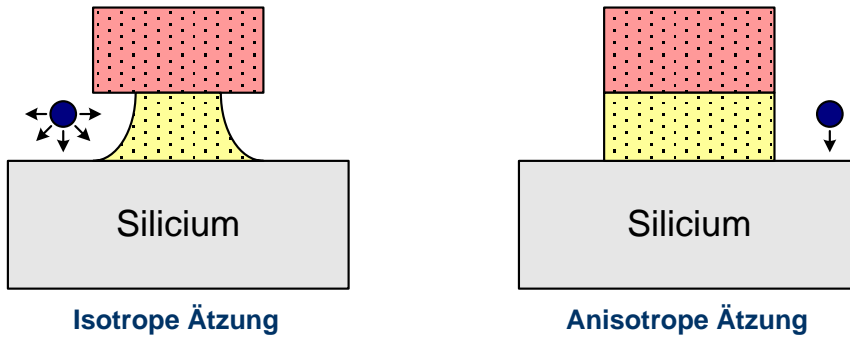


Halbleitertechnologie

von A bis Z



Nasschemie

www.halbleiter.org

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	II
1 Nasschemie	1
1.1 Ätztechnik allgemein	1
1.2 Nassätzen	2
1.2.1 Prinzip	2
1.2.2 Anforderung	2
1.2.3 Tauchätzung	3
1.2.4 Sprühätzung	4
1.2.5 Anisotrope Siliciumätzung	4
1.2.6 Ätzlösungen für isotrope Ätzungen	5
1.3 Scheibenreinigung	6
1.3.1 Der Reinraum	6
1.3.2 Arten der Verunreinigung	8
1.3.3 Mikroskopische Verunreinigungen	8
1.3.4 Molekulare Verunreinigungen	9
1.3.5 Alkalische und metallische Verunreinigungen	9
1.3.6 Reinigungstechniken	10

Abbildungsverzeichnis

1.1	Isotroper und anisotroper Ätzvorgang	1
1.2	Tauchätzung	3
1.3	Sprühätzung	4
1.4	Reinraumklassen	7
1.5	Abschattung bei Ätz- und Implantationsprozessen durch Partikel	9
1.6	Partikeleinschluss	9

1 Nasschemie

1.1 Ätztechnik allgemein

In der Halbleitertechnologie müssen verschiedenste Schichten geätzt werden. Entweder zur ganzflächigen Entfernung oder zum Übertragen eines strukturierten Fotolackfilms in eine darunter liegende Schicht. Dabei lässt sich die Ätztechnik in nasschemisches Ätzen und Trockenätzen unterteilen. Man unterscheidet hierbei grundsätzlich zwischen isotropen und anisotropen Prozessen, sowie dem chemischen und dem physikalischen Charakter.

Bei einem isotropen Ätzprozess geschieht die Ätzung in alle Richtungen. So werden Schichten nicht nur in ihrer Dicke abgetragen, sondern auch in ihrer Ausdehnung in horizontaler Richtung. Bei anisotropen Ätzungen wird die Schicht nur senkrecht abgetragen. Je nach Prozessschritt kann ein isotroper oder ein anisotroper Ätzvorgang erwünscht sein.

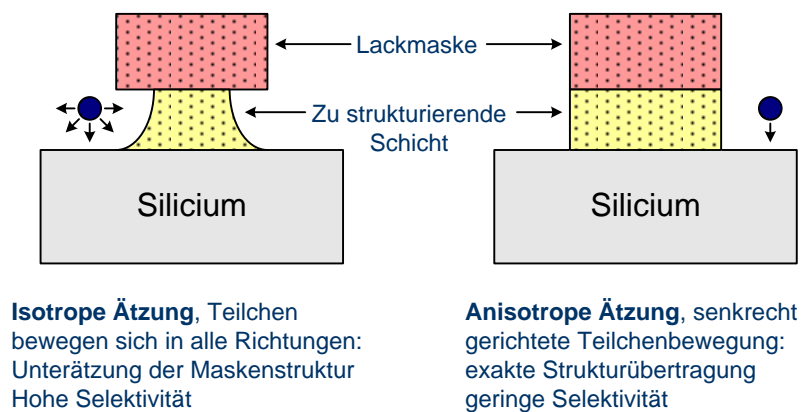


Abb. 1.1: Isotroper und anisotroper Ätzvorgang

Ein wichtiger Parameter der Ätzprozesse ist die Selektivität. Diese gibt das Verhältnis vom Abtrag der zu ätzenden Schicht zum Abtrag der jeweils anderen Schicht. Beträgt

die Selektivität 2:1, dann wird die zu strukturierende Schicht, z.B. Oxid, doppelt so schnell geätzt wie die Lackschicht.

