


Abbildung 7.15: Gute Reinigungswirkung des unverdünnten Kiesel sols (Ludox® TMA, 34 Gew. %) auf hydratisiert-fixierte Si_3N_4 -Partikel (>400 nm, KLA-Tencor Surfscan 7200).

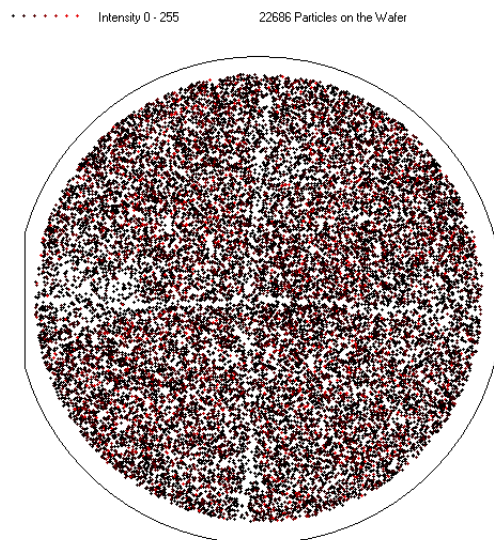
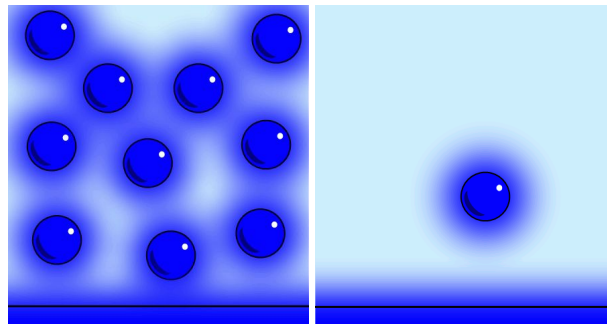


Abbildung 7.16: Schlechte Reinigungswirkung des verdünnten Kiesel sols (Ludox® TMA: H_2O = 1 : 9) auf hydratisiert-fixierte Si_3N_4 -Partikel (>400 nm, KLA-Tencor Surfscan 7200).

7 Partikel und Wafer in elektrolytarmen, wässrigen Medien



(a) Unverdünntes Ludox® TMA (b) Verdünnung Ludox® TMA mit Wasser 1 zu 9

Abbildung 7.17: a) Gegenseitige Abdrängung kolloidaler SiO_2 -Teilchen in einem konzentrierten Kieselgel in Richtung SiO_2 -Substrat, b) Abstoßung eines kolloidalen SiO_2 -Teilchens vom SiO_2 -Substrat in einem verdünnten Kieselgel durch starke elektrostatische Kräfte

Dieses Modell wird durch folgende Übersichtsrechnung unterstützt. Hierfür werden folgenden Stoff- und Materialdaten benötigt:

Dichte ρ_{SiO_2} :	2,2 kg/l
Dichte ρ_{Ludox} :	1,2 kg/l
Teilchenradius a_{SiO_2} :	11 nm
Füllfaktor der dichteste Kugelpackung :	74 Vol. %
Feststoffanteil Ludox® TMA :	34 Gew. %

Konzentriertes Ludox® TMA (34 Gew.%) enthält somit 18,5 Vol.% SiO_2 ($= 1,2\text{kg/l} \cdot 0,34 \div 2,2\text{kg/l}$) mit einem mittleren Teilchenradius von 11 nm. Das Teilchenvolumen könnte somit maximal um den Faktor vier ($= 74 \text{ Vol. \%} \div 18,5 \text{ Vol. \%}$) anwachsen, bis der Füllfaktor der dichtesten Kugelpackung erreicht ist. Für den Teilchenradius würde dies eine Zunahme um etwa fünf Nanometer bedeuten. Wird nun der Feststoffanteil des Ludox® TMA durch Verdünnen mit Wasser um eine Größenordnung gesenkt, dann könnte in diesem Fall ein das Volumen eines SiO_2 -Teilchen um den Faktor 40 ($= 74 \text{ Vol. \%} \div 1,85 \text{ Vol. \%}$) zunehmen, bis der Füllfaktor der dichtesten Kugelpackung erreicht ist. Für den Teilchenradius bedeutet dies eine Zunahme

7 Partikel und Wafer in elektrolytarmen, wässrigen Medien

um etwa 25 Nanometer. Trägt man diese Werte in ein Diagramm der Gesamtwechselwirkung zwischen zwei SiO_2 -Teilchen in Abhängigkeit der Ionenstärke und dem Abstand H der Teilchenoberflächen ein (siehe Abbildung 7.18), dann wird ersichtlich, dass die abstoßende Kraft bei Verdünnung um $3 \cdot kT$ (bei einer Ionenstärke 10^{-5} mol/l) bzw. $5 \cdot kT$ (bei einer Ionenstärke 10^{-4} mol/l) abnimmt. Das entspricht im Mittel etwa 40% von $V_{T,max}$ bei diesen Ionenstärken. Bei noch höheren Ionenstärken geht die abstoßende Kraft gegen Null.

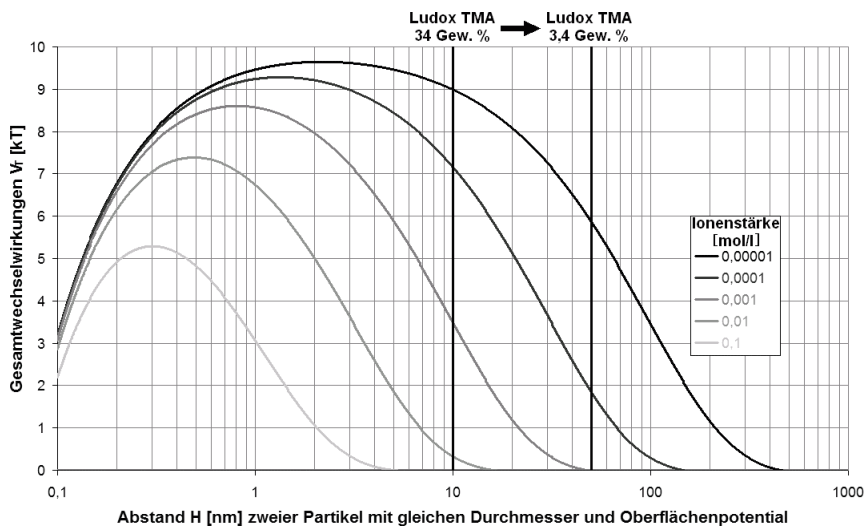


Abbildung 7.18: Gesamtwechselwirkung V_T in Abhängigkeit des Abstandes H bei zwei kolloidalen SiO_2 -Teilchen; Abstände H zwischen den Teilchen in konzentrierter Dispersion und verdünnter Ludox-Dispersion sind mit den vertikalen Marken gekennzeichnet (Radius $a = 11$ nm, $A_{11} = 6,5 \cdot 10^{-20}$ J, $A_{33} = 3,9 \cdot 10^{-20}$ J, $\psi_0 = -30$ mV, $T = 295$ K, mit den Gleichungen (2.16), (2.20) und (2.24))

Mit diesem Modell ist das „Einbrechen“ der Reinigungswirkung bei einer verdünnten Dispersion erklärbar, weil die Verdrängung der SiO_2 -Kolloide in Richtung geladener Waferoberfläche abnimmt.

7.5 Entfernen von dehydriert-fixierten Si_3N_4 -Partikeln vom Wafer

Im nächsten Versuch liegen die Si_3N_4 -Partikel in angetrockneter Form auf dem Wafer vor und sind damit schwieriger zu entfernen. Um diese Partikel vom Wafer abzulösen, muss zunächst der direkte Kontakt zwischen Teilchen und Substrat unterbunden werden. Dies kann durch einen Ätzschritt oder durch einen mechanischen Energieeintrag erfolgen. Da an dieser Stelle neutrale Lösungen untersucht werden, wurde zusätzliche mechanische Energie durch Ultraschall eingebracht. Ohne Ultraschall wurde keine Veränderung der Partikelbildung durch Zugabe von kolloidalem Siliciumoxid beobachtet. Während also hydratisiert-fixierte Partikel mit einer mechanischen Kraft noch relativ leicht zu entfernen sind, ist ein angetrocknetes Partikel durch van-der-Waals-Kräfte und möglicherweise auch durch chemische Bindungen an das Substrat fixiert (siehe Abbildung 7.19).

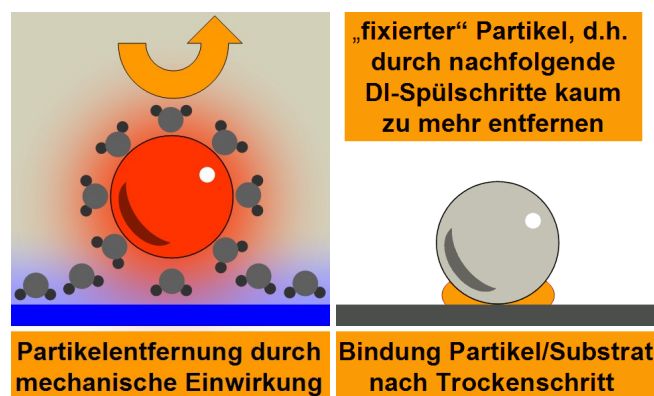


Abbildung 7.19: Überführung von mechanisch relativ leicht entfernbaren hydratisiert-fixierten Si_3N_4 -Partikeln in schwer entfernbare dehydriert-fixierte Partikel durch einen Trockenschritt

Hierfür wurde ein Ultraschallbecken von Sonosys mit einer Erregerfrequenz von einem Megahertz und einer elektrischen Leistungsaufnahme von 1000 Watt benutzt (siehe Abbildung 7.20). Im Ultraschallbecken befinden sich vier Piezoeinheiten in einem Quadranten des Bodens.

Um einen Wafer möglichst homogen mit dem Ultraschallfeld zu erreichen, wurden in dem Experiment die Wafer einzeln prozessiert. An einem Standard-Waferhalter wurde ein Verbin-

7 Partikel und Wafer in elektrolytarmen, wässrigen Medien



Abbildung 7.20: Sonosys Ultraschallbad mit vier Piezokristallen und Generator mit 1000 Watt elektrischer Aufnahme und 1 MHz Erregerfrequenz

dungssteg herausgetrennt, wodurch ein Wafer vollflächig, parallel zu den Piezoelementen beschallt werden kann (siehe Abbildung 7.21).

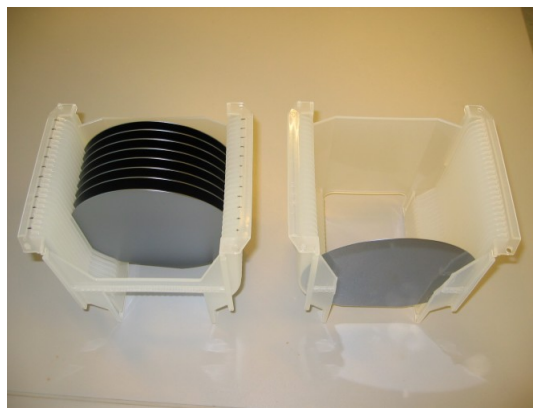


Abbildung 7.21: Vergleich eines Standard-Waferhalters (links) mit einem modifizierten Waferhalter mit herausgesägtem Verbindungsteg (rechts)

Versuch zur Entfernung angetrockneter Partikel vom Wafer durch Ultraschall: Der Versuchsablauf ist an die vorangegangenen Experimente angelehnt. Jedoch wurden dieses Mal fünf verschiedene Wafer und nur eine Verdünnung der Stammlösung verwendet.

Zunächst wurden in einem Referenzversuch fünf Wafer mit Ultraschall und in reinem Wasser gereinigt. Der Versuch erfolgte in folgenden Schritten:

- Erste Verdünnung von 2 ml Si_3N_4 -Stammlösung mit 100 ml Wasser (VLSI)

7 Partikel und Wafer in elektrolytarmen, wässrigen Medien

- Weitere Verdünnung von 0,2 ml vorverdünnter Si_3N_4 -Stammlösung mit 200 ml Wasser (VLSI)
- Einsetzen eines Wafers in die Trockenschleuder
- Überschichten des Wafers mit 20 ml verdünnter Partikeldispersion für zwei Minuten
- Trockenschleudern des Wafers
- Einsetzen des Wafers in den modifizierten Waferhalter
- Eintauchen des Wafers mit der polierten Seite nach unten in das Ultraschallbad mit einem Liter Wasser
- Einschalten des Ultraschalls für fünf Sekunden
- Entnahme des Wafers und Trocknen auf der Waferschleuder
- Messen der Partikelverteilung (>400 nm) am KLA-Tencor Surfscan 7200
- Reinigen des Wafers mit Ultraschall auf weniger als 300 Partikel in etwa einer Minute

Ergebnis: Am Surfscan zeigten sich fünf Partikelbilder, die hinsichtlich Verteilung und Anzahl sehr ähnlich waren (siehe Abbildung 7.22). Es verblieben nach fünf Sekunden Ultraschall etwa 11.000 Partikel auf dem Wafer.

Diskussion: Besonders interessant waren die reproduzierbaren Strukturen, die auf das Problem der inhomogenen Reinigung mit Ultraschall hinweisen. Um Prozesszeiten und Energiekosten zu verringern, werden homogene Schallfelder angestrebt, da beide Größen die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von Kavitationsschäden an den Chipstrukturen erhöhen.

Versuch zur Entfernung angetrockneter Partikel durch Ultraschall und SiO_2 : In der eigentlichen Messreihe wurde zu dem Liter Wasser im Ultraschallbecken 0,1 ml Ludox® TMA gegeben, ansonsten wurde der Versuchsablauf beibehalten.

Ergebnis: Innerhalb der Messreihe wiederholte sich die Partikelverteilung auf den fünf Wafers und im Vergleich zu den vorangegangenen Referenzmessungen sind sehr ähnliche Strukturen zu beobachten (siehe Abbildung 7.23). Die Anzahl der verbliebenen Partikel betrug etwa 4.000 pro Wafer.

