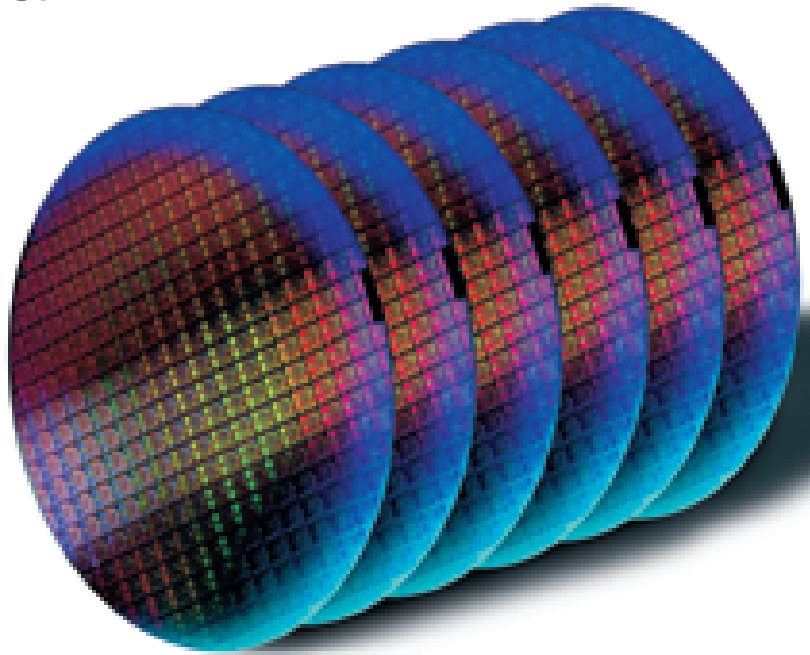


# Je kleiner desto reiner

## Verunreinigungen schädigen Mikrochips

In Massenproduktion hergestellte »Chips« sind mikroelektronische Bauelemente. Sie sind das Herzstück von elektronischen Systemen. Während ihre Leistungsfähigkeit von Generation zu Generation steigt, sinken die Kosten pro Funktionselement (Transistor, Speicher-Bit) im Mittel um 30 Prozent pro Jahr. Der technologische Fortschritt beruht vor allem auf der zunehmenden Miniaturisierung der Bauelementestrukturen sowie neuen Materialien, die extrem hohen Anforderungen hinsichtlich ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften standhalten müssen. Dies bringt eine Reihe von höchsten Herausforderungen an die Produktion mit sich, bei denen die Grenzen des technisch Machbaren immer wieder hinausgeschoben werden müssen, zum Beispiel durch den Einsatz neuartiger Fertigungsprozesse und -geräte. Prognosen für die absehbare Entwicklung der Mikroelektronik-Technologie reichen etwa 15 Jahre in die Zukunft und werden in Form der so genannten »International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS)« publiziert <sup>1/</sup>. Gemäß der ITRS werden beim gegenwärtigen Tempo der Technologie kleinste Chip-Strukturen von 30 Nanometern für das Jahr 2015 prognostiziert. Bauelementestrukturen im Bereich molekularer Dimensionen werden vermutlich in etwa 20 bis 25 Jahren realisiert werden, wobei allerdings noch wesentliche Fragen in Hinblick auf eine potenzielle Massenproduktion offen sind. Das Schlüsselmaterial der Chip-Produktion bilden einkristalline Halbleiter-Siliciumscheiben, so genannte »Wafer« **■**, deren Durchmesser heute bei typischerweise 200 oder 300 Millimetern liegen <sup>2/</sup>. Mit dem Voranschreiten der Technologie haben sich die Anforderungen an die Reinheit der Wafer, Prozesse und Geräte der Chipfertigung sowie Prozessmedien, das heißt vor allem der Chemikalien und Gase, die in der Fertigung eingesetzt werden, laufend erhöht. Diese Anforderungen sind in so genannten »Quality Roadmaps« festgelegt.