Die Nasschemie wird aber nicht allein zum Ätzen von Schichten verwendet, sondern kommt auch bei diesen Prozessen zum Einsatz:

- **Nassätzen:** zum ganzflächigen Entfernen von dotierten und undotierten Oxidschichten
- **Scheibenreinigung**
- **Lackentfernen**
- **Rückseitenbehandlung:** Entfernen von Schichten die bei Ofenprozessen auf den Scheibenrückseiten entstanden sind
- **Polymerentfernung:** Entfernung von Polymeren die beim Plasmaätzen entstehen und sich auf den Scheiben festsetzen

Auf Grund des meist isotropen Ätzprofils wird das Nassätzen kaum zur Strukturierung verwendet.

1.2 Nassätzen

1.2.1 Prinzip

Das Prinzip beim Nassätzen ist die Umwandlung des festen Materials der Schicht in flüssige Verbindungen unter Zuhilfenahme einer chemischen Lösung. Die Selektivität ist sehr hoch, da die eingesetzten Chemikalien genau auf die vorhandenen Schichten abgestimmt werden können; sie beträgt bei den meisten Lösungen mehr als 100:1.

1.2.2 Anforderung

Folgende Anforderungen müssen von den chemischen Lösungen erfüllt werden:

- die Maskierschicht darf nicht angegriffen werden
- die Selektivität muss hoch sein
- die Ätzung muss durch Verdünnung mit Wasser gestoppt werden können

- es dürfen sich keine gasförmigen Reaktionsprodukte bilden, da die Bläschen vereinzelt Bereiche abschatten können
- konstante Ätzrate über lange Zeit
- die Reaktionsprodukte müssen direkt gelöst werden, damit keine Partikel die Ätzlösung verunreinigen
- gute Umweltverträglichkeit und leichte Entsorgung

1.2.3 Tauchätzung

Beim Tauchätzverfahren wird eine ganze Horde mit Wafern auf einmal in einem Becken mit der Ätzlösung prozessiert. Durch Filter und Umwälzpumpen werden Partikel von den Wafern ferngehalten. Da die Konzentration der Ätzlösung mit zunehmender Menge an bearbeiteten Scheiben abnimmt, muss sie oft erneuert werden.

Die Ätzrate, also der Materialabtrag pro Zeit, muss genau bekannt sein, um reproduzierbare Ätzungen durchführen zu können. Eine exakte Temperierung der Ätzlösung ist erforderlich, da die Ätzrate der meisten chemischen Lösungen mit der Temperatur zunimmt.