7 Partikel und Wafer in elektrolytarmen, wässrigen Medien

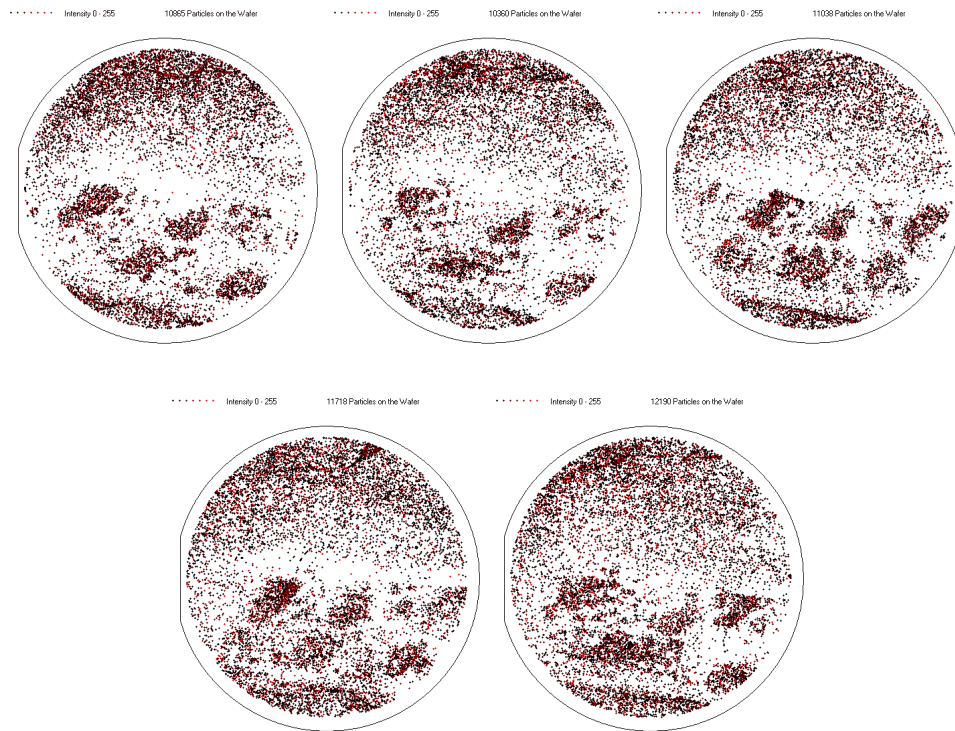


Abbildung 7.22: Verteilung eingetrockneter Si_3N_4 -Partikel (>400 nm, KLA-Tencor Surfscan 7200) auf fünf verschiedenen Wafern nach jeweils fünf Sekunden Ultraschall in reinem Wasser (VLSI)

7 Partikel und Wafer in elektrolytarmen, wässrigen Medien

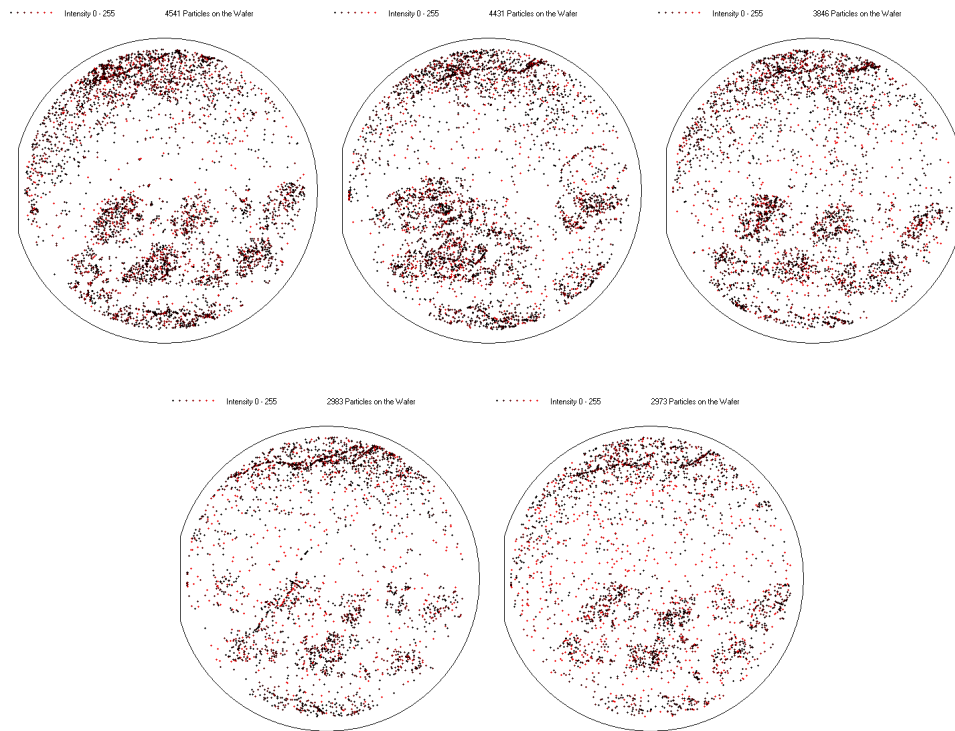


Abbildung 7.23: Verteilung eingetrockneter Si_3N_4 -Partikel (> 400 nm, KLA-Tencor Surfscan 7200) auf fünf verschiedenen Wafern nach jeweils fünf Sekunden Ultraschall in Wasser mit Zusatz eines Kiesel sols (Ludox® TMA)

Diskussion: Vergleicht man die Partikelzahlen zwischen beiden Messreihen, dann kann man den Schluss ziehen, dass die Zugabe von kolloidalem Siliciumoxid bei angetrockneten Partikeln zu einer erhöhten Reinigungsrate führt. Während in Wasser innerhalb von fünf Sekunden die Partikelzahl auf 11.000 sinkt, fällt sie in einer stark verdünnten SiO_2 -Dispersion durchschnittlich auf 4.000 Si_3N_4 -Partikel (vgl. Abbildung 7.24).

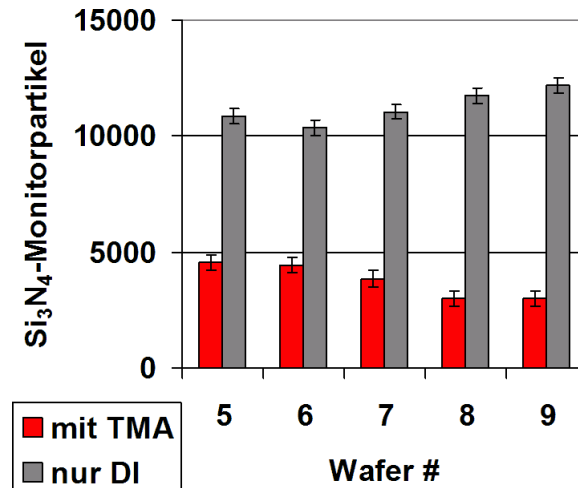


Abbildung 7.24: Si_3N_4 -Partikel (>400 nm, KLA-Tencor Surfscan 7200) auf fünf verschiedenen Wafer nach jeweils fünf Sekunden Ultraschall in reinem Wasser (VLSI) bzw. mit Zusatz eines Kieselsols (Ludox® TMA)

7.6 Einfluss der Waferorientierung auf die Partikelanhaftung

Wird ein Wafer in die Waferschleuder eingesetzt und mit verdünnter Partikelstammlösung überschichtet, dann zeigt seine polierte Seite nach oben. Während des Reinigungsversuchs im Ultraschallbad befand sich der Wafer im Waferhalter mit der polierten Seite nach unten. Ob die Orientierung des Wafers einen Einfluss auf die Partikelabscheidung hat, wurde in einem zusätzlichen Experiment untersucht.

Versuch zum Einfluss der Waferorientierung auf die Abscheidung von Si_3N_4 : Als Tauchbecken für die Wafer wurde das Ultraschallbad genutzt, in welchem sich ein Liter einer verdünnten Si_3N_4 -Stammlösung befand. Die Verdünnung entsprach der Partikelkonzentration, die bei den Versuchen zur Partikelanhaftung und Entfernung auf der Waferschleuder verwendet wur-

7 Partikel und Wafer in elektrolytarmen, wässrigen Medien

de. Der Wafer wurde am Surfscan vorgemessen, dann wurde er im Waferhalter mit der polierten Seite nach unten für zwei Minuten in das Becken gestellt. Der noch nasse Wafer wurde nun mit einer Pinzette gegenüber vom Flat aus dem Becken gezogen, in die Waferschleuder eingesetzt und getrocknet. Nach einer Messung am KLA-Tencor Surfscan 7200 wurde, ohne den Wafer zu reinigen, diese Prozedur noch zweimal wiederholt. Zum Abschluss des Versuchs wurde der Wafer mit der polierten Seite nach oben in den Waferhalter eingesetzt, der weitere Versuchsablauf wurde beibehalten.

Ergebnis: Das erste Partikelbild (vgl. Abbildung 7.25a)) zeigt die Vormessung. Bei den ersten drei Versuchen zeigte sich eine moderate Partikelzunahme, wenn der Wafer mit der polierten Seite nach unten eingetaucht wird. Es zeigen jedoch sich massive Trockenmarken gegenüber vom Waferflat. An diesen Stellen reißt der Wasserfilm auf, wenn der Wafer mit der Pinzette aus dem Becken entfernt wird. Die Partikelzahl nahm erst dramatisch zu, wenn sich der Wafer mit der polierten Seite nach oben beim vierten Versuch in die Dispersion eingetaucht wird (siehe Abbildung 7.25e)).

Diskussion: Diesen überraschend starken Effekt der Waferorientierung kann man mit Überlegungen aus der Theorie zur Sedimentation veranschaulichen. Die Sedimentation wird in der Kolloidchemie zur Bestimmung von Teilchengrößen herangezogen [60].

Ist ein kugelförmiger Partikel mit der Dichte ρ und dem Durchmesser d in einer Flüssigkeit mit der Dichte ρ_0 und der Viskosität η dispergiert, dann bewegt sich dieser mit einer konstanten Geschwindigkeit v , wenn die Gewichtskraft abzüglich des Auftriebs gleich der „Stokes’schen Reibungskraft“ ist:

$$\frac{4}{3}\pi \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^3 \cdot (\rho - \rho_0) \cdot g = 3\pi\eta v d \quad (7.1)$$

(Erdbeschleunigung $g = 9,81m/s^2$)

Besitzt das Teilchen eine höhere Dichte als die Flüssigkeit, dann sinkt es mit der Geschwindigkeit v zu Boden:

$$v = \frac{(\rho - \rho_0) \cdot g}{18\eta} \cdot d^2 \quad (7.2)$$

Formt man die Gleichung um, so dass man die Fallzeit t für eine bestimmte Fallhöhe h erhält,

7 Partikel und Wafer in elektrolytarmen, wässrigen Medien

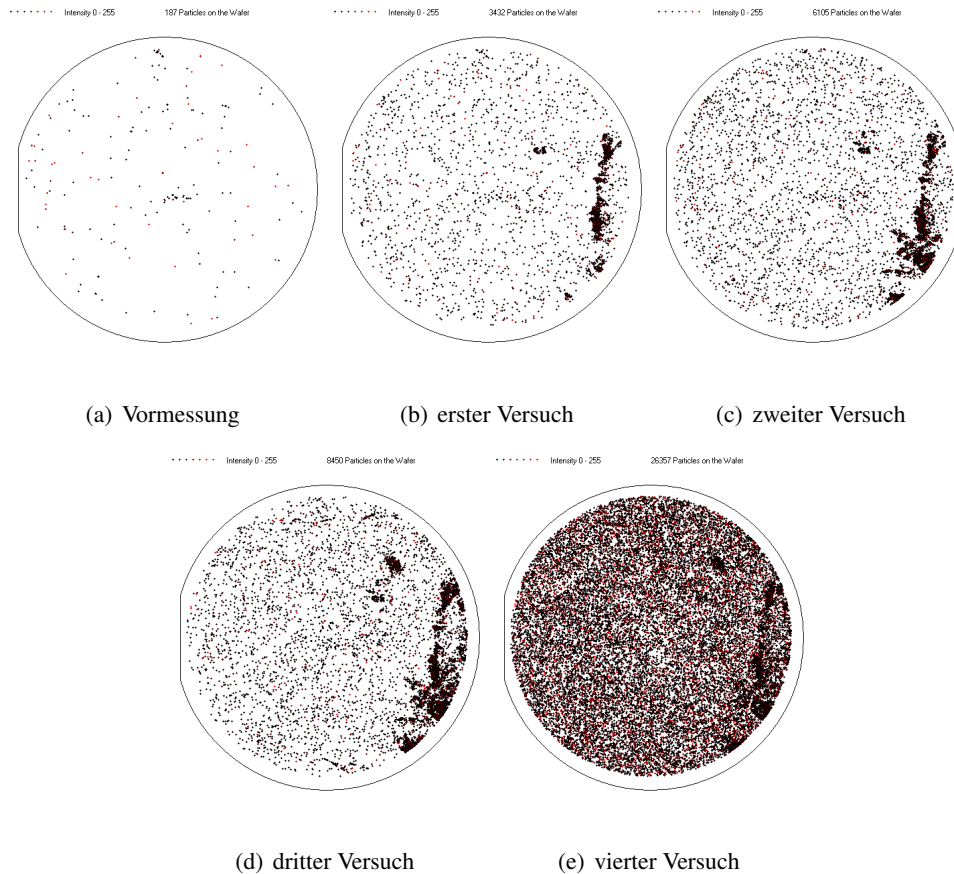


Abbildung 7.25: Einfluss der Waferorientierung auf die Abscheiderate von Si_3N_4 -Partikel ($> 400 \text{ nm}$, KLA-Tencor Surfscan 7200); Zunahme der Partikel in einen kumulierten Versuch: a) Vormessung, b) - d): dreimal eintauchen mit der polierten Waferseite nach unten in eine Dispersion, e) einmal eintauchen mit der polierten Waferseite nach oben

dann ergibt sich folgender Term:

$$t = \frac{18\eta}{(\rho - \rho_0) \cdot g} \cdot \frac{h}{d^2} = K_S \cdot \frac{h}{d^2} \quad (7.3)$$

In Tabelle 7.2 [56] auf Seite 112 sind die Zeiten aufgetragen, die ein Si_3N_4 -Teilchen in Wasser benötigt um $h = 1000 \mu\text{m}$ abzusinken.

Der Eintauchvorgang dauert im Experiment zwei Minuten. In dieser Zeit kann ein $0,4 \mu\text{m}$ Teilchen rund $25 \mu\text{m}$ absinken, und bei größeren Teilchen wird noch viel weniger Zeit benötigt. Daher findet man sehr viel mehr Teilchen auf dem Wafer, wenn die polierte Seite nach oben in die Partikellösung eingetaucht wird. Die minimale Partikelgröße, die das Surfscan 7200 detektieren kann, liegt bei den besagten $0,4 \mu\text{m}$.

Bei Partikeln unter $0,1 \mu\text{m}$ stört die „Brown’sche Molekularbewegung“ zunehmend die Sedimentationsbewegung. Somit dürfte bei aktuellen Strukturgrößen unter 100 nm in der Halbleitertechnik dieser Effekt nicht mehr relevant sein. Für Teilchen über 100 nm könnte man die Empfehlung geben, den Wafer mit der polierten Seite nach unten in eine Flüssigkeit einzutauchen, wenn man eine möglichst geringe Partikelabscheidung erhalten will.

Versuch zum Einfluss der Waferorientierung auf die Abscheidung von Al_2O_3 : Diese Beobachtungen kann man auch für Partikel aus anderen Materialien machen. Der beschriebene Versuch wurde mit einer Dispersion aus Al_2O_3 -Teilchen wiederholt.

Ergebnis: Das Abscheidungsverhalten und die Partikelmuster konnten auch mit Al_2O_3 -Partikel reproduziert werden (siehe Abbildung 7.26).

