

Hochschule Merseburg
Fachbereich Ingenieur- und Naturwissenschaften
Studiengang Chemieingenieurwesen mit Vertiefung
Chemische Verfahrenstechnik

**„Bestimmung organischer Kontaminationen auf
Waferoberflächen“**

Masterarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades

„Master of Engineering (M. Eng.)“

vorgelegt von

Anne Hernsdorf

geboren am 23.09.1991 in Halle (Saale)

Erstprüfer: Prof. Dr. rer. nat. Valentin Cepus
Hochschule Merseburg – Fachbereich INW
Eberhard-Leibnitz-Straße 2, 06217 Merseburg

Zweitprüfer: Dr. Sylke Meyer
Fraunhofer-Center für Silizium-Photovoltaik CSP
Otto-Eißfeldt-Straße 12, 06120 Halle (Saale)

vorgelegt am: 03.11.2015

Aufgabenstellung
für die Masterarbeit (M. Eng.)
von Frau Anne Hernsdorf
(Matrikelnummer 17725)

Thema: Bestimmung organischer Kontaminationen auf Waferoberflächen

Betreuer: Prof. Dr. rer. nat. Valentin Cepas
Dr. Sylke Meyer (Fraunhofer CSP)

Aufgabenstellung

Im Zuge der Produktion von Wafern ist es notwendig, organische Verunreinigungen von den Oberflächen zu entfernen, da diese die nachfolgenden Prozessschritte und die finale Bauteilfunktion beeinträchtigen können. Die quantitative Bestimmung der Oberflächenbelegung mittels TOC-Analyse, die Aussagen über den gesamten organischen Kohlenstoff auf einer Fläche liefert, ist ein am Fraunhofer CSP neu entwickeltes Verfahren, um quantitative Aussagen über die organische Kontamination zu ermöglichen. Im Rahmen der Masterarbeit wird die Methodenentwicklung und -optimierung der TOC-Bestimmung auf Waferoberflächen durchgeführt.

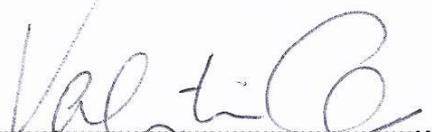
Schwerpunkte

1. Einarbeitung instrumentelle TOC-Analyse
2. Spezifische Methodenentwicklung für Silizium-Wafer
3. Optimierung und gegebenenfalls Automatisierung des Verfahrens
4. Anwendungsbeispiele an Wafern aus verschiedenen industriellen und experimentellen Reinigungsverfahren

abzugebende Exemplare: 2 schriftliche Arbeiten + PDF-Datei



Prof. Dr. rer. nat. Regina Walter
Vorsitzender des Prüfungsausschusses



Prof. Dr. rer. nat. Valentin Cepas
Themenstellender Hochschullehrer

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	III
Abkürzungsverzeichnis.....	V
1 Einleitung und Motivation	1
2 Herstellung von Siliziumwafern	5
2.1 Grundlagen.....	5
2.2 Organische Verunreinigungen auf Waferoberflächen.....	9
3 Instrumentelle TOC-Analyse	12
3.1 Aufbau und Funktionsweise des TOC-Analysators	12
3.2 benötigte Chemikalien	17
3.3 Arbeitsschritte.....	18
3.4 Auswertung der Analyseergebnisse	21
4 Übertragen der TOC-Methode auf Siliziumwafer	24
4.1 Die Extraktion der Waferoberflächen.....	25
4.1.1 Siliziumwafer.....	25
4.1.2 Durchführung der Sandwich-Methode	26
4.1.3 Auswertung der TOC-Analyse	28
4.2 Herausforderungen bei der Versuchsdurchführung.....	30
4.3 Eignung der Oberflächenextraktionsmethode	31
4.4 Reproduzierbarkeit der Methode	34
4.4.1 Vorreinigung der Wafer.....	34
4.4.2 Dreifache Durchführung der Oberflächenextraktion.....	37
4.4.3 Bestimmung von Wiederfindungsraten	38
4.5 Variation der Ätzdauer.....	48
4.6 Modifizierung des Verfahrens durch Verwendung einer Ätzkammer	51
4.7 Diskussion der Ergebnisse	53
5 Vergleich mit Kontaktwinkel-Mapping	54
6 Anwendungsbeispiele der TOC-Analyse.....	57
6.1 Eignung von Phasenfluiden für die Waferreinigung.....	57
6.2 TOC-Bestimmung an industrierelevanten as-cut Wafern	58
7 Zusammenfassung und Ausblick	61

Literaturverzeichnis	i
Abbildungsverzeichnis	iv
Tabellenverzeichnis	vi
Anlagenverzeichnis	vii
Danksagung	viii
Eidesstattliche Erklärung	ix
Anlagen	A

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung/Symbol	Maß- einheit	Bedeutung
λ	[nm]	Wellenlänge
CSP		Center für Silizium-Photovoltaik
CO ₂		Kohlenstoffdioxid
FE		Flächeneinheit
FZ-Silizium		Float-Zone-Silizium
H ₃ PO ₄		Phosphorsäure
HF		Flusssäure
HNO ₃		Salpetersäure
ICP-MS		Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (<i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>)
IRAS		Infrarot-Absorptions-Spektroskopie (<i>Infrared Absorption Spectroscopy</i>)
LOD		Nachweisgrenze (<i>Limit Of Detection</i>)
LQD		Bestimmungsgrenze (<i>Limit Of Quantification</i>)
MG-Si		Metallurgisches Silizium (<i>Metallurgical Grade Silicon</i>)
Na ₂ S ₂ O ₈		Natriumpersulfat
NDIR-Detektor		nichtdispersiver Infrarotabsorptions-Detektor

NPOC	nicht ausblasbarer organischer Kohlenstoff (<i>Non Purgeable Organic Carbon</i>)
PEG 200	Polyethylenglykol 200
ppb	Teile pro Milliarde (<i>parts per billion</i>), $1 \cdot 10^{-9}$
TC	gesamter Kohlenstoff (<i>Total Carbon</i>)
TD-GC-MS	Thermodesorption-Gaschromatographie-Massenspektrometrie (<i>Thermo Desorption Gas Chromatography Mass Spectrometry</i>)
TIC	gesamter anorganischer Kohlenstoff (<i>Total Inorganic Carbon</i>)
TOC	gesamter organischer Kohlenstoff (<i>Total Organic Carbon</i>)
ToF-SIMS	Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (<i>Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry</i>)
VLSI	<i>Very Large Scale Integration</i> (Säuren mit Elementverunreinigungen < 50 ppb)
WFR	Wiederfindungsrate

1 Einleitung und Motivation

Die Bedeutsamkeit erneuerbarer Energien nimmt in den letzten Jahren stetig zu und findet auch immer größeren Einfluss in den Wahlprogrammen der großen deutschen Parteien, wie zum Beispiel der Grünen, die sich vor allem für die Ausweitung der Nutzung von Sonnen- und Windenergie einsetzen. In ihren Parteipolitiken wird ein wirtschaftlicher Aufschwung innerhalb der Energiewende dargestellt, der sich hauptsächlich auf die Einführung des „Erneuerbaren-Energien-Gesetzes“, dessen aktuellste Fassung am 01. August 2014 in Kraft trat, beziehen lässt, wodurch erreicht worden ist, dass bereits mehr als ein Viertel des Strombedarfs in Deutschland aus erneuerbaren Ressourcen stammt. /1, Seite 4/