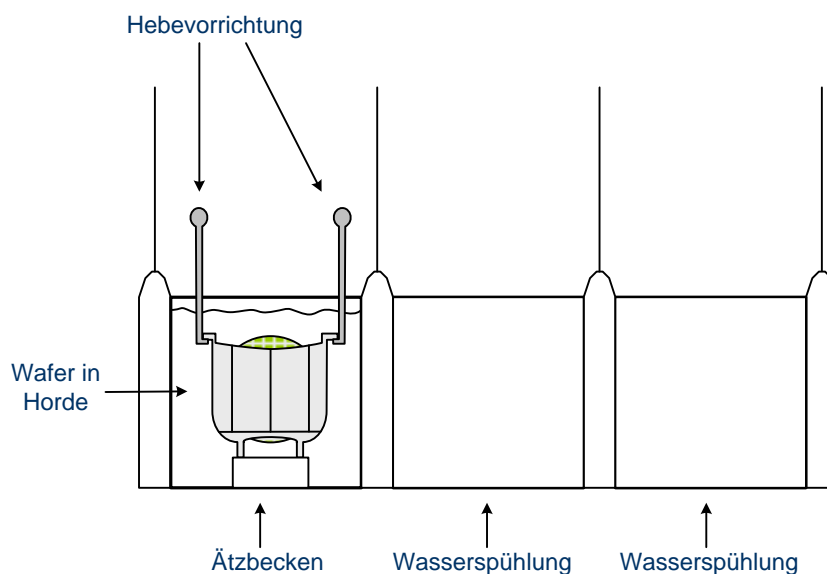


Abb. 1.2: Tauchätzung

Die Hebevorrichtung kann die Horde waagrecht und senkrecht transportieren. Nach-

dem die Wafer geätzt wurden wird die Ätzung auf den Wafern durch Spülen in mehreren Tauchbecken gestoppt; anschließend kommen die Wafer in eine Trockenschleuder.

Die Vorteile der Tauchätzung sind die hohe Durchsatzrate an Wafern und der relativ einfach Aufbau der Ätzanlagen. Die Homogenität des Schichtabtrags ist jedoch gering.

1.2.4 Sprühätzung

Die Sprühtechnik ist vergleichbar mit der Sprühentwicklung in der Fototechnik. Durch die Rotation auf dem Chuck unter stetiger Zugabe frischer Ätzlösung ist die Homogenität sehr gut. Bläschen können sich hier auf Grund der schnellen Drehung nicht bilden, jedoch ist auch hier der Nachteil, dass jeder Wafer einzeln prozessiert werden muss.

Alternativ zu der sequentiellen Prozessierung gibt es auch die Sprühätzung mehrerer Horden gleichzeitig in einer Trommel, bei der die Wafer schnell um die Sprühvorrichtung im Zentrum kreisen. Direkt im Anschluss werden die Scheiben unter Rotation in heißer Stickstoffatmosphäre getrocknet.

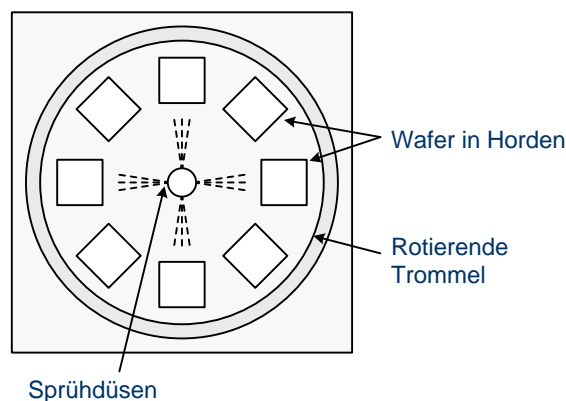
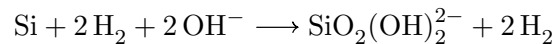


Abb. 1.3: Sprühätzung

1.2.5 Anisotrope Siliciumätzung

Obwohl in einer Ätzlösung die Teilchen in der Flüssigkeit die Schicht auf dem Wafer in jeder Richtung abätzen können gibt es auch Verfahren, mit denen man bei der Nassätzung ein nahezu anisotropes Ätzprofil erhält. Dabei nutzt man die unterschiedliche Ätzrate auf den verschiedenen Kristallstrukturen aus. (100)- und (110)-orientierte

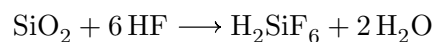
Kristallebenen lassen sich deutlich schneller abtragen als (111)-orientierte Kristalle. So lassen sich V-Gräben (100-Si) oder senkrechte Wände (110-Si) ätzen. Die Ätzung erfolgt mit Kali-, Natron- oder Lithiumlauge (KOH, NaOH, LiOH) oder mit einer EDP-Lösung (ein Gemisch aus Wasser, Pyrazin, Brenzkatechin und Ethylendiamin). Verantwortlich für die Reaktion ist in jedem Fall die OH^- -Gruppe (Hydroxidgruppe) der Stoffe:



Anisotrop wirkende Ätzlösungen sind für mikroelektronische Schaltungen jedoch uninteressant.