**■** Siliciumscheibe mit Mikrochips. Das Schlüsselmaterial der Chip-Produktion bilden einkristalline Halbleiter-Siliciumscheiben, so genannte »Wafer«, die derzeit einen Durchmesser von typischerweise 200 oder 300 Millimetern haben.



Die Reinheit von Siliciumoberflächen ist von großer Bedeutung für die Fertigungsausbeute der Chips und ihre elektrische Zuverlässigkeit. Warum sind insbesondere metallische Verunreinigungen (»Kontaminationen«) für die Bauelemente schädlich? Wie erfasst man metallische Verunreinigungen analytisch und wie können mit Hilfe von Reinigungsprozessen ausreichend reine Siliciumoberflächen erzielt werden?

### Metallverunreinigungen können die Eigenschaften der Bauelemente schädigen

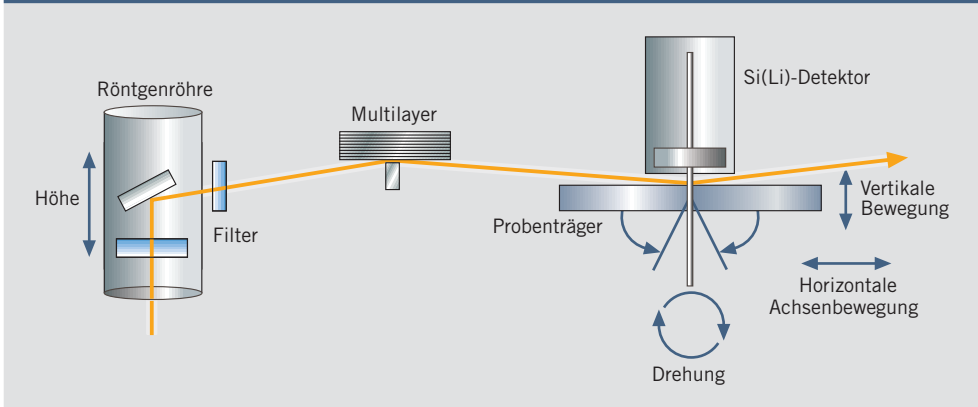
Metallische Verunreinigungen, die während der Herstellungsprozesse der Siliciumscheiben und der Bauelemente eingeschleppt werden, wurden bereits in den Anfängen der Halbleiter-Bauelemente-Technologie als limitierender Faktor von Ausbeute und Zuverlässigkeit erkannt. Insbesondere Metalle wie Eisen, Nickel und Kupfer (»3d-Metalle«), für die es verschiedene Kontaminationsquellen gibt, spielen in dieser Hinsicht eine extrem schädliche Rolle: Sie haben eine Reihe von Eigenschaften, die sich in der Chip-Produktion ungünstig auswirken <sup>3/</sup>. So ist das einige Nanometer dicke »Gate-Oxid«, das die Steuerkontakte der Transistoren beziehungsweise die oberen Elektroden der Speicherkondensatoren der Chips vom Halbleitersilicium elektrisch isoliert,

besonders kontaminationsempfindlich. Eine Kontamination mit etwa  $10^{11}$  Eisen-Atomen pro Quadratzen-timeter – dies entspricht einem Verhältnis von einem Eisen-Atom zu 10 000 Silicium-Atomen – führte bei der Herstellung des 1-Megabit-Chips Ende der 1980er Jahre zu einschneidenden Ausbeuteeinbußen aufgrund von Defekten im Gate-Oxid. Die möglichen Kontaminationsquellen in Chip-Produktionen sind vielfältig. Dazu gehören Öfen und Schichtabscheideanlagen, Anlagen zur Ionenimplantation von Dotierstoffen (darin werden Ionen von Bor, Phosphor oder Arsen durch Masken mit hoher Energie in das Silicium geschossen, um seine elektrische Leitfähigkeit lokal zu verändern), Reaktoren zur Ätzung von Schichten und Silicium mit Plasmen und reaktiven Ionen, Geräte und Werkzeuge zur Handhabung der Siliciumscheiben sowie Chemikalien zum Reinigen und Ätzen.