Die fossilen Energieträger, wie Gas, Kohle und Öl, sind dauerhaft nicht ausreichend vorhanden, um den globalen Energiebedarf gewährleisten zu können. Zukünftig muss das Hauptaugenmerk auf die Energiegewinnung unter Verwendung von erneuerbaren Energien, die laut ihrer Definition *„unter menschlichen Horizonten unerschöpflich sind“* /2, Seite 34/ gelegt werden. Zu den regenerativen Energiequellen zählen: geothermische Energie, Planetenenergie und Sonnenenergie. /2, Seite 34/

Die Energiebereitstellung durch Geothermie und Planetenenergie hat eher einen geringen Anteil an der Gesamtdeckung des weltweiten Energiebedarfes. Die geothermische Energie ist die Energieform, die die Nutzung der Wärme im Erdinneren durch hohe Energiedifferenzen zwischen Erdkruste und Erdkern, die einen permanenten Wärmestrom zur Folge haben, beinhaltet. Diese Methode ist bisher allerdings nur in inaktiven oder aktiven Vulkangebieten wirtschaftlich, da dort bereits in geringen Tiefen der Erdoberfläche hohe Temperaturen, die einen Wärmestrom ohne erheblich tiefe Bohrungen ermöglichen, vorliegen. /2, Seite 35f/ Die Energie, die durch die Wechselwirkung zwischen Mond, Sonne und Erde freigesetzt wird, wird Planetenenergie genannt. Durch die kontinuierliche Erddrehung entstehen Anziehungskräfte, die die Wassermassen der Ozeane mit sich reißen, wodurch Gezeiten entstehen, die in Gezeitenkraftwerken zur Energiegewinnung nutzbar sind. Höhenunterschiede in Küstenbereichen werden zur Erzeugung von elektrischer Energie verwendet. Hierzu werden im Bereich der Küsten Dämme mit Turbinen und einem angeschlossenen Generator installiert, durch die das Wasser der Ozeane bei Flut in die Bucht strömt und bei Ebbe wieder heraus. /2, Seite 36/

Als größte regenerative Energiequelle fungiert die Sonnenenergie. Das enorme Potenzial der Sonnenenergie als nachhaltiger Energieträger wird dadurch deutlich, dass die Energiemenge, die in 30 Minuten von der Sonne in Form von elektromagnetischer Strahlung die Erde erreicht, den weltweiten Energiebedarf für ein Jahr decken könnte /1, Seite 1/, wodurch der Fokus bei der Umstellung auf Stromerzeugung aus regenerativen Energiequellen im Ausbau der Techniken, die aus Sonnenenergie direkt und indirekt Strom erzeugen können, liegt. Die indirekte Nutzung von Sonnenenergie beinhaltet die natürliche Umwandlung dieser in alternative Energieformen durch Verdunstung, Niederschlag, Wasserströme, Schmelzen von Schnee, Wellenbewegung, Meeresströmung, Biomasseproduktion, Erwärmung von Atmosphäre und Erdoberfläche sowie Windströmung. Die energetische Verwertung der direkten Sonnenenergie wird mit Hilfe von technischen Methoden, wie Solarthermie, Photolyseeinrichtungen, Solarkollektoren und der Nutzung des photoelektrischen Effekts, der in der Photovoltaikindustrie durch Verwendung von Solarzellen, auf die das Hauptaugenmerk dieser Arbeit gelegt werden soll, genutzt wird, ermöglicht. /2, Seite 36ff/

In Deutschland wird bereits ein großer Teil des Netto-Stromverbrauches durch erneuerbare Energien bereitgestellt. Laut /3/ sind 6,9 der 31 Prozent des produzierten Stromes aus erneuerbaren Energien auf die Photovoltaikindustrie in Deutschland zurückzuführen, dessen Anteil seit 2004 stetig expandiert. /3, Seite 5/

Solarzellen, die in der Photovoltaikindustrie Anwendung finden, bestehen hauptsächlich aus dem Rohstoff Silizium, das ein in der Erdkruste sehr häufig auftretendes Element ist. Die Produktion der Solarzellen wird aus Silizium-Wafern, die charakteristisch eine Dicke von 160 µm aufweisen, realisiert. Um optimale und größtmögliche Wirkungsgrade der Solarzellen zu erreichen, ist es notwendig, dass bereits innerhalb der verschiedenen Produktionsschritte Verunreinigungen und Materialfehler auf der Oberfläche und innerhalb der Wafer ausgeschlossen werden können. Der Nachweis anorganischer und metallischer Kontaminationen ist beispielsweise unter Verwendung von Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) sehr genau möglich. /4/

Die Ablagerung von organischen Kontaminationen auf der Oberfläche von Wafern hat ebenfalls einen negativen Einfluss auf die finale Funktionsfähigkeit und die Wirkungsgrade der Solarzellen. /5/ Um Aussagen über die quantitative und/oder qualitative Belastung mit organischen Substanzen zu erhalten, stehen bereits verschiedene Methoden zur Verfügung, die aber sehr zeitaufwändig, kostenintensiv und nur lokal auf der Waferoberfläche anwendbar sind.

Zu erwähnen sind hierbei die Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS) und die Thermodesorption mit anschließender Gaschromatographie-Massenspektrometrie (TD-GC-MS). Mittels ToF-SIMS-Analyse sind Aussagen über organische Belegungen in einem kleinen Messbereich von 500 µm x 500 µm auf Festkörperoberflächen möglich. Zur Charakterisierung dieser wird ein energiereicher Ionenstrahl aufgebracht, wodurch Primärionen ihre Energie durch elastische Stöße an Atome auf der Oberfläche übertragen, die im Anschluss mit weiteren Atomen in tieferen Schichten kollidieren. Die Energie dieser Teilchen ist ausreichend, um die Oberflächenbindungsenergie zu überwinden. Die dabei entstandenen, geladenen Sekundärionen werden mit einem Flugzeit-Massenspektrometer gesammelt und detektiert. /6/ Da der Nachweis der Kontaminationen auf einem kompletten Wafer langwierig und äußerst kostenintensiv ist, eignet sich diese Methode nicht für einen schnellen und produktionsgekoppelten Analyseschritt.

Die TD-GC-MS eignet sich vor allem für die genaue Identifizierung von flüchtigen organischen Verbindungen. Um Aussagen über den Kontaminierungsgrad auf Waferoberflächen zu treffen, sind aber hauptsächlich die nicht flüchtigen organischen Verbindungen relevant, weshalb sich diese Analysemöglichkeit nur bedingt für die Forderung eignet, Aussagen über die gesamt organischen Verunreinigungen auf den Wafern zu erlangen.

Um den Analyseschritt sinnvoll in die Produktions- und Reinigungsroutine der Waferherstellung zu integrieren, ist eine Methode notwendig, die sich einfach, schnell und verhältnismäßig kostengünstig durchführen lässt. Am Fraunhofer Center für Silizium-Photovoltaik (CSP) in Halle (Saale) wurde das aus der Abwasseranalytik bekannte Verfahren zur Bestimmung des Summenparameters des gesamt organischen Kohlenstoffes, auch TOC-Wert (total organic carbon) genannt, auf die Oberflächenanalyse von Wafern übertragen. Die Verunreinigungen auf der Waferoberfläche werden durch Aufbringen einer Ätzlösung, die aus verdünnter Fluss- und Salpetersäure besteht, extrahiert und können mittels TOC-Analysator quantitativ bezüglich ihrer organischen Belegung untersucht werden.

Im Rahmen dieser Masterarbeit soll die Tauglichkeit und die Genauigkeit der TOC-Methode bezogen auf die Anwendung für Siliziumwafer getestet werden. Die Funktionsweise des TOC-Analysators, die exakte Methodenentwicklung für die Bestimmung der organischen Kontaminationen auf den Waferoberflächen, Optimierungs- und Automatisierungsmöglichkeiten des Verfahrens sowie die Anwendung bei der Charakterisierung von Wafern aus verschiedenen industriellen und experimentellen Reinigungsverfahren sollen das Hauptaugenmerk dieser Arbeit bilden.