1.2.6 Ätzlösungen für isotrope Ätzungen

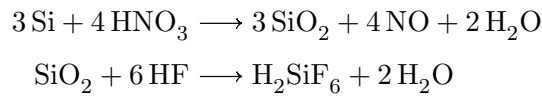
Für die jeweiligen Materialien stehen unterschiedliche Ätzlösungen zur Verfügung. Oxidschichten werden in der Halbleiterindustrie mit Flusssäure HF geätzt:



Die Lösung wird dabei mit NH_4F gepuffert um die HF-Konzentration konstant zu halten. Bei einer Mischung aus einer 40-prozentigen NH_4F -Lösung und 49-prozentigen Flusssäure (Verhältnis 10:1) beträgt die Ätzrate bei thermischem Oxid 50 nm/min. TEOS-Oxide werden mit ca. 150 nm/min und PECVD-Oxide mit ca. 350 nm/min deutlich schneller geätzt. Die Selektivität gegenüber kristallinem Silicium, Siliciumnitrid und Polysilicium ist wesentlich größer als 100:1.

Siliciumnitrid wird mit heißer Phosphorsäure (H_3PO_4) geätzt. Dabei ist die Selektivität zu SiO_2 jedoch mit 10:1 sehr gering. Bei Polysilicium wird die Selektivität zum Nitrid im Wesentlichen vom Gehalt der Phosphorsäure bestimmt.

Kristallines und polykristallines Silicium, werden zunächst mit Salpetersäure (HNO_3) oxidiert, das Siliciumdioxid wird dann mit Flusssäure geätzt:



Aluminium wird bei ca. 60 °C mit einer Mischung aus Salpeter- und Phosphorsäure geätzt, Titan mit einer Lösung aus Ammoniakwasser (NH₄OH), Wasserstoffperoxid (Titmus, H₂O₂) und Wasser (Verhältnis 1:3:5). Da die Lösung auch Silicium angreift wenn das Peroxid verbraucht ist, ist die Standzeit der Lösung gering.

Generell eignet sich das nasschemische Ätzen für das abtragen kompletter Schichten auf einem Wafer. Die Selektivität von der zu ätzenden Schicht zu der darunter liegenden ist meist sehr gut, so dass keine Gefahr besteht falsche Schichten abzutragen. Zudem ist der Abtrag pro Zeiteinheit sehr hoch, in Tauchätzverfahren lassen sich viele Scheiben gleichzeitig ätzen. Bei kleinen Strukturen kann die Nassätzung jedoch nicht eingesetzt werden, da das isotrope Ätzprofil dafür nicht geeignet ist. In diesem Fall werden die Schichten mit Trockenätzverfahren anisotrop abgetragen.

1.3 Scheibenreinigung

1.3.1 Der Reinraum

Die Halbleiterfertigung findet in Reinräumen statt um die hochkomplexen Schaltungen der Halbleiterbauteile vor Verunreinigungen zu schützen, die die Funktionsfähigkeit der Elemente beeinflussen können. Die Reinräume werden nach der Größe der Partikel und deren Anzahl pro Kubikfuß (= cbf; 1 Fuß = 30,48 cm) klassifiziert:

In einem Reinraum Klasse 100 ist die maximal zulässige Partikelgröße 0,5 µm, es dürfen nicht mehr als 100 solcher Partikel in einem Kubikfuß Luft vorhanden sein. In einem Operationssaal beträgt die Reinraumklasse 100 oder 1000. Stadtluft hat in einem Volumen von 1 cbf 15-100 Millionen Partikel der Größe 5 µm.

Die Luft in Reinräumen für die Mikroelektronik wird über Feinstfilter gereinigt und dann durch die Decke geblasen. Durch Löcher im Boden wird die Luft abgesaugt. Dieser Laminarstrom der Luft transportiert Partikel von oben nach unten durch den Boden ab, damit keine Verunreinigungen von außen in den Reinraum eindringen können