### Kontaminationsanalytik von Siliciumoberflächen

Um die Metallkontamination in der Chip-Produktion auf die von der »Quality Roadmap« geforderten niedrigen Niveaus von unter  $10^{10}$  Atomen pro Quadratzentimeter absenken und kontrollieren zu können, müssen empfindliche Messmethoden zur Verfügung stehen. Für diese Messungen werden aus Kos-

Schematischer Aufbau eines Totalreflexions-Röntgenfluoreszenz-Spektrometers



Die von einer Röntgenröhre emittierte Röntgenstrahlung wird monochromatisiert (Filter, Multilayer-Monochromator) und auf die Siliciumscheibe (»Probenträger«) gelenkt, so dass Totalreflexion stattfindet. Auf der Oberfläche befindliche Atome werden zur Fluoreszenz angeregt; die dabei emittierte charakteristische Strahlung wird vom Si(Li)-Detektor registriert und den entsprechenden Elementen zugeordnet.

ten- und Messtechnikgründen nicht die Produktscheiben, die die »teuren« Chips enthalten, herangezogen, sondern Kontrollscheiben ohne Bauelementestrukturen, so genannte »Monitor-Wafer«, die in den verschiedenen Fertigungsprozessen zum Vergleich mitlaufen. Für die allgemeine Kontaminationskontrolle von Prozessen und Anlagen werden bevorzugt elektrische Messverfahren eingesetzt, die praxisnahe Daten über das generelle Kontaminationsniveau einer Produktionslinie lie-

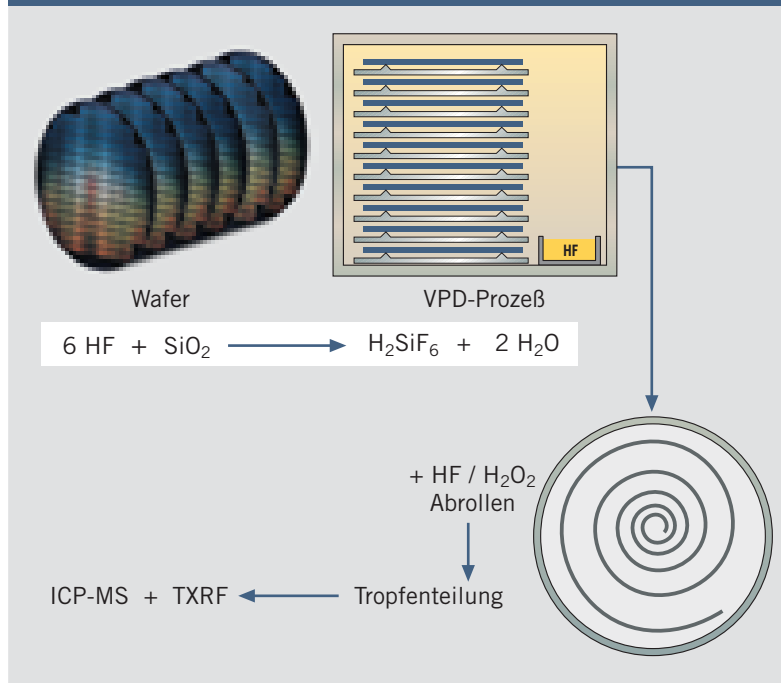
fern. Bei Störungen oder der Einführung neuer Materialien, Prozesse und Anlagen werden aussagekräftigere Analysemethoden gebraucht, die auch Informationen über die Art der Kontamination geben, das heißt, welche Metallelemente in welcher Menge auftreten. Für die direkte quantitative Analyse von Oberflächenkontaminationen steht die Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzspektrometrie (englisch Total-Reflection-X-Ray Fluorescence Spectrometry, TXRF) zur Verfügung **2**. Un-