Diskussion: siehe Vorversuch

7 Partikel und Wafer in elektrolytarmen, wässrigen Medien

Tabelle 7.2: Sedimentationszeiten für Si_3N_4 -Partikel in Wasser für eine Fallstrecke von 1000 μm [56]

Wasser- temperatur	Viskosität $10^3 \cdot \eta$	Schwerefeld $10^6 \cdot K_S$	Si_3N_4 -Teilchendurchmesser d [μm]					
			0,4		1		5	
$^\circ\text{C}$	[$\text{kgm}^{-1}\text{s}^{-1}$]	[m/s]	min	sec	min	sec	min	sec
16	1,109	0,834	86	52	13	54	0	33
17	1,081	0,8129	84	41	13	33	0	33
18	1,053	0,7918	82	29	13	12	0	32
19	1,027	0,7723	80	27	12	52	0	31
20	1,002	0,7535	78	29	12	33	0	30
21	0,9779	0,7354	76	36	12	15	0	29
22	0,9548	0,718	74	48	11	58	0	29
23	0,9325	0,7012	73	3	11	41	0	28
24	0,9111	0,6851	71	22	11	25	0	27
25	0,8904	0,6696	69	45	11	10	0	27

7 Partikel und Wafer in elektrolytarmen, wässrigen Medien

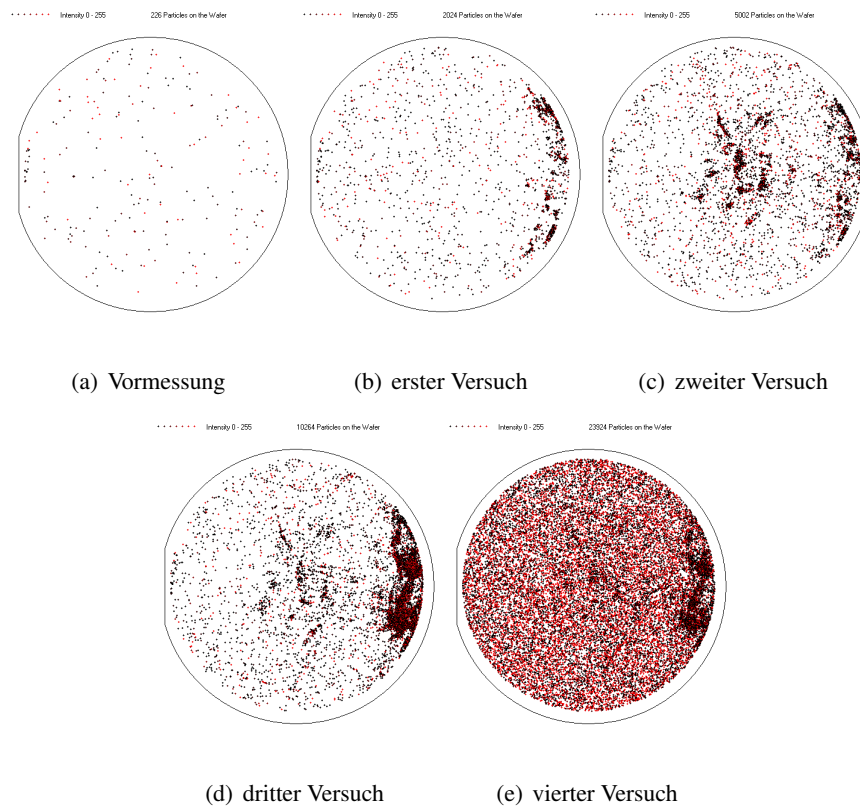


Abbildung 7.26: Einfluss der Waferorientierung auf die Abscheiderate von Al_2O_3 -Partikel ($> 400 \text{ nm}$, KLA-Tencor Surfscan 7200); Zunahme der Partikel in einen kumulierten Versuch: a) Vormessung, b) - d): dreimal eintauchen mit der polierten Waferseite nach unten in eine Dispersion, e) einmal eintauchen mit der polierten Waferseite nach oben

8 Partikel und Wafer in elektrolythaltigen Dispersionen

Nach den erfolgreichen Versuchen in Regensburg mit elektrolytarmen Reinigungsmedien (siehe Kapitel 7) wurden die weiteren Experimente dieser Doktorarbeit im Reinraumlabor der SEZ AG in Villach durchgeführt. Die Experimente mit der lokalen Zugabe von Reinigungsdispersion auf hydratisiert-fixierte Si_3N_4 -Partikel wurden nun auf saure und alkalische Medien übertragen. Für die Partikelmessungen wurde ein KLA-Tencor Surfscan 6220 verwendet (siehe Abbildung 8.1), welches ein Nachfolgemodell des Surfscans 7200 ist.



Abbildung 8.1: Messgerät KLA-Tencor Surfscan 6220 für Partikelgrößen ab 120 nm und Wafergrößen mit bis zu 200 mm Durchmesser

Das neuere Surfscan ist in der Lage kleinere Partikel zu detektieren, jedoch wurden für den Großteil der Versuche wiederum nur Partikel ab 400 Nanometer auf 150 mm Siliciumwafer betrachtet, um den Versuchsablauf beinahe unverändert übertragen zu können. Ein Versuch in

einer stark sauren SiO_2 -Dispersion wurde für Partikelgrößen ab 160 Nanometer durchgeführt. Dieses Experiment stellt chronologisch auch den letzten Versuch dar, der im Rahmen dieser Dissertation durchgeführt wurde.

8.1 Partikelentfernung durch Natriumwasserglas

In diesem Versuch wurde mit stark alkalischem Natriumwasserglas gearbeitet, welches große Mengen an anionischen Silicaten enthält. Durch Verdünnung mit Wasser kann ein Teil der Silicationen ausfallen und es bildet dabei kolloidales Siliciumoxid. Ziel des Versuchs war der Test, ob auch bei einer alternative Quelle für Siliciumoxid eine Reinigungswirkung für noch nicht angetrocknete Si_3N_4 -Partikel zu beobachten ist.

Versuch zur Reinigungswirkung von Natriumwasserglas bei Si_3N_4 -Partikeln: Das Experiment erfolgte in folgenden Schritten, die sich an die bereits durchgeführten Versuche in Regensburg anlehnen:

- Erste Verdünnung von 0,6 ml Si_3N_4 -Stammlösung mit 100 ml Wasser (VLSI)
- Weitere Verdünnung von 0,1 ml vorverdünnter Si_3N_4 -Stammlösung mit 100 ml Wasser (VLSI)
- Verdünnen von 0,1 ml Natriumwasserglas mit 10 ml Wasser (VLSI)
- Einsetzen eines Wafers in die Trockenschleuder
- Überschichten des Wafers mit 20 ml verdünnter Partikeldispersion für zwei Minuten
- Abschleudern der Partikeldispersion bis zur Ausbildung von Interferenzfarben (in der Wafermitte riss der Wasserfilm leicht auf)
- Auftropfen des verdünnten Natriumwasserglases in der Mitte des Wafers
- Kippen der Waferschleuder, Reinigungsmedium läuft zum Waferrand ab
- „sanftes“ Nachspülen mit 100 ml Wasser (VLSI)
- Trockenschleudern des Wafers

8 Partikel und Wafer in elektrolythaltigen Dispersionen

- Messen der Partikelverteilung (>400 nm) am KLA Tencor Surfscan 6220

Ergebnis: Das aufgetropfte Natriumwasserglas hat die Wafermitte während des Versuchs stark benetzt. Im Partikelbild (siehe Abbildung 8.2) ist zu erkennen, dass man am Wafer ausgehend vom Zentrum hydratisiert-fixierte Si_3N_4 -Partikel entfernt hat. Direkt in der Mitte ist ein kleiner Kreis mit einer erhöhten Partikeldichte zu sehen, die auf das Aufreißen des Wasserfilms durch zu langes Trockenschleudern zurückzuführen ist. Die Referenzflächen auf dem Wafer zeigen eine sehr homogene Partikelverteilung.

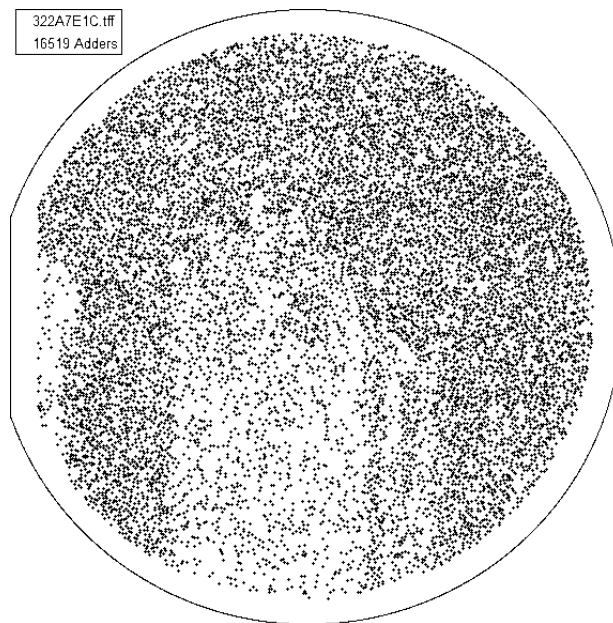


Abbildung 8.2: Entfernung hydratisiert-fixierter Si_3N_4 -Partikel (> 400 nm, KLA-Tencor Surfscan 6220) von einem Siliciumwafer durch lokale Zugabe von verdünntem Natriumwasserglas in die Wafermitte

Diskussion: Die Reinigungswirkung kann durch andere SiO_2 -Quellen hervorgerufen werden und wird nicht durch Verunreinigungen im kolloidalen SiO_2 -Produkt Ludox® TMA verursacht.

8.2 Erweiterung des Reinigungsmodells bei der SC-1-Reinigung

Im wichtigsten Versuch der Doktorarbeit wurde die Reinigungswirkung von SC-1 und einer SC-1 mit kolloidalem Siliciumoxid verglichen.

Versuch zum Einfluss der Waferätzprodukte auf Wirkung von SC-1: Das Siliciumoxidsol wurde hergestellt, indem ein Waferbruchstück in unverdünnter Ammoniaklösung (28 Gew. %, 14,8 mol/l, VLSI-Grad) über Nacht aufbewahrt wurde. Am nächsten Tag hatte sich eine milchige Dispersion aus Siliciumoxid in Ammoniak gebildet. Es wurden zwei SC-1-Mischungen aus Ammoniak (VLSI), Wasserstoffperoxid (VLSI) und Wasser (VLSI) angesetzt, die zwar aus den gleichen Volumenteilen zusammengesetzt waren, aber einmal wurde der „normale“ Ammoniak verwendet, das andere mal wurde der Ammoniak mit Siliciumoxid herangezogen. Beide SC-1-Lösungen enthielten einen Teil Ammoniak (28 Gew. %), ein Teil Wasserstoffperoxid (31 Gew. %) und dreizehn Teile Wasser, was einer alkalischen Lösung mit 1,0 mol/l NH_3 und 0,7 mol/l H_2O_2 und mit einem pH-Wert 10,6 bei Raumtemperatur entspricht.

Der Ablauf des Versuchs erfolgte in folgenden Schritten:

- Erste Verdünnung von 0,6 ml Si_3N_4 -Stammlösung mit 100 ml Wasser (VLSI)
- Weitere Verdünnung von 0,1 ml vorverdünnter Si_3N_4 -Stammlösung mit 100 ml Wasser (VLSI)
- Einsetzen eines Wafers in die Trockenschleuder
- Überschichten des Wafers mit 20 ml verdünnter Partikeldispersion für zwei Minuten
- Abschleudern der Partikeldispersion bis zur Ausbildung von Interferenzfarben
- Auftropfen der SC-1-Lösung (VLSI) in der Nähe des Flats
- Auftropfen der SC-1-Lösung (VLSI) mit kolloidalen Siliciumoxid auf der Gegenseite
- Kippen der Waferschleuder, Reinigungsmedium läuft zum Waferrand ab
- „sanftes“ Nachspülen mit 100 ml Wasser (VLSI)

8 Partikel und Wafer in elektrolythaltigen Dispersionen

- Trockenschleudern des Wafers
- Messen der Partikelverteilung (> 400nm) am KLA-Tencor Surfscan 6220

Ergebnis: Zur großen Überraschung zeigte die konventionelle SC-1 am Waferflat keine Wirkung auf hydratisiert-fixierte Partikel aus Siliciumnitrid. Die elektrostatische Abstoßung zwischen Substrat und Partikel kann die attraktive van-der-Waals-Wechselwirkung nicht überwinden. Da die SC-1-Lösung nur wenige Sekunden auf dem Wafer verbleibt, kann kein Siliciumoxid vom Wafer abgegeben werden. Im Gegensatz dazu reinigte die modifizierte SC-1-Lösung mit kolloidalem Siliciumoxid die Si_3N_4 -Partikel von der Waferoberfläche (vgl. Abbildung 8.3).

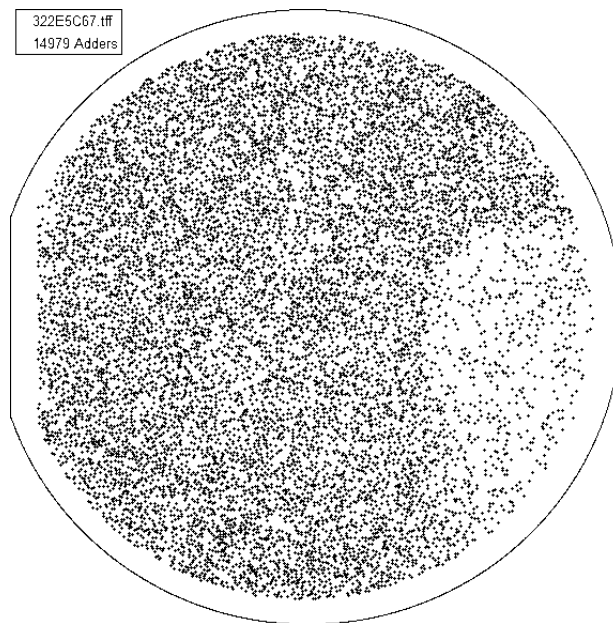


Abbildung 8.3: Entfernung hydratisiert-fixierter Si_3N_4 -Partikel (> 400 nm, KLA-Tencor Surfscan 6220) von einem Siliciumwafer durch lokale Zugabe von mit kolloidalem SiO_2 angereicherter SC-1 gegenüber vom Waferflat; keine Partikelentfernung in siliciumfreier SC-1-Lösung am Waferflat

Diskussion: Für eine effiziente Partikelentfernung sollte eine Reinigungslösung die Wiederanhaftung bereits abgelöster Partikel durch elektrostatische Barrieren unterdrücken, chemische Bindungen durch einen schwachen Ätzangriff aufbrechen und die van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen Partikel und Substrat verringern. Es wurde bereits angesprochen, dass SC-1 einen Sili-

8 Partikel und Wafer in elektrolythaltigen Dispersionen

ciumwafer leicht anätzt und sich eine elektrostatische Barriere zwischen einem Partikel und dem Wafer aufbaut. In der Literatur wurden bisher noch keine Untersuchungen angestellt, ob SC-1 in der Lage ist, die attraktiven van-der-Waals-Wechselwirkungen zu schwächen. Der große Erfolg von SC-1 legt nahe, dass wohl alle drei Komponenten der Partikelentfernung mit ihr wirken sollten. Starke van-der-Waals-Kräfte zwischen zwei Oberflächen können verringert werden, wenn eine der beiden Oberflächen mit einer Anpassungsschicht versehen wird. Besitzt das Material der Anpassungsschicht eine ähnliche Hamakerkonstante wie das Dispersionsmittel (z. B. Wasser), dann findet kaum mehr Anziehung zwischen der Anpassungsschicht und der zweiten Oberfläche statt.