Im Folgenden wird zunächst auf die detaillierte Beschreibung der Herstellung der Siliziumwafer eingegangen, um die Quellen der auftretenden organischen Verunreinigungen im Produktions- und Reinigungsablauf zu identifizieren.

Anschließend wird das Prinzip des verwendeten TOC-Analysators, die durchzuführenden Arbeitsschritte und die Auswertung der Analyseergebnisse dargestellt, wonach sich das Ausarbeiten der spezifischen Methodenentwicklung für die Bestimmung des TOC-Wertes auf Siliziumwaferoberflächen anschließt.

2 Herstellung von Siliziumwafern

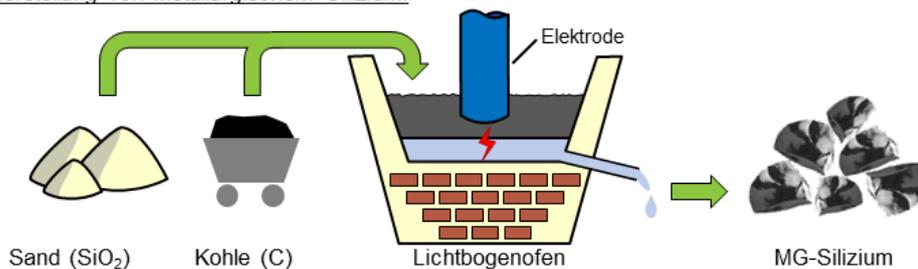
Um einen Eindruck darüber zu erhalten, woher die organischen Verunreinigungen auf den Oberflächen der Siliziumwafer ihren Ursprung haben können, ist es von Nöten, die Herstellung dieser genau zu verstehen und die Produktions- und Reinigungsschritte nachvollziehen zu können. Ferner wird die Weiterverarbeitung der Wafer zu Standard-Solarzellen dargelegt und die negativen Einflüsse von organischen Belegungen erläutert.

2.1 Grundlagen

Siliziumwafer können prinzipiell aus mono- oder multikristallinem Silizium hergestellt werden, deren Ausgangsform Polysilizium darstellt.

Die Basis der Produktion von Wafern ist Silizium, das als zweithäufigstes Element auf der Erde auftritt. Um das Silizium jedoch technisch nutzen zu können, ist es notwendig den überwiegend als Quarzsand gebundenen Rohstoff zu extrahieren.

1. Herstellung von metallurgischem Silizium:



2. Verarbeitung zu hochreinem Polysilizium (Solar Grade):

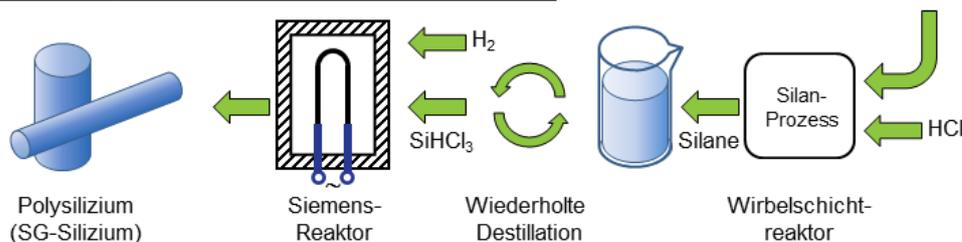


Abb. 01: Herstellung von Polysilizium /7, Seite 114/

In Abbildung 01 ist schematisch die Herstellung von metallurgischem Silizium und die anschließende Weiterverarbeitung zu Polysilizium abgebildet. Zunächst wird der Quarzsand, der chemisch betrachtet Siliziumdioxid ist, in einem Lichtbogenofen unter Zugabe von Kohle bei 1800 °C nach folgender Gleichung reduziert:



Das dabei entstandene Silizium wird als metallurgisches Silizium, MG-Si, bezeichnet und im Anschluss gemahlen, um es in einem Wirbelschichtreaktor mit Salzsäure zu vermischen. /7, Seite 113/

Das angewendete Verfahren ist als Silan-Prozess bekannt, da sich durch Zugabe von Salzsäure zu dem metallurgischen Silizium Trichlorsilan bildet. Die dabei ablaufende Reaktion verläuft exotherm nach folgender Gleichung:



Durch mehrmalige Destillation wird das gebildete, gasförmig vorliegende Trichlorsilan bis zur gewünschten Reinheit gebracht. Gemäß Abbildung 01 wird es anschließend mit Wasserstoff in einen so genannten Siemens-Reaktor an einem dünnen Siliziumstab, der eine Temperatur von 1350 °C hat, entlang geführt, wodurch sich das Silizium als Polysilizium mit einer Reinheit von 99,99999 Prozent abscheidet.

Das Polysilizium, welches in Stäben mit einer Länge von ungefähr zwei Metern und einem Durchmesser von 30 Zentimetern vorliegt, wird anschließend zu mono- oder zu multikristallinem Silizium weiter verarbeitet. /7, Seite 114/

Die Herstellung von monokristallinem Silizium kann entweder mit dem Czochralski- oder dem Float-Zone-Verfahren realisiert werden.

Im Jahr 1916 entwickelte der polnische Chemiker Jan Czochralski das nach ihm benannte Verfahren zur Herstellung von Monokristallen mit hoher Reinheit. /7, Seite 33/ In Abbildung 02 ist das Verfahren für die Bildung von Silizium-Einkristallen dargestellt. Brocken aus Polysilizium werden in einem Tiegel bei einer Temperatur von 1450 °C in eine Silizium-Schmelze überführt und durch Eintauchen eines Impfkristalles, der an einem Metallstab angebracht ist, findet die Anlagerung des Siliziums statt. Durch Herausziehen des Stabes unter Durchführung einer Drehbewegung entsteht der einkristalline Siliziumstab, der als Ingot bezeichnet wird.

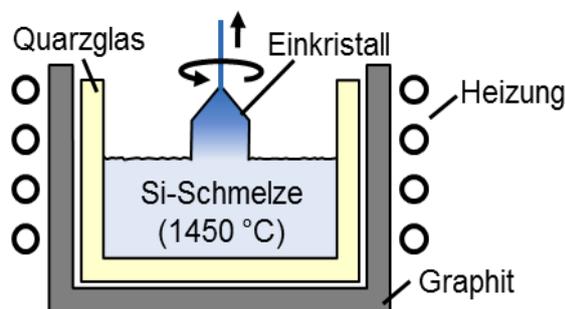


Abb. 02: Herstellung von monokristallinem Silizium (Czochralski-Verfahren) /7, Seite 115/

Die Veränderung der Temperatur innerhalb der Schmelze und der Geschwindigkeit, mit der der Stab herausgezogen wird, ermöglicht die Variation des Durchmessers des Ingots.

Zur Herstellung von Wafern für die Solarzellenproduktion sind Dicken der Siliziumstäbe von 12,5 bis 15 cm üblich. /7, Seite 115/

Die zweite Variante, um monokristallines Silizium zu erhalten ist in Abbildung 03 aufgezeigt.