ter optimalen Bedingungen können mit den besten Geräten etwa  $10^9$  Atome pro Quadratzentimeter der wichtigsten Metalle Eisen, Nickel und Kupfer nachgewiesen werden. Im Routinebetrieb liegen die Grenzen aber eher zehnfach schlechter, also bei einigen  $10^{10}$  Atomen pro Quadratzentimeter. Bei der TXRF-Messung wird nur ein sehr kleiner Teil der Oberfläche einer Siliciumscheibe (zirka acht Quadratmillimeter pro Messpunkt) erfasst. Die Gesamtkontamination der Scheibenoberfläche kann durch ein der Analyse vorgeschaltetes Aufkonzentrierungsverfahren, der so genannten Vapor Phase Decomposition (VPD)-Droplet Surface Etching (DSE)-Technik **3** gemessen werden, bei dem die Metallverunreinigungen der gesamten Scheibenoberfläche im DSE-Tropfen eingesammelt werden. Definierte Volumina des Tropfens werden danach für die quantitative Analyse herangezogen. Die Quantifizierung beruht auf der Vergleichsmessung von Referenzproben, die eine bekannte Menge des zu bestimmenden oder eines vergleichbaren Elements enthalten (»Kalibrierung«).

Reinigung von Siliciumoberflächen unter Einsatz von Komplexbildnern

Da bei den vielen hundert Prozessschritten in der Chip-Produktion Kontaminationen durch Metalle, organische Substanzen oder Partikel nicht völlig vermieden werden können, werden immer wieder Reinigungsschritte vorgenommen. Die wichtigste Reinigungssequenz besteht aus zwei Reinigungsschritten (oder Reinigungslösungen), dem so genannten Standard Clean 1 (SC 1) und Standard Clean 2 (SC 2). Die alkalische SC 1-Reinigungslösung

Prinzip der VPD-DSE-Technik zum Einsammeln der Oberflächenkontamination von Siliciumscheiben



Beim VPD-Schritt wird die Siliciumscheibe in einer Kammer Flußsäure (HF)-Dampf ausgesetzt, der das auf der Oberfläche vorhandene zirka ein Nanometer dicke natürliche (»native«) Oxid oder ein entsprechend dickeres thermisches Oxid auflöst. Dadurch wird die ursprünglich Wasser anziehende Oberfläche Wasser abstoßend. Beim Oxid-Auflösungsprozess entstehen Hexafluorokieselsäure ( $H_2SiF_6$ ) und Wasser. Das Wasser mit der darin gelösten Hexafluorokieselsäure und den in und auf der Oxidschicht enthaltenen Metallen zieht sich zu kleinen Tröpfchen zusammen. Anschließend wird die gesamte Scheibenoberfläche mit einem Wassertropfen, der etwas HF und Wasserstoffperoxid (Oxidationsmittel) enthält, mit einer automatischen Vorrichtung abgerollt.

Literatur/Referenz

<sup>1/1</sup> <http://public.itrs.net> und <http://www.imec.be/EURACCESS/000616/ITRS.pdf>

<sup>1/2</sup> G. Wenski, G. Hohl, P. Storck, I. Crössmann, Chemie in Unserer Zeit, 2003, 37 (3), 198–208.

<sup>1/3</sup> K. Graff, Metal Impurities in Silicon-Device Fabrication, Springer-Verlag (1999), ISBN 3-540-64213-7.