Aus der Abbildung 8.4 (gezeichnet mit Daten aus [57]) kann man entnehmen, wie groß die Hamakerkonstante A_{131} zwischen zwei Oberflächen aus dem gleichen Material in Wasser ist. Für schwerlösliche Salze wie CaF_2 oder Siliciumoxid treten sehr niedrige Werte auf. Damit ist Siliciumoxid für eine Anpassungsschicht besonders geeignet, da dieses bereits auf Siliciumwafern als Oxidschicht vorhanden ist und somit ausgesprochen halbleiterverträglich ist.

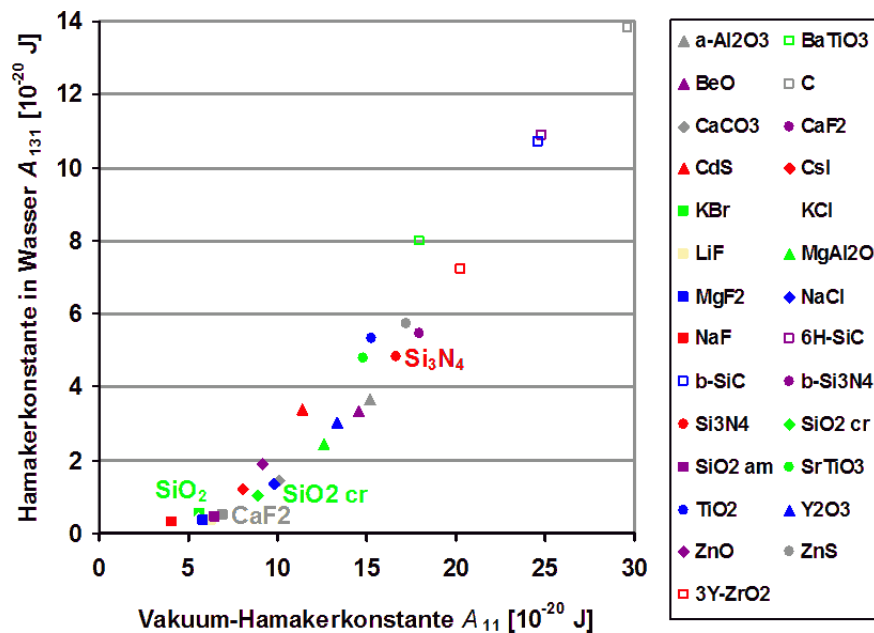


Abbildung 8.4: Auftragung der Vakuum-Hamakerkonstante A_{11} eines Feststoffes gegen die Hamakerkonstante A_{131} zwischen zwei Feststoffoberflächen des gleichen Materials in Wasser

Damit konnte zum ersten Mal gezeigt werden, dass die Ätzprodukte der SC-1- Reinigung in der Lage sind, die van-der-Waals-Kräfte zwischen Partikel und Wafer abzuschwächen.

8.3 Partikelentfernung in sauren Siliciumoxid-Solen

Versuch zur Entfernung von Si_3N_4 vom Wafer in sauren SiO_2 -Dispersionen: Für das Experiment wurden zwei stark verdünnte Dispersionen aus 1 molarer Salzsäure (VLSI) und 1 molarem Ammoniumchlorid (VLSI) mit Ludox® TMA verwendet. Dieses kolloidale Siliciumoxid ist auch in einer sauren Umgebung gegen Verklumpung stabilisiert und eignet sich daher besonders für diesen Versuch. Eine gesättigte Lösung von hochreinem Ammoniumchlorid erhält man, indem tropfenweise rauchende Salzsäure (VLSI) zu Ammoniaklösung (VLSI) bis zum Erreichen eines pH-Werts von 4 gegeben wird. Es bildet sich ein Bodensatz aus kristallinen NH_4Cl und der wässrige Überstand enthält bei Raumtemperatur etwa 6 mol/l gelöstes Salz. Ein Milliliter des Überstandes wurde mit fünf Milliliter Wasser (VLSI) und einem Tropfen Ludox® TMA versetzt. Die rauchende Salzsäure (37 Gew. %) enthält 12,1 mol/l HCl. Ein Milliliter der konzentrierten Salzsäure wurde mit elf Milliliter Wasser (VLSI) und zwei Tropfen Ludox® TMA verdünnt. Beide Probelösungen enthalten damit annähernd die gleiche Konzentration an Chlorid und kolloidalem Siliciumoxid, sind jedoch im pH-Wert stark unterschiedlich. In der Ammoniumchlorid-Lösung liegt ein pH-Wert von ca. 5 vor. Bei diesem pH-Wert sind das SiO_2 -Substrat und ein Si_3N_4 -Partikel an ihren Oberflächen entgegengesetzt geladen. Durch die hohe Ionenstärke von 1 mol/l werden die Oberflächenpotentiale von Substrat und Partikel bereits nach wenigen Nanometern abgeschirmt, eine elektrostatische Anziehung findet kaum statt. Nähert sich ein Partikel zufällig der Waferoberfläche, dann wird er durch attraktive van-der-Waals-Kräfte in einem hydratisiert-fixierten Zustand an das Substrat gebunden. In der Salzsäure würden sich Substrat und Partikel elektrostatisch abstoßen, die Reichweite der Oberflächenladung ist aber auch in dieser Lösung sehr reduziert. Es kommt wiederum die van-der-Waals-Anziehung bei kleinen Abständen im Bereich von wenigen Nanometern zum Tragen.

Der weitere Ablauf des Versuchs erfolgte in den folgenden, bekannten Schritten:

- Erste Verdünnung von 0,6 ml Si_3N_4 -Stammlösung mit 100 ml Wasser (VLSI)

8 Partikel und Wafer in elektrolythaltigen Dispersionen

- Weitere Verdünnung von 0,1 ml vorverdünnter Si_3N_4 -Stammlösung mit 100 ml Wasser (VLSI)
- Einsetzen eines Wafers in die Trockenschleuder
- Überschichten des Wafers mit 20 ml verdünnter Partikeldispersion für zwei Minuten
- Abschleudern der Partikeldispersion bis zur Ausbildung von Interferenzfarben
- Auftropfen der 1 molaren Salzsäure (VLSI) mit kolloidalen Ludox® TMA in der Nähe des Flats
- Auftropfen des 1 molaren Ammoniumchlorids SC-1 (VLSI) mit kolloidalen Ludox® TMA auf der Gegenseite
- Kippen der Waferschleuder
- „sanftes“ Nachspülen mit 100 ml Wasser (VLSI)
- Trockenschleudern des Wafers
- Messen der Partikelverteilung ($> 400\text{nm}$) am KLA-Tencor Surfscan 6220

Ergebnis: Auf dem Partikelbild (vgl. Abbildung 8.5) zeichnen sich ganz klar die Stellen ab, auf welche die sauren SiO_2 -Dispersionen aufgetropft wurden und durch den Kippvorgang abgelaufen sind. Es wurden lokal die Si_3N_4 -Partikel vom Wafer entfernt, während auf den unbehandelten Stellen des Wafers eine homogene Partikelverteilung mit hoher Teilchendichte vorliegt.

Diskussion: In der Halbleiterindustrie gibt es aus wirtschaftlichen Erwägungen immer einen Trend einzelne Prozessschritte zusammen zu fassen. Aus diesem Grund gibt es den lange gehegten Wunsch, die alkalische Partikelreinigung mit einer sauren Reinigung für die Metallentfernung zu kombinieren. Versucht man mit nur einem nasschemischen Schritt sowohl Partikel als auch metallische Verunreinigungen von einem Wafer zu entfernen, müssen in einer sauren Lösung die starken van-der-Waals-Kräfte zwischen Partikel und Substrat überwunden werden. Im Experiment konnte gezeigt werden, dass die Zugabe von kolloidalem Siliciumoxid auch in

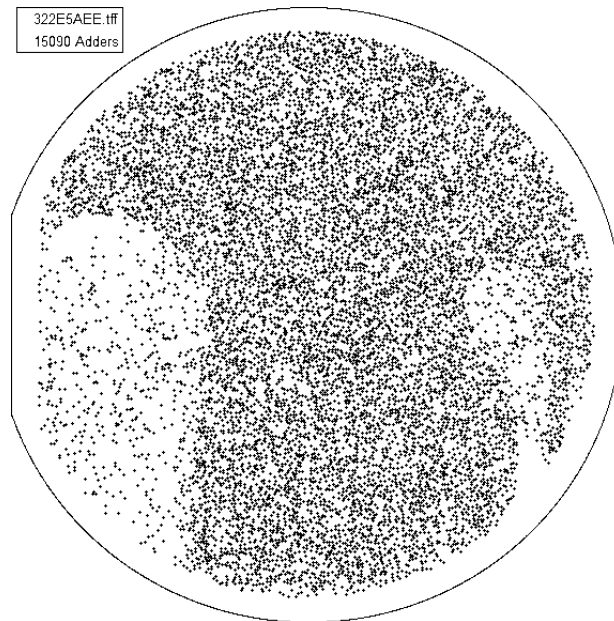


Abbildung 8.5: Entfernung hydratisiert-fixierter Si_3N_4 -Partikel (>400 nm, KLA-Tencor Surfscan 6220) von einem Siliciumwafer durch lokale Zugabe von mit kolloidalem SiO_2 (Ludox® TMA) angereicherter, einmolarer Salzsäure am Waferflat; erfolgreiche Partikelentfernung auch in einmolarer Ammoniumchloridlösung mit kolloidalen SiO_2 (Ludox® TMA) gegenüber von Waferflat

sauren Reinigungsmedien zur Ablösung noch nicht angetrockneter Monitorpartikel führt. Der pH-Wert spielt bei der Partikelentfernung insgesamt gesehen nur eine untergeordnete Rolle, da hydratisiert-fixierte Si_3N_4 -Partikel von einem Siliciumwafer in sauren, fast neutralen und alkalischen SiO_2 -Dispersion entfernt wurden. Für die Entfernung angetrockneter Partikel ist eine Kombination mit Ultraschall sinnvoll. In einer sauren Lösung könnte auch die Zugabe von extrem verdünnter Flusssäure die chemischen Bindungen zwischen Siliciumwafer und Partikel aufbrechen.

Versuch zur Überprüfung der Notwendigkeit von SiO_2 für die Reinigung: Gemäß den vorangegangenen Experimenten wurde am Flat des Wafers 1 molares Ammoniumchlorid ohne Siliciumoxid aufgetropft. Gegenüber vom Flat wurde eine Dispersion aus vierzehn Volumenteilen 1 molaren Ammoniumchlorids (VLSI) mit einem Volumenteil Ludox® TMA aufgetragen.

Ergebnis: Während NH_4Cl allein nicht in der Lage ist die Partikel zu entfernen, sieht man bei der SiO_2 -Dispersion eine Veränderung des Partikelbildes. Es wurden Si_3N_4 -Partikel entfernt, doch durch die sehr hohe Konzentration von SiO_2 fand eine Abscheidung des Kieselsols statt. Sichtbar wird dies durch die speichenartigen Partikelmuster, die durch das Abschleudern hervorgerufen werden. Dort wo das Kieselsol durch das Kippen des Wafers verlaufen und sich damit verdünnen konnte, sieht man eine Zone mit sehr wenigen Si_3N_4 -Partikeln (vgl. Abbildung 8.6).

Diskussion: Verzichtet man auf die Zugabe von Siliciumoxid, kann das Reinigungsmedium keine hydratisiert-fixierten Partikel mehr entfernen. Die Notwendigkeit für die Anwesenheit von Siliciumoxiden für die Reinigung wurde im Experiment klar bestätigt.

Versuch zur Entfernung kleinerer Si_3N_4 -Partikeln in saurerer SiO_2 -Dispersion: Bisher wurden nur Versuche für das Reinigungsvermögen von Si_3N_4 -Partikeln nur ab 400 Nanometer Durchmesser vorgestellt. Für ein weiteres Experiment wurde nun das Verhalten von Si_3N_4 -Partikel ab einer Größe von 160 nm betrachtet. Der Ablauf des Versuchs erfolgte in den folgenden, bekannten Schritten:

- Erste Verdünnung von 0,2 ml Si_3N_4 -Stammlösung mit 100 ml Wasser (VLSI)
- Weitere Verdünnung von 0,1 ml vorverdünnter Si_3N_4 -Stammlösung mit 100 ml Wasser (VLSI)

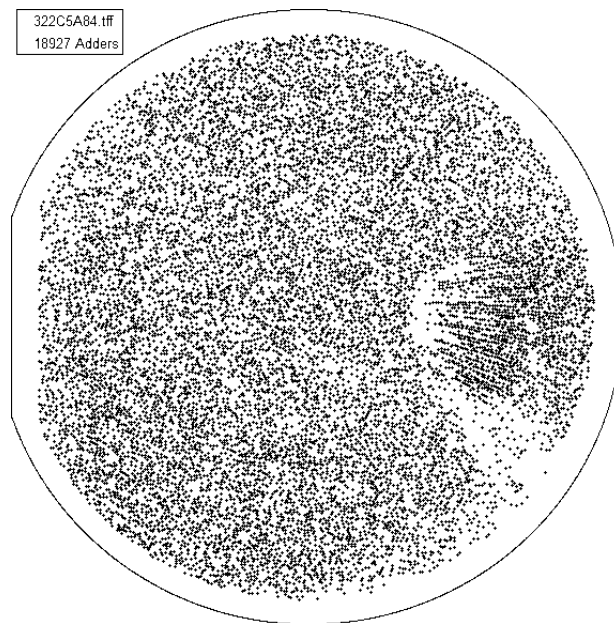


Abbildung 8.6: Entfernung hydratisiert-fixierter Si_3N_4 -Partikel (> 400 nm, KLA-Tencor Surfscan 6220) von einem Siliciumwafer durch lokale Zugabe von mit kolloidalem SiO_2 (Ludox $\text{\textcircled{R}}$ TMA) angereicherten einmolarer Ammoniumchloridlösung (VLSI) gegenüber vom Waferflat; SiO_2 -Partikelabscheidung wegen sehr hoher SiO_2 -Konzentration; keine Partikelentfernung in einmolarer Ammoniumchloridlösung (VLSI) ohne Zusatz von SiO_2 am Waferflat

8 Partikel und Wafer in elektrolythaltigen Dispersionen

- Einsetzen eines Wafers in die Trockenschleuder
- Überschichten des Wafers mit 20 ml verdünnter Partikeldispersion für zwei Minuten
- Abschleudern der Partikeldispersion bis zur Ausbildung von Interferenzfarben
- Auftropfen von 0,1 molaren Salzsäure (VLSI) auf der dem Flat gegenüberliegenden Waferseite
- Auftropfen von 0,1 molaren Salzsäure (VLSI) mit kolloidalen Ludox® TMA in der Nähe des Flats (100 ml HCl 37 Gew. % : 1 ml Ludox® TMA)
- Kippen der Waferschleuder
- Trockenschleudern des Wafers
- Messen der Partikelverteilung (> 160 nm) am KLA-Tencor Surfscan 6220

Ergebnis: Im Partikelbild ist zu erkennen, dass man lokal durch das Auftropfen saurer SiO₂-Dispersion die noch nicht angetrockneten Monitorpartikel entfernt hat. Die Referenzflächen auf dem Wafer zeigen eine sehr homogene Partikelverteilung (siehe Abbildung 8.7).