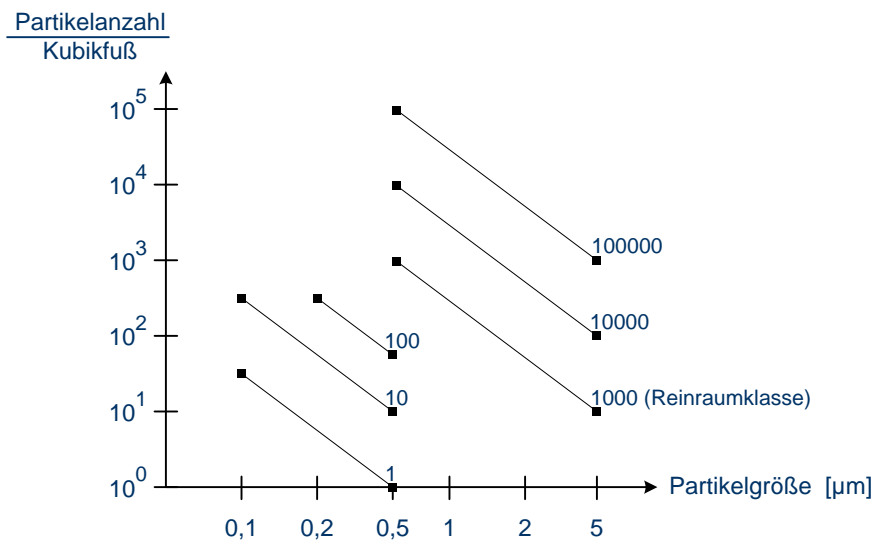


Abb. 1.4: Reinraumklassen

herrscht dort immer etwas Überdruck. Da die von den Produktionsanlagen erwärmte Luft nach oben steigt und sich so mit dem nach unten gerichteten Laminarstrom Verwirbelungen ergeben können, kann der Laminarstrom auch von unten nach oben verlaufen. Dies ist vor allem dann der Fall, wenn die Wafer in Boxen transportiert werden, die direkt an den Anlagen andocken und so geöffnet werden, dass Partikel aus der Umgebung nicht zu den Wafern gelangen können. Dabei handelt es sich in der Regel um sogenannte FOUPs (Front Opening Unified Pod).

Die Fertigung im Reinraum ist in der Abbildung nur der Bereich zwischen rosafarbener Lüftungsanlage und dem gelben Bodenbereich. Darunter befindet sich das Basement mit den Versorgungsanlagen (Pumpen etc.), oben der gesamte Lüftungsbereich. Der Reinraum ist meistens in einzelne Gänge unterteilt (im Bild: Mittelgang, T8, M23), um die Luftverwirbelungen möglichst gering zu halten. Viele Reinräume sind von einem so genannten Grauraum umgeben, in dem sich die Anlagen befinden. Über eine Wand getrennt befinden sich dann nur die Bedienfelder und die Schleusen zum Einbringen der Wafer in die Anlagen im Reinraum.

Das Personal trägt spezielle Reinraumanzüge, die keine Partikel absondern. Dabei bedeckt der Anzug, je nach Bedarf den kompletten Körper. Der Kopf wird entweder mit einem simplen Haarnetz bzw. einer Haube und einem Mundschutz oder mit einer kompletten Maske bedeckt. Zusätzlich gibt es besonders partikelarme Schuhe, evtl. Unterbekleidung und Handschuhe. Im Eingangsbereich des Reinraums können sich

eine oder mehrere Luftduschen befinden, die vor Betreten noch einmal alle Partikel vom Anzug abblasen.

1.3.2 Arten der Verunreinigung

Trotz des Reinraums gibt es verschiedene Arten von Verunreinigungen, die hauptsächlich vom Personal in der Fertigungslinie, der Umgebungsluft, von Chemikalien (Gasen, Lösungen) und den Anlagen verursacht werden:

- **mikroskopische Verunreinigungen:** z.B. Partikel aus der Umgebungsluft oder Gasen
- **molekulare Verunreinigungen:** z.B. Kohlenwasserstoff aus Öl in den Pumpsystemen
- **ionische Verunreinigung:** z.B. Handschweiß
- **atomare Verunreinigung:** z.B. Schwermetalle aus Lösungen, Abrieb von Festkörpern

1.3.3 Mikroskopische Verunreinigungen

Mikroskopische Verunreinigungen sind Partikel, die sich an der Waferoberfläche anlagern. Quellen dieser Verunreinigungen sind die Umgebungsluft, Kleidung des Personals, Abriebe an beweglichen Teilen in Prozessanlagen, unzureichend gefilterte Flüssigkeiten, wie Ätzhemikalien oder Reinigungs- und Entwicklerlösungen, oder Ätzrückstände nach Prozessen beim Trockenätzen.