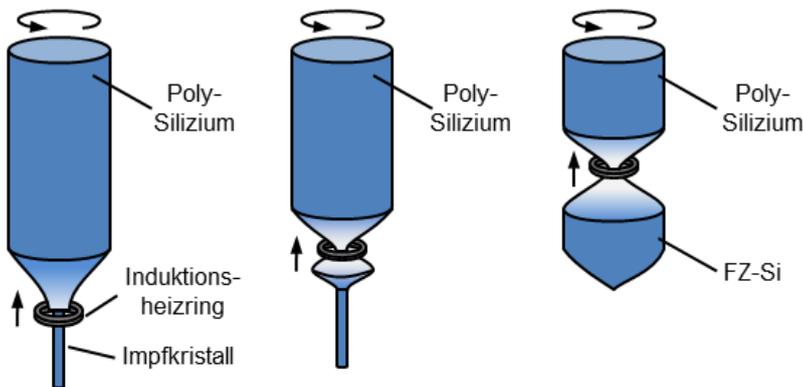


Abb. 03: Herstellung von monokristallinem Silizium (Float-Zone-Verfahren) /7, Seite 115/

Bei dem Float-Zone-Verfahren wird an einem senkrecht hängenden Polysiliziumstab ein Impfkristall, über den eine Induktionsspule nach oben geschoben wird, gehangen. Nur in der direkten Induktionszone wird das Silizium aufgeschmolzen, wodurch sich der Einkristall von unten beginnend bilden kann. Während des Kristallisationsvorganges werden verbliebene Unreinheiten nach oben transportiert, sodass der entstandene Kristall, der als FZ-Silizium bezeichnet wird, eine sehr hohe Qualität und Reinheit aufweist. Aufgrund des höheren Kostenfaktors findet in der Photovoltaikindustrie hauptsächlich das Czochralski-Verfahren Anwendung. /7, Seite 116/

Zur Erzeugung multikristalliner Ingots werden ebenfalls Brocken aus Polysilizium in einen Tiegel aus Graphit gegeben und unter Verwendung einer Induktionsheizung zum Schmelzen gebracht. Die Siliziumschmelze wird anschließend von unten beginnend abgekühlt, wodurch sich an verschiedenen Stellen nach und nach Einkristalle bilden, die sich horizontal bis zur Kollision mit anderen Kristallen ausbreiten. Unter Betrachtung von Abbildung 04 wird deutlich, dass durch den vertikalen Abkühlungsprozess die Kristalle weiter nach oben wachsen, was als kolumnares Wachstum bezeichnet wird. Zwischen den Grenzen der Einkristalle bilden sich Kristallversetzungen aus, wodurch die Vernetzung zum multikristallinen Silizium geschieht. Nach Abschluss des Erstarrungsvorganges, wird das Silizium ebenfalls in Ingots mit einer Kantenlänge von 12,5 bis 15 cm zerteilt. /7, Seite 116/

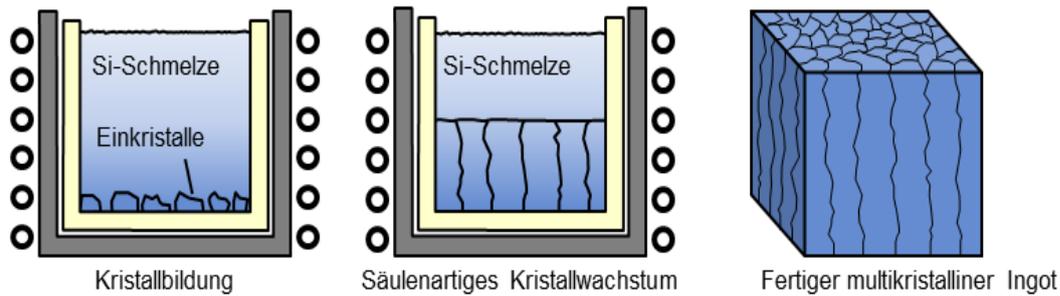


Abb. 04: Herstellung von multikristallinem Silizium /7, Seite 116/

Das Ergebnis der drei erläuterten Methoden sind entweder mono- oder multikristalline Ingots, die im darauffolgenden Schritt zu dünnen Scheiben, den Wafern, weiterverarbeitet werden.

Die Ingots werden zunächst in Blöcke, die die Seitenlängen der Wafer haben, zerteilt, was als „Squaren“ bezeichnet wird, abgeschliffen und auf einen Halter geklebt. Üblicherweise beträgt die Größe der Blöcke in der Photovoltaikindustrie 156 mm x 156 mm. Bei den runden, monokristallinen Ingots werden entsprechend die Rundungen entfernt. Die Vereinzelung der Ingots und das Zersägen in die Wafer geschehen drahtbasiert. /8/

Die zum Einsatz kommenden Drahtsägen beim Zersägen der Blöcke in die Wafer bestehen aus Drähten, die eine Dicke von 100 bis 140 μm aufweisen. Bei dem durchgeführten Sägevorgang handelt es sich vielmehr um einen Schleifprozess durch eine Sägapaste, die als Slurry bezeichnet wird und aus Glykol, typischerweise Polyethylenglykol 200 (PEG 200) und Siliziumcarbid-Körnern besteht. In Abbildung 05 ist schematisch dargestellt, wie sich die mit Slurry umspülten Drähte mit hoher Geschwindigkeit in die Blöcke, die mechanisch nach oben bewegt und so in die Wafer zerteilt werden, die üblicherweise eine Dicke von 140 bis 180 μm haben, arbeiten. Dabei treten derweil recht hohe Sägeverluste auf. Das abgetragene Silizium, das fast denselben Anteil ausmacht wie die Dicke der gewünschten Wafer, kann nicht mit ausreichender Reinheit wiedergewonnen werden und muss dementsprechend als Verlust gewertet werden. /7, Seite 117/

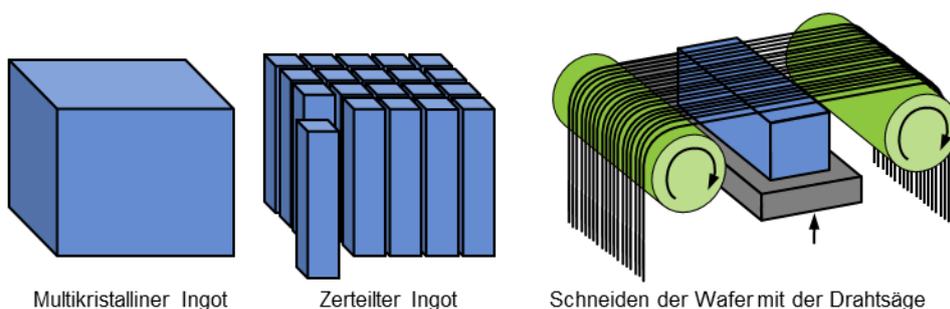


Abb. 05: Schematische Darstellung des Sägeprozesses mit Wafern als Ergebnis /7, Seite 117/

Um eine geringere Abrasion zu erreichen, eignet sich die Verwendung von mit Diamantpartikeln besetzten Drähten, die den Einsatz der Slurry überflüssig machen und eine Wiedergewinnung der Siliziumspäne mit der geforderten Reinheit ermöglichen. Dabei ist neben den Drähten lediglich die Verwendung eines Kühlschmiermittels notwendig. Jedoch hat sich dieses Verfahren noch nicht großflächig bei den waferproduzierenden Firmen durchgesetzt, da die Kosten für die Drähte deutlich höher sind. /7, Seite 117/

Die fertig zerteilten Wafer durchlaufen im Anschluss an den Sägeprozess eine mehrstufige Reinigungsanlage, die sie von den Sägerückständen befreit. In der Vorreinigung müssen die Wafer von ihrem Halter und den Kleberesten befreit werden, was durch das Überführen in warmes Wasser realisiert wird. Außerdem finden organische Reinigungslösungen, wie PV 120 oder PV 210 der Firma Deconex Anwendung, die zur Entfernung der durch die Slurry anhaftenden Verunreinigungen eingesetzt werden. Die Feinreinigung der vereinzelt Siliziumwafer erfolgt durch eine horizontal angeordnete, automatisierte Reinigungslinie, die aus verschiedenen Becken, die mit beispielsweise deionisiertem Wasser oder verdünnten Reinigungslösungen gefüllt sind. Nach dem Trocknen werden die Wafer verpackt und für die Fertigung von Solarzellen verwendet.