Diskussion: Mit diesem Versuch wurde gezeigt, dass die beobachteten Reinigungseffekte bei hydratisiert-fixierten Si₃N₄-Partikel auch bei kleineren Teilchengrößen noch ihre Gültigkeit behalten.

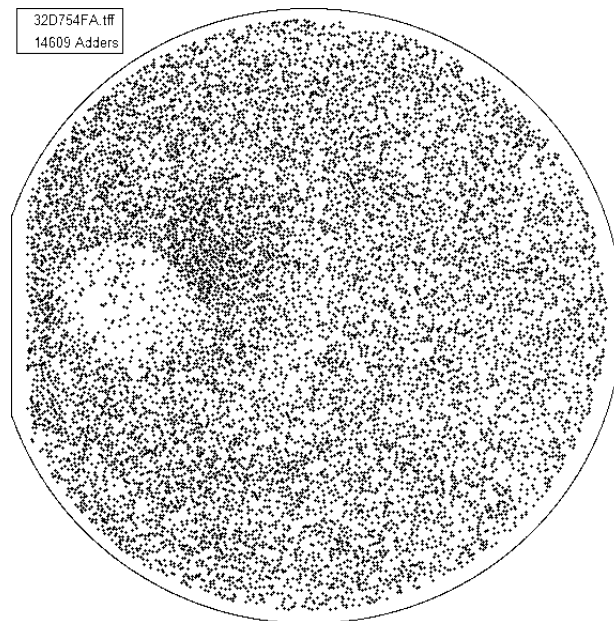


Abbildung 8.7: Entfernung hydratisiert-fixierter Si_3N_4 -Partikel (> 160 nm, KLA-Tencor Surfscan 6220) von einem Siliciumwafer durch lokale Zugabe von mit kolloidalem SiO_2 (Ludox [®] TMA) angereicherte 0,1 molaren Salzsäure (VLSI) am Waferflat; keine Partikelentfernung durch 0,1 molare Salzsäure (VLSI) gegenüber vom Waferflat

9 Alternativen für kolloidales Siliciumoxid

Bei weiteren Versuchen zur Entfernung von hydratisiert-fixierten Si_3N_4 -Partikeln von einem Wafer wurde der Einfluss von Salzen untersucht. Hierfür wurden einmolare Lösungen verschiedener Ammoniumsalze und anderer leichtlöslicher Salze auf einen Wafer mit noch nicht eingetrockneten Si_3N_4 -Monitorpartikeln getropft. Die Vorgehensweise entspricht dem Ablauf in den bereits vorgestellten Experimenten. Von besonderer Bedeutung sind Ammoniumsalze, da sie Metallkationen nur als Verunreinigung in eine Reinigungslösung eintragen und damit verträglich zu Halbleiterprozessen sind.

9.1 Partikelentfernung durch eine spezielle NH_4Cl -Probe

Ausgenommen von einer Probe Ammoniumchlorid vom Hersteller „Riedel De Haen“ konnte keine Veränderung in den Partikelmustern auf dem Wafer ausgemacht werden. Während diese recht alte Probe Ammoniumchlorid hydratisiert-fixierte Partikel sehr gut vom Wafer entfernt (siehe Abbildung 9.1), konnte dieser Effekt bei hochreinem Ammoniumchlorid aus VLSI-Salzsäure und VLSI-Ammoniak nicht beobachtet werden. Das Ammoniumchlorid von „Riedel De Haen“ erfüllt die Anforderungen, die an pharmazeutische Produkte gestellt werden, gemäß dem „Deutschen Arzneibuch, 6. Auflage“ (DAB 6, siehe Anhang Kapitel 12.2).

Da Ammoniumchlorid hygroskopisch ist, bestand die Möglichkeit, dass die besagte Probe eine Rieselhilfe enthält. Rieselhilfen sind wasserunlösliche, hydrophobierende oder Feuchtigkeit adsorbierende Stoffe, wie z.B. Kieselgur, pyrogene Kieselsäure, Tricalciumphosphat, Calciumsilicaten, Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, Magnesiumcarbonat, Zinkoxid, Stearaten und Fettaminen [58].

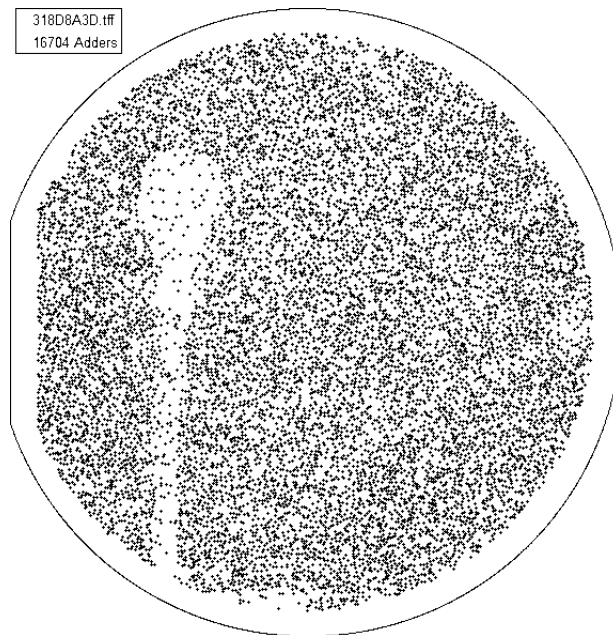


Abbildung 9.1: Entfernung hydratisiert-fixierter Si_3N_4 -Partikel (> 400 nm, KLA-Tencor Surfscan 6220) von einem Siliciumwafer durch lokale Zugabe von Ammoniumchloridlösung (hergestellt mit NH_4Cl von Riedel De Haen, Reinheit DAB 6) am Waferflat; keine Partikelentfernung durch Natriumchlorid gegenüber vom Waferflat

9.2 Analyse der NH_4Cl -Probe in Bezug auf den SiO_2 -Gehalt

Wie die Experimente mit kolloidalem Siliciumoxid gezeigt haben, könnte die Reinigungswirkung dieser Salzprobe durch Siliciumverbindungen, die als Rieselhilfen dienen, erklärt werden. Um diese Überlegung zu überprüfen, wurden an der Fachhochschule Regensburg EDX-Messungen durchgeführt. Bis auf Spuren von Gold, das bei der Probenpräparation im Elektronenmikroskop seine Anwendung findet, konnten keine weiteren Verunreinigungen im Ammoniumchlorid festgestellt werden (siehe Abbildung 9.2).

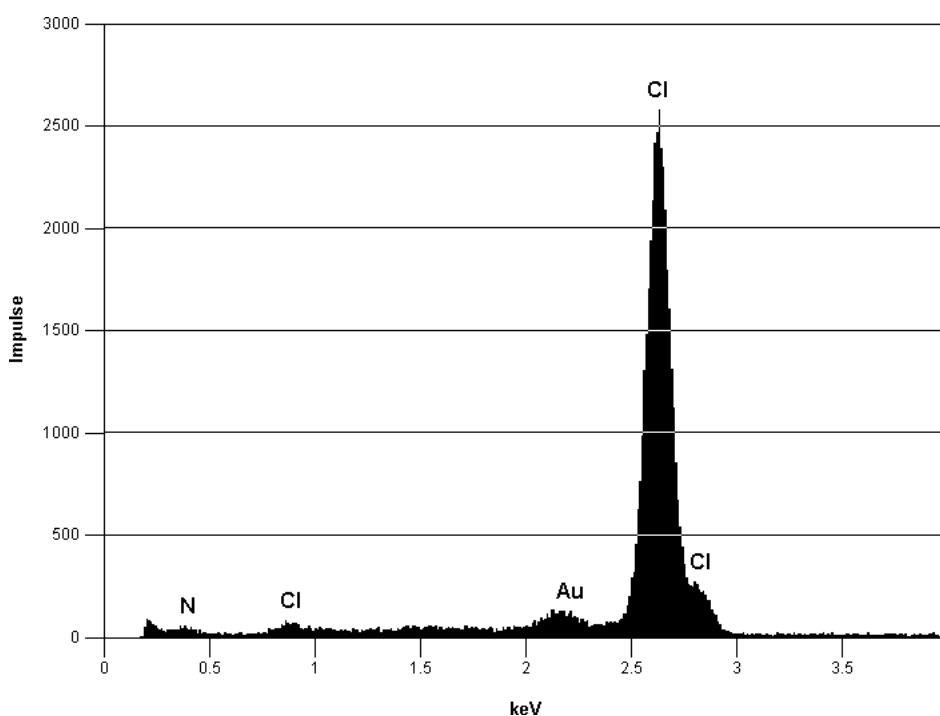


Abbildung 9.2: EDX-Spektrum der Ammoniumchloridprobe von Riedel De Haen (Reinheit DAB 6)

Versuch zur Bestimmung des SiO_2 -Gehalts in NH_4Cl durch AAS-Messungen: Da eine EDX-Messung nicht für spurenanalytische Nachweise geeignet ist, wurden mit dem AAS (Atomabsorptionsspektrometer) hochempfindliche Messungen für Silicium durchgeführt. Zunächst wurden Kalibriermessungen für den Siliciumgehalt mit dem Standard-Additionsverfahren erstellt (siehe Tabelle 9.1).

Trägt man die Messergebnisse graphisch auf, so erhält man den erwünschten linearen Zusam-

Tabelle 9.1: Zusammensetzung der Ausgangslösungen für eine Kalibrierkurve bei der quantitativen Bestimmung des Siliciumsgehalts am AAS mit dem Standard-Additions-Verfahren

Probe	Silicium [$\mu\text{g/l}$]	Std. [%]	Schnitt	1. Messung	2. Messung
Nullprobe	0	22,3	0,0075	0,0063	0,0087
1. Lösung	20	4,9	0,0212	0,0220	0,0205
2. Lösung	40	8,2	0,0430	0,0405	0,0455
3. Lösung	60	9,9	0,0689	0,0641	0,0737
4. Lösung	80	7,2	0,1026	0,0974	0,1079
5. Lösung	100	10,5	0,1274	0,1180	0,1368
0,02m NH_4Cl	5,5	11,8	0,0069	0,0075	0,0063

menhang zwischen Siliciumkonzentration und Absorption (siehe Abbildung 9.3).

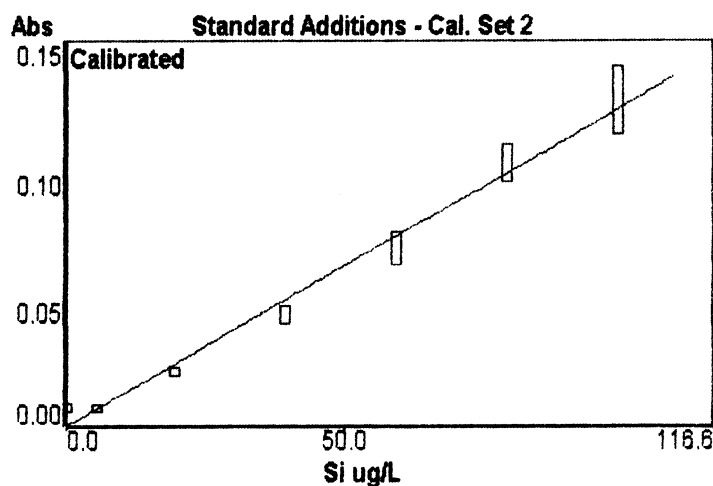


Abbildung 9.3: Kalibriergerade für die quantitative Bestimmung des Siliciumgehalts am AAS

Ergebnis: Vergleicht man die gemessenen Siliciumkonzentrationen (siehe Tabelle 9.1) bei der Nullproben mit den NH_4Cl -Lösungen von Riedel De Haen, so kann man keine erhöhten Siliciumwerte im Salz feststellen.

Diskussion: Damit kann man Siliciumverbindungen im Ammoniumchlorid als Ursache für die Reinigungswirkung ausschließen. Dennoch zeigt diese Probe NH_4Cl , dass weitere Stoffe

Tabelle 9.2: Vergleich des Siliciumgehaltes für das Ammoniumchlorid (Riedel De Haen) mit Referenzproben durch quantitative Messungen am AAS

Probe	Silicium [$\mu\text{g/l}$]	Std. [%]	Schnitt	1. Messung	2. Messung
Nullprobe	5,8	18,6	0,0073	0,0063	0,082
100 ppb Si	132,2	6,8	0,0824	0,0784	0,0864
0,02m NH_4Cl	7,9	6,2	0,0099	0,0095	0,0103
Nullprobe	9,2	7,8	0,0115	0,0121	0,0108
100 ppb Si	109	10,7	0,0679	0,0628	0,073
0,02m NH_4Cl	5,5	11,8	0,0069	0,0075	0,0063

vorhanden sein müssen, die einen starken Einfluss auf das Partikelverhalten auf einen Siliciumwafer nehmen. Damit müssen Alternativen zu Siliciumoxid als „Reinigungssubstanz“ existieren.

9.3 Partikelentfernung in Dispersionen aus schwerlöslichen Salzen

Wie bereits besprochen, wirkt kolloidales Siliciumoxid als Anpassungsschicht, um die van-der-Waals-Kräfte zwischen einem hydratisiert-fixierten Partikel und dem Substrat zu erniedrigen. Dies ist bei Siliciumoxid besonders wirkungsvoll, da die Hamakerkonstante von Siliciumoxid und Wasser sehr ähnlich ist (vgl. mit Tabelle 12.2).