setzt sich aus einer Mischung von Ammoniak, Wasserstoffperoxid und Wasser zusammen, die bei einer Temperatur von 50 bis 70 °C Partikel, organische Substanzen und Metallverunreinigungen wie zum Beispiel Kupfer und Nickel beziehungsweise die Siliciumoberfläche davor schützt. Wegen spezifischer Wechselwirkungen zwischen bestimmten Metallionen mit der Siliciumoberfläche, bei der sich Verunreinigungen wie Eisen und Aluminium auf der Siliciumoberfläche abscheiden, muss eine weitere Reinigung (SC 2) mit einer Mischung aus Salzsäure, Wasserstoffperoxid und Wasser nachgeschaltet werden, um diese metallischen Kontaminationen wieder zu entfernen. Die SC 1 / SC 2-Reinigungssequenz ist unter anderem wegen des großen Verbrauchs an hochreinen Chemikalien und Reinstwasser kostenintensiv. Deshalb wird seit langem an alternativen Reinigungskonzepten gearbeitet. Ein bereits erfolgreich erprobter Ansatz, das so genannte »Single Chemistry Cleaning«, mit dem sich unsere Frankfurter Gruppe in Zusammenarbeit mit dem Interuniversity Microelectronics Center in Leuven/Belgien und verschiedenen Industriepartnern seit Jahren beschäftigt, beruht auf dem Zusatz von Komplexbildnern zur SC 1-Lösung und wird auch als APM<sup>®</sup>+ bezeichnet (Ammonia Peroxide Mixture + complexing agent). APM<sup>®</sup>+ verhindert einerseits die Abscheidung der genannten Metalle auf der Siliciumoberfläche und hemmt andererseits die durch Metalle wie Eisen geförderte Zersetzung von Wasserstoffperoxid, so dass auf den weiteren SC 2-Schritt verzichtet werden kann. Die eingesetzten Komplexbildner müssen dabei zwei wichtige Aufgaben erfüllen: die relevanten Metalle wirksam binden und in Lösung halten und eine ausreichende chemische Stabilität in der aggressiven SC 1-Lösung aufweisen. Für chemisch unterschiedliche Metalle, wie zum Beispiel Aluminium und Kupfer, hat sich die Kombination von verschiedenen Komplexbildnern als besonders effektiv erwiesen. Geeignete und ausreichend empfindliche Nachweismethoden für die Metallkontamination auf Siliciumoberflächen bestätigten die Wirksamkeit von APM<sup>®</sup>+ eindrucksvoll. Damit bietet APM<sup>®</sup>+ eine erfolversprechende, kosten-

günstige Alternative zur konventionellen Reinigungssequenz. Für die Mikrochip-Fertigung bedeutet dies, dass die Zahl der Prozessschritte verringert und damit teure Fertigungs-

einrichtungen, Chemikalien, Reinstwasser und Energie eingespart werden können. Dies reduziert die Fertigungskosten deutlich. ♦

Der Autor

**Prof. Dr. Bernd Kolbesen** ist Professor für Analytische Chemie am Institut für Anorganische und Analytische Chemie des Fachbereichs Chemische und Pharmazeutische Wissenschaften. Seine Arbeitsgebiete umfassen die Festkörper-, Oberflächen- und Spurenanalyse, Herstellung von dünnen Schichten und Oberflächenchemie von Materialien der Halbleitertechnologie. Zu seiner Arbeitsgruppe gehören die Diplomchemiker Oliver Doll, Sven Metzger und Dr. Albrecht Fester sowie die Physikalaborantin Doris Ceglarek und die Chemotechnikerinnen Yvonne Filbrandt und Claudia Rittmeyer.

Anzeige

## Karrieresprung gefällig? Zum Beispiel in den Kongo.



© Remco Bohle

**ÄRZTE OHNE GRENZEN** hilft Menschen in Not. Schnell, unkompliziert und in mehr als 80 Ländern weltweit. Unsere Ärzte, Pflegekräfte und Logistiker arbeiten oft in Konfliktgebieten – selbst unter schwierigsten Bedingungen: ein Einsatz, der sich lohnt.

Bitte schicken Sie mir unverbindlich

- allgemeine Informationen über ÄRZTE OHNE GRENZEN
- Informationen für einen Projekteinsatz
- Informationen zur Fördermitgliedschaft
- die Broschüre „Ein Vermächtnis für das Leben“

Name \_\_\_\_\_

Anschrift \_\_\_\_\_

E-mail \_\_\_\_\_

ÄRZTE OHNE GRENZEN e.V.  
Am Köllnischen Park 1 • 10179 Berlin  
www.aerzte-ohne-grenzen.de

Spendenkonto 97 09 97  
Sparkasse Bonn  
BLZ 380 500 00



11104206