Um Solarzellen mit höchstmöglichen Wirkungsgraden aus den Wafern produzieren zu können, ist es von hoher Wichtigkeit, dass die Waferoberflächen frei von Verunreinigungen vorliegen.

2.2 Organische Verunreinigungen auf Waferoberflächen

Auf Waferoberflächen sind vier verschiedene Arten von Verunreinigungen denkbar:

- mikroskopische Verunreinigungen, z. B. Staubpartikel;
- molekulare Verunreinigungen, z. B. Lösungsmittelreste;
- alkalische Verunreinigungen, z. B. durch Hautkontakt des Menschen und
- atomare Verunreinigungen, z. B. Schwermetalle aus Ätzlösungen. /9, Seite 7ff/

Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit soll auf dem Nachweis von Kohlenstoff liegen, der prinzipiell anorganisch oder organisch gebunden vorliegen kann. Anorganische Kohlenstoffverbindungen, die auftreten können, sind vor allem Kohlensäure, Carbonate, Hydrogencarbonate und Kohlenstoffdioxid. Organisch gebundener Kohlenstoff findet sich in sämtlichen organischen Molekülen, wie beispielsweise in Aromaten oder Glykolen. /10/

Die organisch gebunden Kohlenstoffverbindungen, die als störende Verunreinigungen gelten, können auf Waferoberflächen entweder als hauchdünne Filme oder als Partikel auftreten. /5, Seite 211/

Die Belegung mit organischen Kontaminationen kann einerseits durch prozessintern und somit bewusst verwendete Substanzen und andererseits durch zufällige Ablagerungen aus der Raumluft oder den Transportboxen geschehen. Während der Herstellung und der Reinigung der Wafer sind diese einer Vielzahl organischer Substanzen ausgesetzt:

- dem Slurryzusatz: PEG 200,
- dem Kühlschmiermittel, wie beispielsweise DWS 240,
- dem Kleber, der die Wafer nach dem Sägen fixiert und
- den verschiedenen Reinigungsmitteln, wie PV 120, PV 210 u. Puratron-60/62.

In den darauffolgenden Prozessschritten der Feinreinigung kann nicht gewährleistet werden, dass sämtliche organische Rückstände gänzlich entfernt werden. Hinzukommend summieren sich zufällige Ablagerungen, die vor allem durch die Wände, die Decken, den Raumluftfiltern, das Verpackungsmaterial oder das Handling des Menschen bei der Produktion, trotz strikten Reinraumluftumgebungen, auftreten und sich auf den Oberflächen der Wafer ablagern. Durch verschiedene infrarotspektrometrische Analysemethoden, wie beispielsweise Infrarot-Absorptions-Spektroskopie (IRAS) konnte ein linearer Anstieg der Extinktion der für organische Verbindungen charakteristischen Wellenlänge der C-H-Valenzschwingung bei 2930 cm^{-1} bei längerer Lagerungszeit nachgewiesen werden, wodurch deutlich wird, dass bereits der passive Einfluss organischer Kontaminationen auf die Oberflächen der Wafer eine negative Wirkung auf die Reinheit derer hat. /11, Seite 519/

Das Vorhandensein von organischen Verunreinigungen auf den Silizium-Waferoberflächen ist für die Weiterverarbeitung zu Solarzellen nachweislich von großem Nachteil für die exakte und bestmögliche Funktionsweise und die Qualität der Zellen. Im Folgenden werden drei Beispiele für die Beeinflussung auf die Solarzellenproduktion dargestellt.

Monokristalline Wafer werden mit einer alkalischen Textur, die als Pyramidenstruktur nasschemisch in die Oberfläche geätzt wird, versehen, die eine Verbesserung der optischen Eigenschaften der Zellen, wie eine Erhöhung des Lichteintrages und eine Verminderung der Reflexion, zur Folge haben. /12/ Durch organische Rückstände auf den Oberflächen kommt es zu einer inhomogenen Ausbildung der Pyramidenstruktur, was dazu führt, dass die Reflexion zunimmt und somit der Wirkungsgrad der Solarzellen abnimmt. /13/

Ein weiterer negativer Einflussfaktor von organischen Belegungen ist die Ausprägung von dickeren Oxidschichten auf den Waferoberflächen, die den elektrischen Widerstand der Zellen erhöhen und somit ebenfalls eine Verminderung des Wirkungsgrades hervorrufen. In einer Experimentierreihe von Kim et al. aus dem Jahr 2008 wurden Wafer gezielt mit Substanzen, die vom Silizium absorbiert werden, kontaminiert und stark erwärmt, um eine Oxidschicht auszubilden. Je höher die Menge und die Konzentration der eingesetzten organischen Verbindungen waren, desto dicker ausgeprägt war die thermische Oxidschicht und somit wurde die Wirkungsweise der Solarzellen deutlich verschlechtert. /14/

Als weiterer nachteiliger Aspekt der Wechselwirkung der organischen Substanzen mit der Siliziumoberfläche ist die Erhöhung der Rekombinationsgeschwindigkeit der Ladungsträger zu nennen, was im Jahr 2011 von Codegoni et al. erwiesen worden ist. Diethylphthalat gelöst in Aceton wurde zur Verunreinigung von Wafern verwendet, die in die Lösung getaucht und anschließend getrocknet worden sind. Zur Bestimmung der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit erfolgte im Anschluss die Oxidation der Waferoberflächen. Es konnte ein Zusammenhang zwischen der Intensität der organischen Belegung und der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit gefunden werden. /15/ Als Rekombination versteht man das physikalische Phänomen, dass die Elektron-Loch-Paare sich vereinigen und somit nicht mehr für die Stromerzeugung zur Verfügung stehen. /16, Seite 78/ Damit wird deutlich, dass durch schnellere Rekombination weniger Elektronen und Löcher, die die Stromerzeugung von Solarzellen überhaupt erst ermöglichen, vorhanden sind und folglich der Wirkungsgrad sinkt.

Der negative Einfluss von organischen Kontaminationen wird in vielerlei Hinsicht deutlich und um die Qualität und die Effizienz der Solarzellen zukünftig weiter zu erhöhen, ist es notwendig, die auftretenden Verunreinigungen weitestgehend aus den Prozessschritten der Wafer- und Solarzellenproduktion zu entfernen. Um die maßgeblichen Quellen der Kontaminationen ausfindig machen zu können, ist eine einfache, schnell durchführbare und relativ kostengünstige Methode zur Bestimmung von organischen Kontaminationen zwingend notwendig.

Nachfolgend werden die allgemeine Theorie und die spezielle Methodenentwicklung für den Nachweis organischer Verunreinigungen auf Silizium-Waferoberflächen dargestellt.