Die Möglichkeit die Hamakerkonstante über die dielektrischen Eigenschaften eines Stoffes zu berechnen (vgl. Kapitel 2.3.2) führt zur Schlussfolgerung, dass Feststoffe mit ähnlichen optischen Eigenschaften wie Wasser auch eine ähnliche Hamakerkonstante wie Wasser besitzen. Somit gibt es zwei weitere große Feststoffklassen, die besonders niedrige van-der-Waals-Wechselwirkungen in Wasser aufweisen sollten und es in der Realität auch tun (siehe Tabelle 12.2):

- Polymere
- Salzkristalle

Versuch zur Reinigungswirkung von sauren CaF_2 -Dispersionen bei Si_3N_4 : Um das Modell der Partikelentfernung durch eine Anpassungsschicht mit niedriger Hamakerkonstante zu testen, wurde ein Versuch mit Calciumfluorid durchgeführt. Calciumfluorid besitzt wie Siliciumoxid eine sehr niedrige Hamakerkonstante, ist in Wasser ausgesprochen schlecht löslich und kann durch Zugabe von Flusssäure zu einer CaF_2 -Lösung kolloidal ausgefällt werden. Dabei bildet sich eine milchige Dispersion des in Wasser unlöslichen Salzes. Es konnte über einen Zeitraum von mehreren Stunden keine Sedimentation der Salzkristalle beobachtet werden, was für sehr kleine Partikel spricht. Die Probenvorbereitung erfolgte in folgenden Schritten:

- Abwiegen von 3,0 Gramm Calciumdichlorid-Dihydrat
- Aufgießen mit VLSI-Wasser bis zur 200 ml-Marke (resultierende Konzentration der Lösung beträgt 1,0 mol/l)
- Befüllen zweier PE-Flaschen mit jeweils 50 ml Lösung
- Zugabe von 0,35 ml 50 Gew. % HF zu einer der beiden Flaschen (0,01 mol HF)

Das weitere Experiment wurde mit dem bewährten Versuchsablauf durchgeführt. In der Nähe des Flats wurde die CaF_2 -Dispersion aufgetropft, auf die gegenüberliegende Seite wurde das gleiche Volumen an Calciumchlorid-Lösung gegeben.

Ergebnis: Die Zugabe einer Lösung von Calciumchlorid führt nicht zu einer Veränderung des Partikelbildes. Erst durch die Anwesenheit von CaF_2 -Partikel kann eine ausgesprochen gute Entfernung der Si_3N_4 -Partikel beobachtet werden (siehe Abbildung 9.4).

Diskussion: In Versuch besaßen die beiden Reinigungsmedien zwei sehr unterschiedliche pH-Werte, da die Fluor-Ionen der Flusssäure praktisch vollständig ausgefällt wurden und die Protonen in der Flüssigkeit verblieben. Deshalb könnte der Reinigungserfolg bei einer sehr kritischen Betrachtung auch durch die verschiedenen pH-Werte hervorgerufen werden. Zieht man aber die vorangegangenen Experimente mit in Betracht, kann die Reinigung der Präsenz der CaF_2 -Teilchen zugeschrieben werden. Beim Abschleudern der Si_3N_4 -Partikellösung, bevor die Reinigungslösungen lokal zugegeben wurden, riss der Wasserfilm in der Mitte auf und die Monitorpartikel trockneten an. Dieser Fehler im Versuchsablauf äußert sich in einer erhöhten Partikeldichte in der Wafermitte.



Abbildung 9.4: Entfernung hydratisiert-fixierter Si_3N_4 -Partikel (>400 nm, KLA-Tencor Surfscan 6220) von einem Siliciumwafer durch lokale Zugabe von Calciumchloridlösung mit kolloidalem Calciumfluorid am Waferflat; keine Partikelentfernung durch Calciumchlorid ohne Kolloide gegenüber vom Waferflat

Versuch zur Reinigungswirkung von CaF_2 -Dispersion und CaCl_2/HCl -Lösung: Um das vorangegangene Experiment aussagekräftiger zu gestalten, wurden nun zwei Reinigungsmedien mit annähernd gleichen pH-Werten verwendet. Die Probenvorbereitung erfolgte in folgenden Schritten:

- Abwiegen von 3,0 Gramm Calciumdichlorid-Dihydrat
- Aufgießen mit VLSI-Wasser bis zur 200 ml-Marke (resultierende Konzentration der Lösung beträgt 1,0 mol/l)
- Befüllen zweier PE-Flaschen mit jeweils 50 ml Lösung
- Zugabe von zwei Tropfen 37 Gew. % HCl (12,1 mol/l) zu einer der beiden Flaschen
- Zugabe von einem Tropfen 50 Gew. % HF (28,8 mol/l) zur zweiten Flasche
- Das weitere Experiment erfolgte wie im Vorversuch.

Ergebnis: Die Zugabe der Mischung von Calciumdichlorid und Salzsäure führt nicht zu einer Veränderung des Partikelbildes, in Anwesenheit von CaF_2 -Partikeln kann eine ausgesprochen gute Entfernung der Si_3N_4 -Partikel beobachtet werden (siehe Abbildung 9.5).

Diskussion: Diese Resultate sind eine starke Unterstützung für die Arbeitshypothese, dass die Reduktion der van-der-Waals-Kräfte durch geeignete Feststoffzugabe zur Abreinigung der Monitorpartikel führt.

In einem weiteren Experiment sollten die Reinigungswirkungen einer Mischung aus Calciumdichlorid und Ammoniumfluorid bzw. einer Mischung aus Calciumdichlorid und Ammoniumchlorid gegenübergestellt werden. Jedoch war Niederschlag aus der ersten Mischung nicht besonders feinteilig und sedimentierte rasch zu Boden. Dieser Niederschlag eignete sich damit nicht als kolloidaler Zusatz für Reinigungsversuche.

Die Löslichkeit verschiedener Salze kann in Kapitel 12.3 im Anhang nachgeschlagen werden.

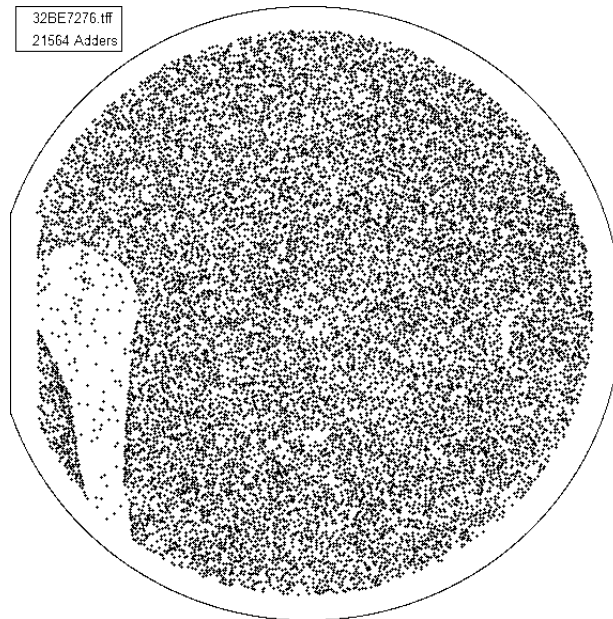


Abbildung 9.5: Entfernung hydratisiert-fixierter Si_3N_4 -Partikel (>400 nm, KLA-Tencor 6220) von einem Siliciumwafer durch lokale Zugabe von Calciumchloridlösung mit kolloidalem Calciumfluorid am Waferflat; keine Partikelentfernung durch Calciumchlorid und Salzsäure ohne Kolloide gegenüber vom Waferflat

10 Zusammenfassung der Ergebnisse

Ausgehend von den stark variierenden Literaturwerten für den isoelektrischen Punkt bei Siliciumnitrid, konnte im Rahmen dieser Doktorarbeit erstmals erfolgreich nachgewiesen werden, dass sich spezielle kolloidale Dispersionen als Reinigungsmedien für die Entfernung von partikulären Kontaminationen in der Halbleiterindustrie eignen.

In Kapitel 5.2 wurde ein Konzentrationseffekt bei Dispersionen aus Siliciumnitrid hinsichtlich ihres Feststoffanteiles, dem verwendeten Wasser und dem gemessenen Zetapotential dokumentiert. In Abhängigkeit der Reinheit des verwendeten Wassers konnte die gesamte Bandbreite der Literaturwerte für den Zetapotentialverlauf von Siliciumnitrid (siehe Kapitel 5.1) reproduziert werden. Ähnliche Konzentrationseffekte wurden für Calciumcarbonat und Aluminiumoxid veröffentlicht (siehe Kapitel 5.3).

In Kapitel 5.4 konnte eine Umladung des Zetapotentials in Abhängigkeit des verwendeten Wassers bei Magnesiumoxid mit weiteren Messungen dokumentiert werden.

Mit dem Vorzeichen des Siliciumnitrids geht auch eine dramatische Veränderung im Abscheideverhalten dieser Partikel auf einen Siliciumsubstrat einher. Werden bei Si_3N_4 -Partikeln positive Werte für das Zetapotential gemessen, findet eine ausgeprägte Abscheidung auf einem Waferbruchstück statt. Wird ein anderes Wasser als Dispergiermittel verwendet, in welchem die Partikel negative Zetapotentiale besitzen, dann wird die Abscheidung fast vollständig unterbunden (siehe Kapitel 5.5).

Eine eingehende Analyse des Wassers mit dem ausgeprägten Konzentrationseffekt zeigte (Kapitel 6), dass in diesem Wasser eine hohe Konzentration an Silicaten vorliegt. Die publizierten Werte für den isoelektrischen Punkt von Siliciumnitrid schwanken womöglich daher so stark, da der Silicatgehalt des verwendeten Wassers nicht ausreichend berücksichtigt wurde.

10 Zusammenfassung der Ergebnisse

Dass Siliciumoxidverbindungen als Verunreinigungen bei elektrophoretischen Untersuchungen eine so ausgeprägte Rolle spielen, ist in drei Ursachen begründet. Zunächst liegen Siliciumoxidverbindungen in Form von Kieselsäuren und kolloidalen Siliciumoxid in allen natürlichen Gewässern vor. Da Kieselsäuren nur zu einem sehr geringen Anteil ionisch vorliegen, kann ein großer Anteil einen nicht mehr aktiven oder ungeeigneten Ionentauscher passieren. Zum zweiten ist kolloidales Siliciumoxid in einem weiten pH-Bereich negativ geladen und belegt damit effektiv eine positiv geladene Siliciumnitridoberfläche. Zum dritten finden Glasgerätschaften in chemischen Laboren ihre Verwendung und wirken damit als Silicatquellen.

Die Ergebnisse zum Verhalten von Partikel und Wafer in elektrolytarmen, wässrigen Medien wurden in Kapitel 7 vorgestellt. Die Anhaftung und Rückabscheidung von Si_3N_4 -Partikeln konnte durch die Zugabe von geringen Mengen von kolloidalem Siliciumoxid in elektrolytfreiem Wasser drastisch reduziert werden, selbst wenn Partikel und Substrat elektrostatisch entgegengesetzt geladen waren (siehe Kapitel 7.2). So wie ein Si_3N_4 -Teilchen eine starke Affinität zu einer SiO_2 -Schicht auf dem Siliciumwafer besitzt, so bedeckt das kolloidale Siliciumoxid ein Monitorpartikel aus Siliciumnitrid. Ist ein Si_3N_4 -Partikel mit Siliciumoxid maskiert, wird auch der Monitorpartikel elektrostatisch vom Substrat abgestoßen. Außerdem sind die van-der-Waals-Kräfte, die von einer SiO_2 -Oberfläche in Wasser ausgehen, sehr gering. Somit können SiO_2 -Partikel mit einem relativ geringen Kraftaufwand von einem Siliciumwafer mit entfernt werden.

In Unterpunkt 7.4 wird über einen Versuch berichtet, in welchem noch nicht eingetrocknete Si_3N_4 -Partikeln durch die lokale Zugabe von kolloidalem Siliciumoxid von einem Wafer entfernt werden. In der Literatur wurden bereits viele Experimente vorgestellt, welche sich mit der Entfernung angetrockneter Partikel von einem Substrat beschäftigen. Bei dem hier durchgeführten Experiment ist jedoch noch die Hydrathülle zwischen Wafer und Partikel vorhanden und der Partikel wird durch die starken van-der-Waals-Kräfte an der Waferoberfläche fixiert. Der Reinigungsvorgang kann damit genauer untersucht werden, da das Brechen chemischer Bindungen zwischen Substrat und Partikel als erster Reinigungsschritt entfällt. Das besondere am Versuchsablauf ist die lokale Zugabe der Reinigungsdispersion, wodurch Referenz und Messung auf nur einem Wafer erfolgt. Der Wafer ist zum Entfernen der Flüssigkeiten und dem Trocknen

10 Zusammenfassung der Ergebnisse

auf eine Schleuder eingespannt. Zwar nehmen die Fliehkräfte vom Waferzentrum zum Rand zu, jedoch für Punkte in gleicher Entfernung zur Wafermitte wirken die gleichen mechanischen Kräfte. Auch sind die Prozesszeiten für die Referenz- und Messfelder auf dem Wafer identisch, was zu einer hohen Aussagekraft der Partikelbilder führt.

In Verbindung mit Ultraschall konnte - verglichen mit reinem Wasser - die Reinigungsrate bei eingetrockneten Si_3N_4 -Monitorpartikeln in stark verdünnten SiO_2 -Dispersionen signifikant erhöht werden (siehe Kapitel 7.5).

Der Einfluss der Waferorientierung auf die Partikelanhaftung wurde in Kapitel 7.6 beleuchtet. Sowohl bei Siliciumnitrid- als auch bei Aluminiumoxidpartikeln mit Teilchendurchmesser größer als 400 Nanometer konnte eindeutig gezeigt werden, dass Sedimentationsvorgänge einen sehr starken Einfluss auf die Abscheiderate besitzen.

Das Verhalten von Si_3N_4 -Partikel auf Siliciumwafer für den Fall, dass Partikel noch ihre Hydrathülle besitzen und die Reinigungsdispersionen eine hohe Konzentration von Ionen enthalten wurde ebenfalls untersucht (Kapitel 8). Es konnte eindeutig gezeigt werden, dass allein die Anwesenheit von Siliciumoxid im Medium zur Abreinigung der Monitorpartikel führte. Dabei war der pH-Wert nicht wichtig und man konnte beispielsweise in basischen als auch in sauren Kieselsole reinigen.

Für die Versuche in elektrolytarmen, wässrigen Medien diente ausschließlich ein kommerziell vertriebenes Kieselol als SiO_2 -Quelle. Im Unterkapitel 8.1 werden Ergebnisse präsentiert die nachweisen, dass auch mit Wasser verdünntes Natriumwasserglas die Fähigkeit besitzt, Monitorpartikel von einem Wafer zu entfernen. Damit kann mit großer Sicherheit behauptet werden, dass die beobachteten Reinigungseffekte bei Kieselsole durch die Anwesenheit von Siliciumoxid hervorgerufen werden.