Mikroskopische Verunreinigungen verursachen Abschattungseffekte, wenn sie z.B. an der Scheibenoberfläche die Belichtung des Fotolacks verhindern, bei der Kontaktbelichtung kommt es zu schlechten Auflösungen, wenn sich relativ große Partikel zwischen Maske und Scheibe befinden. Des Weiteren können sie bei Implantationsprozessen oder beim Trockenätzen beschleunigte Ionen von der Scheibenoberfläche fernhalten.

Partikel können auch von Schichten eingeschlossen werden, so dass Unebenheiten entstehen. Nachfolgende Schichten können an diesen Stellen aufplatzen oder es sammelt sich Fotolack an, in Folge dessen es durch die zu dicke Lackschicht zu nicht vollständig belichteten Bereichen kommt.

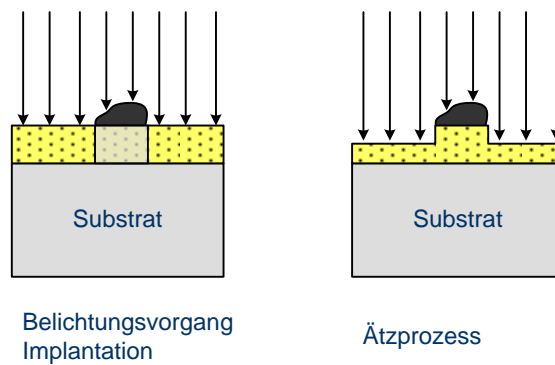


Abb. 1.5: Abschattung bei Ätz- und Implantationsprozessen durch Partikel

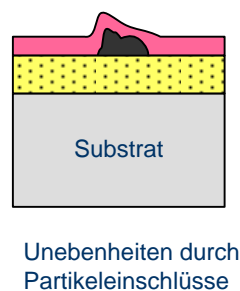


Abb. 1.6: Partikeleinschluss

1.3.4 Molekulare Verunreinigungen

Molekulare Verunreinigungen resultieren aus Lack- und Lösemittelresten auf den Wafern oder durch Ölnebelablagerungen aus Vakuumpumpen. Diese Verunreinigungen können sich sowohl auf der Scheibenoberfläche befinden, als auch in die Schichten eindiffundieren. Die oberflächlich anhaftenden Verunreinigungen behindern teilweise die Haftung nachfolgender Schichten, im Falle von Metallisierungen (dünne Leiterbahnen) erheblich. Durch die Diffusion in Oxide wird die elektrische Belastbarkeit dieser Schichten verschlechtert.

1.3.5 Alkalische und metallische Verunreinigungen

Die Hauptquelle dieser Verunreinigungen ist der Mensch, der ständig über die Haut, aber auch über die Atemluft Salze aussondert. Aber auch durch unzureichend deionisiertes Wasser gelangen (Alkali-)Ionen von Natrium oder Kalium auf die Scheiben. Schwermetalle die in Ätzlösungen vorhanden sind können zur Kontamination führen.

Durch Strahlen in Anlagen (Implanter, Trockenätzen) kann Material von Wänden abgesputtert werden, das sich dann auf den Scheiben niederschlägt.

Ionische Verunreinigungen beeinflussen beispielsweise die elektrischen Eigenschaften von MOS-Transistoren, da ihre Ladung die Schwellspannung - also die Spannung ab der der Transistor leitend wird - verändert. Schwermetalle wie Eisen oder Kupfer liefern freie Elektronen, so dass die Leistungsaufnahme in Dioden steigt. Metalle können aber auch Rekombinationszentren für freie Ladungsträger bilden, so stehen in der Schaltung nicht genug freie Ladungsträger zur einwandfreien Funktion zu Verfügung.

1.3.6 Reinigungstechniken

Die Scheiben werden nach jedem nasschemischen Prozessschritt in Reinstwasser gespült, aber auch nach anderen Prozessen werden die Scheiben von Verunreinigungen befreit. Dabei gibt es verschiedene Reinigungstechniken, die die unterschiedlichen Verschmutzungen beseitigen. Der Verbrauch an Reinstwasser in einer Halbleiterfertigung ist dabei extrem hoch und beträgt mehrere Millionen Liter im Jahr. Dabei befinden sich im Reinstwasser fast keine Verunreinigungen mehr, 1-2 ppm (parts per million = Anzahl an Verunreinigungen pro Millionen Wasserteilchen) sind erlaubt (Beispiel, Stand 2002). Das Wasser wird meist direkt vor Ort in Aufbereitungsanlagen gereinigt.