3 Instrumentelle TOC-Analyse

Aus dem Bereich der Wasseranalyse ist ein Verfahren zur Bestimmung der organischen Belastung in Flüssigkeiten bekannt, die durch den gesamten organischen Kohlenstoff (TOC) definiert ist. Die zu untersuchenden Proben müssen hierfür angesäuert werden, um einen pH-Wert von unter 4,3 aufzuweisen und das bereits vorhandene Kohlenstoffdioxid mit Stickstoff ausblasen zu können. Anschließend erfolgt die vollständige Oxidation zum gasförmigen Kohlenstoffdioxid, das detektiert wird und dementsprechend auf die Menge an organischen Kohlenstoffverbindungen in der jeweiligen Probe schließen lässt. /17, Seite 249/

3.1 Aufbau und Funktionsweise des TOC-Analysators

Der gesamte organische Kohlenstoff in einer flüssigen Probe kann entweder durch Verbrennung oder durch UV unterstützte Oxidation unter Verwendung einer Persulfatlösung, die als Oxidationsmittel dient, nachgewiesen werden. /18, Seite 2/

Für diese vollständige Oxidation zum Kohlenstoffdioxid stehen verschiedene Messsysteme zur Verfügung, die die Arbeitsschritte koppeln und eine komplette Automatisierung der Messabläufe ermöglichen. Im Zuge dieser Arbeit wird ein TOC-Analysator der Analytik Jena Aktiengesellschaft verwendet, der die Kopplung von UV unterstützter Oxidation mit einer Persulfatlösung realisiert. Nachfolgend werden die technische Beschreibung sowie die genaue Funktionsweise des verwendeten TOC-Analysators dargestellt.

Aufbau des TOC-Analysators

Die acht Hauptkomponenten, aus denen das Analysegerät besteht, lauten wie folgt:

- der UV-Reaktor mit Vorschaltgerät,
- die Komponenten für die Probenaufgabe,
- das Pneumatik- und Schlauchsystem,
- die Komponenten für die Messgastrocknung und –reinigung,
- der NDIR-Detektor (nichtdispersiver Infrarotabsorptions-Detektor),
- die Anzeige- und Bedienelemente sowie die Anschlüsse,
- die gesamte Elektronik und
- verschiedene Zubehörteile.

Der hierbei verbaute UV-Reaktor, der in Abbildung 06 durch die Abdeckung sichtbar ist, besitzt eine UV-Strahlungsquelle aus Quarzglas, die die beiden Wellenlängen 185 nm und 254 nm abdeckt, wodurch eine sehr wirkungsvolle und intensive Strahlungsdichte erzeugt wird, die ein hohes Aufschlussvermögen zur Folge hat.

Der Reaktor besitzt zwei Eingänge, die zum einen die Probe samt Aufschlussreagenz und zum anderen Stickstoff als Trägergas in den Reaktionsraum führen. Durch den Ausgang wird das entstandene Kohlenstoffdioxid mittels Stickstoffgasstrom zu den weiteren Komponenten geleitet.

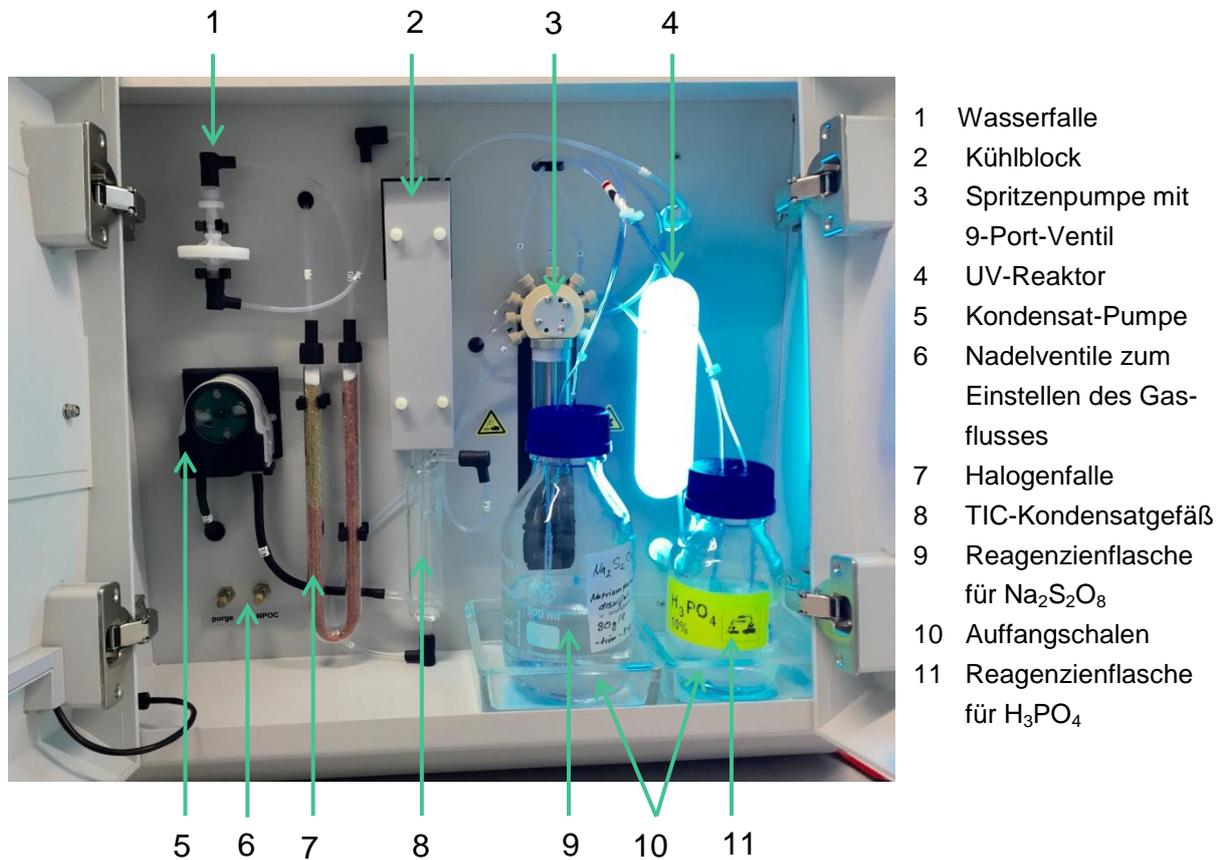


Abb. 06: TOC-Analysator multi N/C UV HS der Firma Analytik Jena (Frontansicht bei geöffneten Türen)

Die Spritzenpumpe mit eingebautem 9-Port-Ventil verbindet sämtliche Reagenzien mit den Bauteilen innerhalb des Gerätes. Die Probenaufgabe erfolgt als Fließinjektion mit Volumina zwischen 0,5 und 20 ml. Die Schläuche am Ventil sind mit folgenden Komponenten des Analysators verbunden:

- 1 Kondensatgefäß für die Bestimmung von anorganischen Kohlenwasserstoffverbindungen
- 2 Reagenzienflasche für Phosphorsäure
- 3 Reagenzienflasche für Natriumpersulfat
- 4 Abfallentsorgung
- 5 Reinstwasserflasche
- 6 Probe
- 7 UV-Reaktor
- 8 Abfallentsorgung

Der neunte Anschluss am 9-Port-Ventil ist bei Auslieferung des TOC-Analysators nicht belegt. Die Kombination der Schläuche und Ventile innerhalb des Gerätes ist durch FAST-Verbinder und Fingertight-Verschraubungen ausgeführt. FAST steht hierbei für „**FA**st, **S**ave, **T**ight“, was die Verbindungsart als schnell, sicher und dicht charakterisiert. Die Verbinder sind als weiche Hülsen konstruiert, die eine Kopplung von Bauteilen unterschiedlicher Durchmesser ermöglicht und die Gefahr von Glasbruch im Vergleich zu starren Verbindungen weitestgehend eliminieren. Unter Fingertight-Verschraubungen versteht man flanschlose Fittings, die sich aus einem Dichtkegel und einer Hohlschraube, die bereits beim händischen Anziehen komplett dichtet, zusammensetzen.