Die Experimente zur Reinigungswirkung von SC-1-Lösung werden im Kapitel 8.2 dokumentiert. Es konnte hier die sehr überraschende Beobachtung gemacht werden, dass eine konventionelle SC-1-Lösung, d.h. ohne gelöstes Siliciumoxid, keine Reinigungswirkung bei noch nicht eingetrockneten Si_3N_4 -Partikeln besitzt. Erst durch die Zugabe von Ätzprodukten eines Wafers war eine Veränderung im Partikelbild auf dem Wafer zu erkennen. Dieser Versuch erlaubte es erstmalig, den Einfluss der van-der-Waals-Kräfte auf die Partikelentfernung durch SC-1 entkop-

pelt vom Ätzzvorgang des Substrats zu dokumentieren.

Im Kapitel 8.3 werden Ergebnisse der Versuche zur Entfernung nicht angetrockneter Si_3N_4 -Partikel von einem Siliciumwafer in sauren SiO_2 -Dispersionen vorgestellt. Besonders bemerkenswert war dabei die Reinigung in einer einmolaren Ammoniumchloridlösung mit einem geringen Zusatz von kolloidalem SiO_2 . In einer solchen schwach sauren Dispersion sind die Si_3N_4 -Partikel und die Oberfläche des Wafers elektrostatisch unterschiedlich geladen. Trotzdem konnte in diesem Fall die elektrostatische Anziehung zwischen Partikel und Substrat durch die Zugabe des kolloidalen Siliciumoxids überwunden werden.

In einem weiteren Experiment wurde die Teilchengröße der Monitorpartikel von 400 auf 160 Nanometer reduziert. Eine stark saure SiO_2 -Dispersion konnte auch in diesem Fall die charakteristischen Reinigungsmuster auf dem Wafer erzeugen. Somit sind sowohl in alkalischen als auch in sauren Reinigungslösungen allein die Siliciumoxidverbindungen zur Ablösung von hydratisiert-fixierten Teilchen in der Lage.

Das erweiterte Reinigungsmodell wurde überprüft, indem eine mögliche Alternative zum kolloidalen Siliciumoxid auf deren Reinigungswirkung getestet wurde (siehe Kapitel 9). Bei einer speziellen NH_4Cl -Probe konnte eine hervorragende Reinigungswirkung auf noch nicht angetrocknete Si_3N_4 -Partikel beobachtet werden, während Ammoniumchlorid aus hochreiner Salzsäure (VLSI) und Ammoniaklösung (VLSI) keinerlei Auswirkung auf das Partikelbild auf dem Wafer zeigte (vgl. Kapitel 9). Da sich amorphe Kieselsäuren als Rieselhilfen eignen, wurde eine Analyse der NH_4Cl -Probe mittels EDX und AAS in Bezug auf den Siliciumgehalt durchgeführt. Es wurde aber dabei kein Hinweis auf die Anwesenheit von Silicium gefunden (vgl. Kapitel 9.1). Somit muss in dieser Ammoniumchloridprobe eine andere Substanz für die Reinigungswirkung verantwortlich sein. Da die Partikelentfernung mit kolloidalem Siliciumoxid auf der Senkung der van-der-Waals-Wechselwirkung beruht, sollten auch andere Stoffe mit niedrigen Hamakerkonstanten A_{131} in Wasser einen ähnlichen Reinigungseffekt hervorrufen. Feststoffe mit dieser Eigenschaft treten gehäuft in der Gruppe der schwerlöslichen Salze und der organischen Polymere auf. So besitzen Calciumdifluorid und Teflon besonders niedrige Hamakerkonstanten A_{131} in Wasser.

Im Kapitel 9.3 werden Ergebnisse der Reinigungsversuche mit Calciumdifluorid diskutiert,

10 Zusammenfassung der Ergebnisse

da diese Substanz in kolloidaler Form sehr leicht durch Reaktion von Flusssäure in Calciumchloridlösung hergestellt werden kann. Auch diese sauren Dispersionen konnten sehr wirksam Si_3N_4 -Monitorpartikel von einem Wafer entfernen, wenn noch eine dünne Hydrathülle zwischen Partikel und Substrat vorhanden war. Es konnte mit diesem Experiment gezeigt werden, dass sich Dispersionen aus schwerlöslichen Salzen als Reinigungsmedien eignen.

11 Ausblick

Das Fundament für den wirtschaftlichen Erfolg in der Halbleiterindustrie beruht auf einer stetigen Verkleinerung der mikroelektronischen Bauteile. Dieser Vorgang wird als „Shrinking“ bezeichnet und umfasst bei Transistoren alle Dimensionen dieses Bauteils. Ein Transistor ist ein miniaturisierter, elektrischer Schalter, welcher durch das Anlegen einer schwachen Steuerspannung seinen Widerstand dramatisch verändert und damit einen zweiten Spannungskreis steuert. Eine besonders kritische Größe ist die Dicke des „Gateoxids“ aus Siliciumoxid, welches die Steuerspannung elektrisch vom zweiten Spannungskreis isoliert. Mit jeder Chipgeneration muss die Dicke des Gateoxids abnehmen und bewegt sich aktuell im Bereich weniger Nanometer. Durch die starken elektrischen Felder, welche am Gateoxid anliegen, besteht die Gefahr, dass der Isolator durchschlägt und damit wäre die integrierte Schaltung zerstört. Um eine möglichst große Dicke des Gateoxids zu gewährleisten, ist die Halbleiterindustrie deshalb an Reinigungslösungen für Partikel ohne Oxidabtrag sehr interessiert. Diese oxidabtragsfreie Partikelreinigung kann in sauren Kieselsole bei pH- Werten in der Nähe von zwei erreicht werden. Für diesen pH-Bereich befinden sich Kieselsole in einem metastabilen Zustand hinsichtlich Aggregation und es wird auch kein Siliciumoxid mehr geätzt. Zusätzlich wird die Waferoberfläche bei diesen pH- Werten von metallischen Verunreinigungen befreit. Für die zukünftigen Experimente ist geplant, die erzielten Ergebnisse bei realen Reinigungsmaschinen zu implementieren und bei aktuellen Partikelgrößen zu untersuchen. Ob sich gezielt kolloidale Polymerteilchen mit maßgeschneiderten Eigenschaften hinsichtlich Oberflächenladung und Hamakerkonstante herstellen lassen, könnte Forschungsgegenstand angewandter „Nanotechnologie“ werden.

12 Anhang

12.1 Herleitung der Protonenkonzentration in SC-1

Für die Berechnung der Protonenkonzentration in SC-1 werden folgende sechs Gleichungen benötigt [59]:

- Ionenprodukt von Wasser

$$[H_3O^+] \cdot [OH^-] = K_W \quad (12.1)$$

- Protolysereaktionen von Wasserstoffperoxid und Ammoniak

$$\frac{[H_3O^+] \cdot [HO_2^-]}{[H_2O_2]} = K_{S,H_2O_2} \quad (12.2)$$

$$\frac{[OH^-] \cdot [NH_4^+]}{[NH_3]} = K_{B,NH_3} \quad (12.3)$$

- Konstanz der eingesetzten Stoffmengen

$$[H_2O_2] + [HO_2^-] = [H_2O_2]^0 \quad (12.4)$$

$$[NH_3] + [NH_4^+] = [NH_3]^0 \quad (12.5)$$

- Ladungsneutralität der Lösung

$$[OH^-] + [HO_2^-] = [NH_4^+] + [H_3O^+] \quad (12.6)$$

Die Gleichungen (12.4) und (12.5) werden so umgeformt, dass man sie in die Divisoren der Gleichungen (12.2) bzw. (12.3) einsetzen kann. Danach werden diese Gleichungen nach $[OH_2^-]$ und $[NH_4^+]$ aufgelöst und man erhält:

$$[OH_2^-] = \frac{K_{S,H_2O_2} \cdot [H_2O_2]^0}{K_{S,H_2O_2} + [H_3O^+]} \quad (12.7)$$

12 Anhang

$$[NH_4^+] = \frac{K_{B,NH_3} \cdot [NH_3]^0}{K_{B,NH_3} + [OH^-]} \quad (12.8)$$

Diese gewonnenen Gleichungen (12.7) und (12.8) ersetzen nun die entsprechenden zwei Summanden in Gleichung (12.6). Zuletzt wird das Ionenprodukt des Wassers (12.1) hinsichtlich der Hydroxid-Ionen aufgelöst und als weiterer Summand in Gleichung (12.6) und in den Divisor von Gleichung (12.8) eingesetzt. Damit gewinnt man für die Protonenkonzentration in SC-1 folgenden Ausdruck:

$$\frac{K_W}{[H_3O^+]} + \frac{K_{S,H_2O_2} \cdot [H_2O_2]^0}{K_{S,H_2O_2} + [H_3O^+]} = \frac{K_{B,NH_3} \cdot [NH_3]^0}{K_{B,NH_3} + K_W/[H_3O^+]} + [H_3O^+] \quad (12.9)$$

Diese Formel enthält nur noch die Protonenkonzentration $[H_3O^+]$ als einzige Unbekannte. Die Anfangskonzentration des eingesetzten Ammoniaks $[NH_3]^0$ und des Wasserstoffperoxids $[H_2O_2]^0$ werden durch die Verdünnung der konzentrierten Ausgangslösungen vorgegeben. Die Gleichgewichtskonstanten K_{B,NH_3} bzw. K_{S,H_2O_2} und K_W sind temperaturabhängig und können aus der Tabelle 12.1 entnommen werden.

Tabelle 12.1: Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten H_2O , H_2O_2 und NH_3 [59]

Temp [°C]	pK _W	pK _{S,H₂O₂}	pK _{B,NH₃}
25	13,995	11,620	4,751
30	13,836	11,550	4,740
35	13,685	11,340	4,733
40	13,542	11,297	4,730
45	13,405	11,253	4,726
50	13,275	11,210	4,723
60	13,034	11,123	4,727
65	12,921	11,080	4,725
70	12,814	11,037	4,726
75	12,712	10,993	4,726
80	12,613	10,950	4,725

12.2 Spezifikation von Ammoniumchlorid nach DAB 6 [60]

Ammonium chloratum — AmmoniumchloridNH₄Cl Mol.-Gew. 53,50

Weißes, kristallinisches Pulver. Ammoniumchlorid löst sich in etwa 3 Teilen Wasser von 20° und in etwa 1,3 Teilen siedendem Wasser sowie in etwa 50 Teilen Weingeist.

Die kalt bereitete wässrige Lösung rötet Lackmuspapier schwach, gibt mit Silbernitratlösung einen weißen, käsigen, in Ammoniakflüssigkeit löslichen Niederschlag und entwickelt beim Erwärmen mit Natronlauge Ammoniak.

Die mit 3 Tropfen verdünnter Essigsäure versetzte wässrige Lösung (1 + 19) darf weder durch 3 Tropfen Natriumsulfidlösung (Schwermetallsalze), noch durch Bariumnitratlösung (Schwefelsäure), noch durch Ammoniumoxalatlösung (Kalziumsalze) verändert werden; die mit einigen Tropfen Salzsäure versetzte wässrige Lösung (1 + 19) darf durch Eisenchloridlösung (Rhodantwasserstoffsäure) nicht gerötet sowie durch 0,5 ccm Kaliumferrozyanidlösung (Eisensalze) nicht sofort gebläut werden. Ein Gemisch von 1 g Ammoniumchlorid und 3 ccm Natriumhypophosphitlösung darf nach viertelstündigem Erhitzen im siedenden Wasserbade keine dunklere Färbung annehmen (Arsenverbindungen).

Wird 1 g Ammoniumchlorid mit 1 ccm Salpetersäure auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, so muß ein weißer Rückstand hinterbleiben, der höchstens am Rande einen gelben Anflug zeigen darf (emphysematische Stoffe) und der sich bei höherer Temperatur verflüchtigen muß, ohne einen wägbaren Rückstand zu hinterlassen.

12.4 Hamakerkonstanten

Tabelle 12.2: Hamakerkonstanten in wässrigen Dispersionen und im Vakuum geordnet nach verschiedenen Stoffgruppen nach Hough und White (1980), ¹⁾ Vincent (1973), ²⁾ Prieve und Russel (1988), ³⁾ Israelachvili (1994) [62]

Stoffgruppe Beispiele	Hamakerkonstante A_{131} in wässrigen Dispersionen [10^{-20}J]	Hamakerkonstante A_{11} , A_{33} im Vakuum [10^{-20}J]
Metalle	A_{131} von 15 bis 30	A_{11} von 20 bis 45
Cu	17,5	28,4
Au	30	41,1
Si	25,6	
Ag	28,2	40,0
Pt		19,9
Polymere	A_{131} von 0,3 bis 1,4	A_{11} von 3 bis 8
Polystyrol	1,4 ³⁾ ; 0,95 ; 1,3 (ber) ³⁾ ; 1,37 ²⁾	6,6 ³⁾ ; 8,15 ²⁾
Polyvinylchlorid	1,3	7,8 ³⁾
Polymethacrylat	1,05	7,1
Polyisopren	0,75	6,0
PTFE	0,33 ³⁾	3,8 ³⁾
Tetradecan	0,47 ²⁾	
Hexadexan	0,50 ³⁾	
Salze	A_{131} von 0,3 bis 5	A_{11} von 5 bis 15
CaF ₂	1,0	7,2
Calcit	2,2	10,1
CdS	4,8	15,3
KCl	0,3	6,2
KBr	0,5	6,7
AgI	2,6	6,3

Fortsetzung nächste Seite

12 Anhang

Fortsetzung Tabelle 12.2

Kohlenstoff	A_{131}	A_{11}
Diamant	14	28,4
Graphit		47,0
Oxidverbindungen	A_{131} von 1 bis 5	A_{11} von 5 bis 20
Kristalliner Quarz	1,7	8,8
„Quarzglas“	0,8 ³⁾	6,5 ³⁾
Glas	1,3	
Glimmer	2,0 ³⁾	10 ³⁾
MgO	1,8	10,5
Al ₂ O ₃	4,2 ³⁾ ; 5,3 ³⁾	14 ³⁾
ZrO ₂	13 ³⁾	
TiO ₂ (Rutil)	26 ³⁾	43 ³⁾
Lösungsmittel		A_{33} von 4 bis 7
Alkane C ₅ H ₁₂ bis C ₁₆ H ₃₄		3,7 – 5,2
Tetradecan		5,0 ²⁾ ; 5,1 ³⁾
Cyclohexan		5,2 ³⁾
Benzol, Nitrobenzol		5,0 ³⁾
Toluol		6,1 ¹⁾
CHCl ₃		6,0 ¹⁾
CCl ₄		5,5 ³⁾
Methylethylketon		4,7 ¹⁾
Aceton, Diethylether,		4,2 ¹⁾
Ethylacetat		
Aceton		4,1 ³⁾
Ethanol		4,2 ³⁾
Ethylenglycol		6,2 ¹⁾
Glycerin		3,7 ³⁾
Wasser		3,7 ³⁾ ; 3,9 ²⁾