Eine Möglichkeit der Scheibenreinigung ist das Ultraschallbad, bei dem die Wafer in eine Lösung aus Wasser und Ultraschallreinigungs- und Netzmitteln gegeben werden. Durch die Ultraschallanregung lösen sich Partikel von der Oberfläche, Metalle und molekulare Verunreinigungen werden vom Reinigungsmittel teilweise gebunden. Nicht stark anhaftende Partikel können auch mit Stickstoff abgeblasen werden.

Zum Entfernen organischer Verunreinigungen wie Fett, Öl oder Hautschuppen eignen sich Lösungsmittel wie Aceton oder Ethanol. Diese können jedoch Kohlenstoffrückstände hinterlassen.

Ionische Verunreinigungen (Ionen von Kalium, Natrium etc.) werden durch Spülen mit deionisiertem Wasser entfernt. Auch die Reinigung mit rotierenden Bürsten und einer Reinigungsflüssigkeit ist möglich. Jedoch werden bei strukturierten Scheiben die Partikel an den Kanten angelagert, die Bürsten können die Scheibenoberfläche beschädigen. Kontaktlöcher oder andere Vertiefungen können mit einer Hochdruckreinigung bei ca. 50 bar ausgespült werden. Hierbei werden jedoch keine ionischen oder metallischen Verunreinigungen entfernt.

Die Reinigung mit Wasser und verschiedenen Reinigungsmitteln reicht jedoch oft nicht aus. Oftmals müssen Verunreinigungen mit aggressiven Ätzlösungen entfernt oder Oberflächen gezielt minimal abgetragen werden. Gemische aus Wasserstoffperoxid und Schwefelsäure oder Ammoniak oder die Carosche Säure/Piranha-Lösung (Schwefelsäure mit Wasserstoffperoxid) können organische Verunreinigungen bei ca. 90 °C durch Oxidation ablösen.

Ein Gemisch aus Salzsäure und Wasserstoffperoxid bildet Alkalimetalle zu leicht löslichen Chloriden (Salzen) aus, Schwermetalle bilden Komplexe und gehen in Lösung. Mit Flusssäure kann natürliches Oxid entfernt werden, mit einer gezielt aufgebracht Schicht Oxid mit Wasserstoffperoxid lässt sich die Oberfläche dagegen auch schützen.

Neben der Spülung der Scheiben nach jedem nasschemischen Prozessschritt, durchlaufen die Wafer bei einer vollständigen Reinigung eine Reihe von Reinigungsschritten nacheinander. Dabei ist die Reihenfolge der Reinigungsverfahren wichtig, da sich diese teilweise gegenseitig in der Reinigungswirkung behindern. Die Reinigungssequenz sieht beispielsweise wie folgt aus:

- Abblasen von Partikeln mit Stickstoff
- Reinigung im Ultraschallbad
- Entfernen von organischen Verunreinigungen mit $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}_2$ (Carosche Säure)
- Entfernen feinerer organischer Verunreinigungen mit einer $\text{NH}_4 - \text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung
- Entfernen von metallischen Verunreinigungen mit Salzsäure und Wasserstoffperoxid
- Trocknen der Scheiben in der Trockenschleuder unter heißer Stickstoffatmosphäre

Nach jedem Reinigungsschritt werden die Scheiben in Reinstwasser gespült, gegebenenfalls natürliches Oxid mit Flusssäure entfernt. Je nach aktueller Scheibenoberfläche sehen die Reinigungssequenzen unterschiedlich aus, da die Lösungen manche Schichten angreifen. Bei den immer kleiner werdenden Strukturen wird auch die Reinigung mehr und mehr erschwert. Nicht nur, dass sich kleine Öffnungen nicht so leicht erreichen lassen. Die Oberflächenspannung und Kapillarwirkungen können Strukturen umkippen lassen und so die Schaltung zerstören.