Die mit 6 gekennzeichneten Nadelventile in Abbildung 06 sind für die Justierung des Ausblasflusses des Stickstoffes in den Proben und den Reagenzien. Der Trägergasfluss wird softwareseitig mittels Massendurchflussregler am Eingang eingestellt und durch einen Massendurchflussmesser am Ausgang überprüft, wodurch ebenfalls die Dichte des Trägergases und dessen Reinheit kontrolliert werden kann.

Für die Bestimmung des Gehaltes an anorganischem Kohlenstoff, total inorganic carbon (TIC), sind die Kondensat-Pumpe sowie das TIC-Kondensatgefäß von Nöten, die in Abbildung 06 beschriftet sind. Das Kondensatgefäß ist mit dem UV-Reaktor verbunden und wird mit dem Gemisch aus Trägergas und feuchtem Messgas versorgt. Das Gas, das das zu detektierende Kohlenstoffdioxid enthält, wird durch eine Fritte im unteren Teil geführt und wirkungsvoll ausgetrieben. Das noch feuchte Gas wird in einem Kühlblock durch Ausfrieren getrocknet und wieder aus dem Kondensatgefäß geleitet.

Bevor nun die Weiterleitung zum Detektor, der Rückschlüsse über die Menge an oxidierten Kohlenstoffverbindungen ermöglicht, geschehen kann, wird das Messgas zunächst durch eine Wasserfalle und eine Halogenfalle geleitet, die mit 1 bzw. 7 in obiger Abbildung gekennzeichnet sind. Diese beiden eingebauten Komponenten des TOC-Analysators dienen vorrangig dem Schutz des Detektors und sollen das zu messende Gas zum einen von Schwebestoffen, so genannten Aerosolen und zum anderen von halogenhaltigen Substanzen befreien.

Das wichtigste Bauteil des eingesetzten Analysators der Firma Analytik Jena stellt der nichtdispersive Infrarotabsorptions-Detektor (NDIR-Detektor) dar, der sich im Inneren des Messgerätes befindet und deshalb nicht in Abbildung 06 ersichtlich ist. Mittels Infrarotstrahlung kann auf den Gehalt verschiedener Gaskomponenten durch Absorption eines Anteils der Gesamtstrahlung auf deren charakteristischen Wellenlängen geschlossen werden.

Der hierbei verwendete Strahlungsempfänger innerhalb des NDIR-Detektors ist selektiv für Kohlenstoffdioxid und gibt somit nur Aussagen über den CO₂-Gehalt des zugeführten Messgases. Die Moleküle werden messtechnisch aufgezeichnet und unter Verwendung der Software multiWin ausgegeben. /19, Seite 17ff/

Die Probengabe erfolgt mit einem Autosampler, in den bis zu zehn Proben platziert werden können und infolgedessen die Messungen mittels TOC-Analysator für zehn Messdurchläufe durchgeführt werden können, ohne, dass ein Eingreifen des Bedienpersonals notwendig ist.

Funktionsweise des TOC-Analysators

Das verwendete Messverfahren und die einzelnen Arbeitsschritte, die die flüssige Probe bis hin zur Detektion mittels NDIR-Detektor durchläuft, werden nachfolgend detailliert erläutert. Es sind hauptsächlich vier Verfahren zur Bestimmung des Gehaltes von Kohlenstoffverbindungen in einer Probe möglich:

- TC-Analyse: gesamter Kohlenstoff,
- TIC-Analyse: gesamter anorganischer Kohlenstoff,
- TOC-Analyse: gesamter organischer Kohlenstoff und
- NPOC-Analyse: nicht ausblasbarer organischer Kohlenstoff.

Bei der TC-Analyse wird der organisch und der anorganisch gebundene sowie der elementar vorliegende Kohlenstoff oxidiert und das entstandene CO₂ aller Verbindungen detektiert. Die TIC-Analyse umfasst anorganische Kohlenstoffverbindungen, wie Carbonate, Hydrogencarbonate und in Wasser gelöstes Kohlenstoffdioxid. Der Aufschluss erfolgt im separaten TIC-Kondensatgefäß, dessen Beschreibung bereits erfolgt ist, unter Verwendung von Phosphorsäure. Der gesamte organische Kohlenstoff wird unter Verwendung der TOC-Analyse als Differenz mit folgender Gleichung bestimmt:

$$\text{TOC} = \text{TC} - \text{TIC}. \quad (3.1)$$

Um den TOC-Wert bestimmen zu können, müssen zunächst die TC-Analyse und anschließend die TIC-Analyse der Probe durchgeführt und im Nachhinein die Differenz gebildet werden, wodurch sich Empfehlungen für die Verwendbarkeit des Messverfahrens ergeben. Die TOC-Analyse eignet sich vor allem, wenn die Probe leicht flüchtige organische Substanzen, zum Beispiel Benzol oder Trichlormethan, impliziert. Wenn der gesamte anorganische Kohlenstoffgehalt prägnant über dem gesamten organischen Kohlenstoffgehalt liegt, ist eine andere Methode laut Hersteller zu bevorzugen.

Für die Bestimmung der Menge der organischen Kontaminationen auf Waferoberflächen eignet sich die TOC-Analyse nicht unbedingt, da das Messen von zwei Parametern, dem TC und dem TIC, zeitaufwändiger ist als die direkte Bestimmung des organischen Gehaltes, der sich aus den nicht flüchtigen organischen Verbindungen zusammensetzt. Das Vorhandensein derer ist durch die Oberflächenstruktur und das direkte Aussetzen der Wafer mit der Umgebungsluft ohnehin eher unwahrscheinlich.

Die vierte Methode, die somit denkbar für die Bestimmung der verschiedenen Kohlenstoffgehalte in einer flüssigen Probe und für die Charakterisierung von Waferoberflächen am geeignetsten ist, wird durch die NPOC-Analyse realisiert. NPOC steht dabei für „*non purgeable organic carbon*“, es werden also die nicht flüchtigen Kohlenstoffverbindungen in der Probe detektiert. Um sicherzustellen, dass bereits in der Probe vorhandene anorganische Verbindungen, wie beispielsweise Carbonate oder Hydrogencarbonate, nicht ebenfalls oxidiert und als Kohlenstoffdioxid detektiert werden, muss ein saures Milieu mit einem pH-Wert von ungefähr zwei geschaffen werden. Daraus folgend liegt das Gleichgewicht aller anorganischen Kohlenstoffverbindungen auf der Seite vom CO_2 , das durch den Ausblasstrom aus Stickstoff vollständig ausgetrieben wird. Durch diesen Schritt werden demnach sämtliche leicht flüchtige Verbindungen ebenfalls aus der Probe entfernt.

Nach dem Ausblasen mit Stickstoff wird ein festgelegtes Volumen in den UV-Reaktor gepumpt, in dem der nasschemische UV-Persulfat-Aufschluss erfolgt. Dafür wird die Probe innerhalb des Reaktors mit der sauren Persulfat-Lösung versetzt und mittels UV-Strahlung der beiden Wellenlängen 184 nm und 254 nm bei einer Temperatur von maximal 80 °C vollständig zum Kohlenstoffdioxid oxidiert und das entstandene gasförmige CO_2 mittels Inertgasstrom durch die Wasser- und Halogenfalle bis zum NDIR-Detektor geleitet. Die Konzentration an Kohlenstoffdioxid wird als Abfolge von Signalen mehrmals pro Sekunde erfasst und als Integral über die Zeit aufgetragen. Der Flächeninhalt unter der Kurve kann durch vorher durchgeführte Kalibrierung in die eigentliche Konzentration an CO_2 , die gleich der Konzentration an organischen Kohlenstoffverbindungen innerhalb der untersuchten Probe ist, umgerechnet werden und es können Aussagen über die organische Belegung getroffen werden.
/19, Seite 27ff/

3.2 benötigte Chemikalien

Im Zuge der Analysearbeit sind mehrere Chemikalien zur eigentlichen Betreuung des TOC-Analysators von Nöten. Hierbei sind zu nennen:

- Reinstwasser,
- Phosphorsäure für die TIC-Analyse,
- Natriumpersulfat und
- Kaliumhydrogenphthalat als TOC-Standard für die Kalibrierung.