Literaturverzeichnis

- [1] G. Moore: Electronics, Vol. 38 (8), pp. 114-116, 1965
- [2] G. Lagaly, O. Schulz, R. Zimehl: Dispersionen und Emulsionen, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag GmbH & Co. KG, Darmstadt, S. 1 ff, 1997
- [3] G. Lagaly, O. Schulz, R. Zimehl: Dispersionen und Emulsionen, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag GmbH & Co. KG, Darmstadt, S. 16 ff, 1997
- [4] N. Kallay, j. Biscan, T. Smolic, S. Zalac and m. Krajnovic: Polish J. Chem, Vol. 71, pp. 594-602, 1997
- [5] G. Lagaly, O. Schulz, R. Zimehl: Dispersionen und Emulsionen, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag GmbH & Co. KG, Darmstadt, S. 22 ff, 1997
- [6] G. Lagaly, O. Schulz, R. Zimehl: Dispersionen und Emulsionen, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag GmbH & Co. KG, Darmstadt, S. 30 ff, 1997
- [7] F. Kovacs: Diplomarbeit, Fachhochschule Regensburg, S. 21, 1996
- [8] G. Lagaly, O. Schulz, R. Zimehl: Dispersionen und Emulsionen, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag GmbH & Co. KG, Darmstadt, S. 35, 1997
- [9] J.B. Rubin, L. Dale Sivils and A.A. Busnaina, SEMICON WEST Symposium, 1999
- [10] G. Lagaly, O. Schulz, R. Zimehl: Dispersionen und Emulsionen, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag GmbH & Co. KG, Darmstadt, S. 41 ff, 1997

Literaturverzeichnis

- [11] G. Lagaly, O. Schulz, R. Zimehl: Dispersionen und Emulsionen, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag GmbH & Co. KG, Darmstadt, S. 46 f, 1997
- [12] R. H. Müller: Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart, S. 17 f, 1996
- [13] G. Lagaly, O. Schulz, R. Zimehl: Dispersionen und Emulsionen, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag GmbH & Co. KG, Darmstadt, S. 359 ff, 1997
- [14] A. Lechner, Scriptum zur „Nasschemie“, S. 73f
- [15] T. Hattori (Editor): Ultraclean Surface Processing of Silicon Wafers, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, S.105 f, 1998
- [16] W. Kern: Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology, Noyes Publications, Park Pridge – New Jersey – USA, S. 19 ff, 1993
- [17] J. Huang: Introduction to Conventional Wet Process, Firmenpräsentation der Marketech International Corp, 2004
- [18] R. K. Iler: The Chemistry of Silica, John Wiley & Sons Inc., New York City – USA, S. 48, 1979
- [19] T. Hattori (Editor): Ultraclean Surface Processing of Silicon Wafers, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, S.133f, 1998
- [20] W. Stumm: Chemistry of the Solid-Water Interface, John Wiley & Sons Inc., New York City – USA, S. 43, 1992
- [21] T. Hattori (Editor): Ultraclean Surface Processing of Silicon Wafers, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, S.119, 1998
- [22] S. Eichenlaub, S. Beaudoin: Van der Waals and Electrostatic Forces in Particle Adhesion, Präsentation begleitend zu einem Teleseminar, Arizona State University, 2003
- [23] R. K. Iler: The Chemistry of Silica, John Wiley & Sons Inc., New York City – USA, S. 672, 1979

Literaturverzeichnis

- [24] R. J. Hunter: Zeta Potential in Colloid Science, 3. Auflage, Academic Press Limited, London, S. 331, 1988
- [25] C. E. Mortimer: Chemie – Das Basiswissen der Chemie, 6. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, Seite 222, 1996
- [26] T. J. Mason and J. P. Lorimer: Sonochemistry, Ellis Horwood Ltd., Chichester – England, S. 17 ff, 1988
- [27] L. A. Crum: Ultrasonics Sonochemistry, Vol. 2, p. 147, 1995
- [28] M. Köffler, interne Versuche in der SEZ AG, Villach, 2002
- [29] K. S. Suslick (Editor): Ultrasound – Its Chemical, Physical, and Biological Effects, VCH Publishers Inc., New York City – USA, S. 134, 1988
- [30] K. S. Suslick (Editor): Ultrasound – Its Chemical, Physical, and Biological Effects, VCH Publishers Inc., New York City – USA, S. 140f, 1988
- [31] A. Lippert et al: Solid State Phenomena, Vol. 103-104, pp. 155-158, 2005
- [32] J. Falbe und M. Regitz (Herausgeber): CD Römpp, 9. Auflage, korrigierte und verbesserte Auflage des Römpp Chemie Lexikons auf CD-ROM, Version 1.0, Herausgeber, Georg Thieme Verlage, Stuttgart, Suchbegriff: Siliciumnitrid, 1995
- [33] UBE Silicon Nitride E-10/Technical Information:
<http://www.ube.com/item.php3?country=US&id408>
- [34] A. Ziegler, C. Kisielowski, R. O. Ritchie: Acta Materialia, Vol. 50, pp. 565-574, 2002
- [35] V. A. Hackley, S. G. Malghan: Journal of Materials Science, Vol. 29, pp. 4420-4430, 1994
- [36] G. Lagaly, O. Schulz, R. Zimehl: Dispersionen und Emulsionen, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag GmbH & Co. KG, Darmstadt, S. 254 ff, 1997
- [37] J. Falbe und M. Regitz (Herausgeber): CD Römpp, 9. Auflage, korrigierte und verbesserte Auflage des Römpp Chemie Lexikons auf CD-ROM, Version 1.0, Herausgeber, Georg Thieme Verlage, Stuttgart, Suchbegriff: Flotation, 1995

Literaturverzeichnis

- [38] G. Lagaly, O. Schulz, R. Zimehl: Dispersionen und Emulsionen, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag GmbH & Co. KG, Darmstadt, S. 289 ff, 1997
- [39] R. H. Müller: Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart, S. 95, 1996
- [40] UBE Silicon Nitride E-10/Technical Information:
<http://www.ube.com/item.php3?country=US&id408>
- [41] F. Tardif, P. Patruno, T. Lardin, A.S. Royet, O. Demoliens, J. Palleau and J. Torres: Proceedings of the Third International Symposium on Ultra Clean Processing of Silicon Surfaces, S. 336, 1996
- [42] T. Kujime, J. Nashijama, S. Okano and T. Ohmi: Proceedings of the Third International Symposium on Ultra Clean Processing of Silicon Surfaces, S. 236, 1996
- [43] L. Wang, W. Sigmund and F. Aldinger: Journal of the Material Research Society, Vol. 17 (4), S. 691-696, 2000
- [44] A. Philipossian and M. Hananzono:
<http://www.Innovative-panarization.com/Presentations/doy.pdf>
- [45] <http://www.tetralux.com/characterization.htm>
- [46] R. Ramachandra Rao and T.S. Kannan: Journal of the Material Research Society, Vol 17, No. 2, 2002
- [47] Vincent A. Hackley, Pu Sen Wang and Subhas G. Malghan: Materials Chemistry and Physics, Vol. 36 (1-2), pp. 112-118, 1993
- [48] Hao Jiang, Yuehua Hu, Yuren Jiang, Jing Xu: Kuangye Gongcheng, Vol. 19 (1), S. 38-40, 1999
- [49] Sang-Jin Jung, Seung-In Lee, and Hyung-Mi Lim: Journal of the Korean Ceramic Society, Vol. 40 (3), S. 293-300, 2003

Literaturverzeichnis

- [50] Stadtwerke Kiel:
<http://www.stadtwerke-kiel.de/Index.asp?URL1=/Private/Wasseranalyse.asp>, 2003
- [51] R. J. Hunter: Zeta Potential in Colloid Science, 3. Auflage, Academic Press Limited, London, S. 313, 1988
- [52] J. Falbe und M. Regitz (Herausgeber): CD Römpp, 9. Auflage, korrigierte und verbesserte Auflage des Römpp Chemie Lexikons auf CD-ROM, Version 1.0, Herausgeber, Georg Thieme Verlage, Stuttgart, Suchbegriff: Kieselsäuren, 1995
- [53] R. K. Iler: The Chemistry of Silica, John Wiley & Sons Inc., New York City – USA, S. 174f, 1979
- [54] R. K. Iler: The Chemistry of Silica, John Wiley & Sons Inc., New York City – USA, S. 366 f, 1979
- [55] <http://myhome.hanafos.com/ünichem/ludox.html>
- [56] G. Lagaly, O. Schulz, R. Zimehl: Dispersionen und Emulsionen, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag GmbH & Co. KG, Darmstadt, S. 294f, 1997
- [57] L. Bergström: Advances in Colloid and Interface Science, Vol. 70, S. 152f, 1997
- [58] J. Falbe und M. Regitz (Herausgeber): CD Römpp, 9. Auflage, korrigierte und verbesserte Auflage des Römpp Chemie Lexikons auf CD-ROM, Version 1.0, Herausgeber, Georg Thieme Verlage, Stuttgart, Suchbegriff: Rieselhilfe, 1995
- [59] S. Verhaverbeke, J. W. Parker and C. F. McConnell: Electrochemical Society Proceedings, Vol. 95 (20), pp. 39-45, 1996
- [60] Deutsche Arzneibuch, 6. Ausgabe, Deutscher Apotheker-Verlag, Stuttgart, Seiten 59f, 1951
- [61] C. Weast: CRC Handbook of Chemistry and Physics, 51. Auflage 1970-1971, Chemical Rubber Publishing Company, Cleveland – Ohio – USA, Seiten D-101f, 1970
- [62] G. Lagaly, O. Schulz, R. Zimehl: Dispersionen und Emulsionen, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag GmbH & Co. KG, Darmstadt, S. 42 f, 1997

Danksagung

Diese Doktorarbeit entstand im Zeitraum von Februar 2002 bis Juni 2005 an der Christian-Albrecht Universität zu Kiel, der Fachhochschule Regensburg und der SEZ AG in Villach. Diese Arbeit wurde erst durch das Engagement einer Vielzahl verschiedener Persönlichkeiten ermöglicht.

Prof. Dr. Alfred Lechner hat mich mit großer Begeisterung bei meiner Idee unterstützt, nach meinem Studium an der Fachhochschule eine Doktorarbeit zu beginnen. Seinen hervorragenden Kontakten zur Wirtschaft und zu Universitäten habe ich es zu verdanken, dass ich meinen Doktorvater für diese Industriepromotion gewinnen konnte. Er hatte immer für meine Anliegen und Fragen ein offenes Ohr und so konnte ich auch auf die umfangreiche Ausstattung seines Labors zurückgreifen.

Meinem Doktorvater Prof. Dr. Wolfgang Bensch möchte ich für seinen Mut danken, dass er sich auf das „Experiment“ einließ, einen Absolventen einer Fachhochschule in seine Arbeitsgruppe aufzunehmen. Er hat meine wissenschaftliche Arbeit nach außen vertreten als meine Studien rein akademischen Inhalts waren, aber er hatte auch Verständnis, wenn meine Arbeit ausgesprochen anwendungsbezogen war. Sein Gespür für experimentelles Vorgehen und sein Erfahrungsschatz haben meine Doktorarbeit in die richtigen Bahnen gelenkt.

Prof. Dr. Dr. h. c. Gerhard Lagaly hat mir unbürokratisch erlaubt, Messzeit am Zetaplus® für meine elektrophoretischen Untersuchungen zu erhalten. Auch war er für meine Fragen ein verlässlicher Ansprechpartner und damit eine große Hilfe meine Beobachtungen besser zu verstehen.

Danksagung

Hans Kruwinus danke ich für die Möglichkeit eine Anstellung in der Forschungsabteilung der SEZ AG für eine Promotion zu erhalten. Er hat mir ungewöhnlich große Freiheiten für die Gestaltung meiner Arbeit eingeräumt. Seine Flexibilität hat mir ermöglicht, sowohl wissenschaftliche und wirtschaftliche Interessen zusammenzuführen.

Dr. Harald Okorn-Schmidt unterstützte meine Doktorarbeit durch sein umfangreiches Wissen über die aktuellen Probleme und Interessen der Halbleiterindustrie. Auch war er mir eine große moralische Unterstützung, da er immer Verständnis zeigte, wenn ich meine Arbeit mit meinem Privatleben besser abstimmen wollte und manchmal auch musste.

Großer Dank gilt auch den Mitarbeitern der Arbeitsgruppen von Professor Bensch und Lagaly, die sich immer Zeit genommen haben, mich auf die benötigten Messgeräte einzuweisen und selbst Messungen für mich durchgeführt haben. Ich wurde mit großem Interesse von der Arbeitsgruppe Bensch aufgenommen und es war für mich sehr spannend deren wissenschaftliches Arbeiten verfolgen zu dürfen.

Manfred Röhl war mir eine große Hilfe bei den Experimenten im Reinraumlabor der Fachhochschule Regensburg. Seine Hilfsbereitschaft und seine „Schätze“ aus dem Chemielager haben wichtige Teile dieser Doktorarbeit maßgeblich beeinflusst.

Dank gilt auch Frank Steckler und Johann Haimerl von der Fachhochschule Regensburg, die für mich EDX-Messungen durchgeführt haben und mir bei kleineren mechanischen Problemen helfend zur Seite standen.

Meinen Kollegen bei SEZ möchte ich danken, dass sie großes Interesse an meiner Arbeit zeigten. Leider war es mir nicht immer möglich, meine Ergebnisse in aller Tiefe zu vermitteln. Deshalb wurde diese Doktorarbeit von mir mit Bedacht für meine Kollegen geschrieben, damit sie eine praktische Anleitung für weitergehende Experimente in Händen halten.

Ferner möchte ich meinen Mitbewohnern der „10.-Oktoberstrasse-WG“ in Villach danken. Ohne deren Zuspruch hätte ich wohl die private Umstellung zu Beginn der Doktorarbeit nicht so gut ertragen.

Mein besonderer Dank gilt meiner Frau, die die Jahre der Entbehrungen und der Trennung mit so viel Vertrauen und Geduld ertragen hat.

Lebenslauf

Persönliche Angaben	Alexander Franky Pfeuffer
Anschrift	Brunn 7B 91332 Heiligenstadt
E-Mail	alexander@pfeuffer.net
Geburtsdatum	05.10.1975
Geburtsort	Bamberg
Schulbildung	Gymnasium Fränkische Schweiz, Ebermannstadt Mathematisch-naturwissenschaftlicher Zweig
Abschluss	allgemeine Hochschulreife, 1996
Diplomstudium	Fachhochschule Regensburg
Fachbereich	Allgemeinwissenschaften und Mikrosystemtechnik
Studienbeginn	Wintersemester 1997/98
Studiendauer	Acht Semester zum Sommersemester 2001
Abschluss	Dipl.-Ing. (FH), Mikrosystemtechnik
Promotionsstudium	Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Institut für Anorganische Chemie
Lehrstuhl	Festkörperchemie, Arbeitsgruppe Bensch
Studienbeginn	Sommersemester 2002
Studiendauer	Acht Semester zum Wintersemester 2005/06

Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig verfasst habe und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel von mir eingesetzt worden sind. Des weiteren versichere ich, dass die vorliegende Dissertation weder ganz noch zum Teil bei einer anderen Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegen hat.

Villach, den 13.02.2006

Alexander Pfeuffer