Um die Analyseergebnisse in keinerlei Form zu verfälschen, ist es elementar notwendig als Systemwasser Reinstwasser zu verwenden, das die Schläuche sowie den Reaktor vor der Probenmessung durchspült.

Bei allen ausgeführten Mess-reihen wurde das Wasser aus der Reinstwasseranlage PURELAB Ultra der Firma ELGA aus Deutschland genutzt. Zur Realisierung der optimalen Qualität des Reinstwassers wird innerhalb der Reinstwasseranlage der Widerstandswert des Wassers, der 18,2 Mega-Ohm mal Zentimeter betragen soll und der TOC-Gehalt, der durchschnittlich 1 ppb, also 1 Nanogramm TOC pro 1 Gramm Reinstwasser, nicht überschreiten soll, überprüft, sodass eine gleichbleibende Güte über den gesamten Zeitraum der Bearbeitung des Themas gewährleistet werden kann.

Die Phosphorsäure ist lediglich für den Aufschluss von Proben, deren anorganischer Kohlenstoffgehalt bestimmt werden soll, notwendig und ist im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter zu beachten.

Das bereits vielfach erwähnte Oxidationsmittel Natriumpersulfat, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, wurde mit einer Konzentration von 80 g/l aus Feststoff hergestellt und mit 2 ml 96 prozentiger Schwefelsäure versetzt, um das notwendige saure Milieu zu erreichen.

Die Exaktheit bei der Kalibrierung ist äußerst entscheidend für die Genauigkeit in der Berechnung der Kohlenstoffkonzentration aus den ermittelten Flächeninhalten, weshalb es notwendig ist, dass die eingesetzte Standardlösung eine genau definierte Menge an organischem Kohlenstoff enthält. Hierfür wurde eine stabilisierte, in Wasser lösliche Kaliumhydrogenphthalat-Lösung verwendet, deren Gehalt an Kohlenstoff mit einem Wert von 1000 ± 10 mg/l angegeben wird.

3.3 Arbeitsschritte

Kalibrierung

Im Vorfeld an die eigentlichen Messungen ist es erforderlich die Kalibrierung des Gerätes mit unter 3.2 beschriebener Standard-Lösung zu verwirklichen. Um den kompletten Konzentrationsbereich abdecken zu können, müssen zum einen eine Einpunktkalibrierung für niedrige TOC-Konzentrationen und zum anderen eine Mehrpunktkalibrierung für den Bereich bis 20 mg/l TOC-Gehalt durchgeführt werden.

Zunächst erfolgte die Kalibrierung des TOC-Analysators im Bereich von 0 bis 1 mg/l Kohlenstoffkonzentration. Dazu wurden unter Verwendung der Kaliumhydrogenphthalat-Lösung drei Proben mit jeweils 1 mg/l TOC-Gehalt erstellt und anschließend die Flächeninhalte (FE), die sich durch die Integration des CO₂-Signals aus der Detektion mittels NDIR-Detektor ergeben, gegen die Konzentration aufgetragen. Durch Anlegen einer Trendlinie, die in Abbildung 07 ersichtlich wird, verläuft die Kalibriergerade durch den Nullpunkt, wodurch sämtliche Konzentrationswerte im niedrigen Bereich abgedeckt werden.

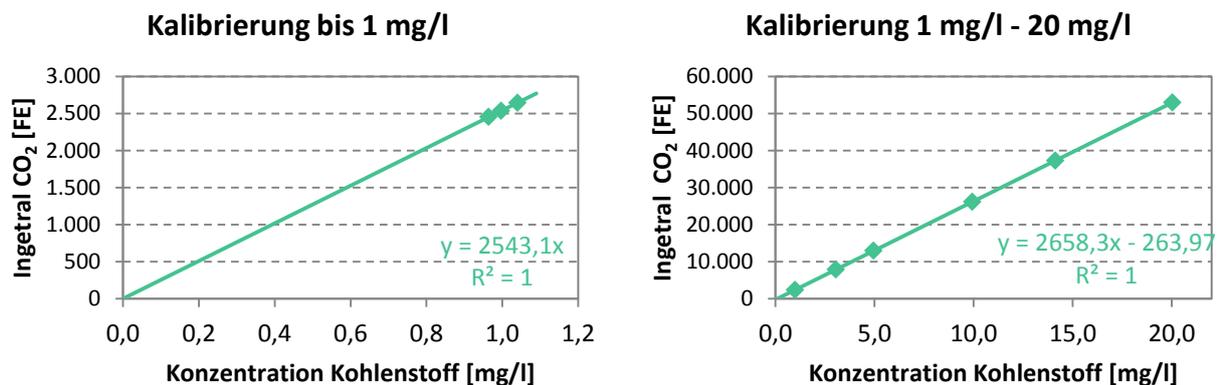


Abb. 07: Kalibriergeraden (links bis 1 mg/l und rechts bis 20 mg/l TOC-Gehalt)

Als weitere Kalibrierung wurde eine Mehrpunktkalibrierung mit konstantem Probenvolumen und sechs variablen Konzentrationen ausgeführt. Um einen TOC-Wert bis 20 mg/l, der die maximale Menge der organischen Belegung auf den Waferoberflächen nicht unterschreitet, sind Lösungen mit folgenden Kohlenstoffkonzentrationen hergestellt worden:

- 1 mg/l,
- 3 mg/l,
- 5 mg/l,
- 10 mg/l,
- 15 mg/l und
- 20 mg/l.

Die sich ergebenden Flächeninhalte wurden wie bei der Einpunktkalibrierung über den Konzentrationswerten aufgetragen, was in Abbildung 07 auf der rechten Seite dargestellt ist. Durch Anlegen einer Trendlinie, deren Bestimmtheitsmaß bei 1 liegt und somit eine hohe Genauigkeit aufweist, ist die Kalibriergerade definiert.

Für flüssige Proben sind folglich TOC-Werte im Bereich von 0 bis 20 mg/l exakt ermittelbar. Die Genauigkeit der Kalibrierung wird arbeitstäglich mittels der Ausführung einer Routinemessung, die nachfolgend genauer erläutert wird, bestimmt.

Routine

Vorangehend an die auszuführenden Messungen, ist es notwendig, die geräte-internen Blindwerte des TOC-Analysators zu bestimmen sowie die Exaktheit der Kalibrierung zu überprüfen, um Fehlerquellen innerhalb des Messvorganges weitestgehend zu vermeiden.

Um die exakte Funktionalität zu gewährleisten, müssen folgende drei Parameter bestimmt werden:

- Ansatzwasserblindwert,
- Reagenzienblindwert und
- Kontrollwert für die Überprüfung der Kalibrierung.

Der Ansatzwasser- sowie der Reagenzienblindwert werden vom TOC-Analysator benötigt, um vor allem bei geringen Konzentrationen an organischen Verunreinigungen die Genauigkeit des Messverfahrens zu gewährleisten.

Der Ansatzwasserblindwert dient dabei als Referenz für den TOC-Gehalt des eingesetzten Wassers, das für das Ansetzen der Standardlösung und der Proben verwendet wird. An jedem Analysetag wird somit die Reinheit des eingesetzten Reinstwassers kontrolliert und Abweichungen in der Qualität des Wassers werden detektiert. Die Wichtigkeit des Ansatzwasserblindwertes liegt hauptsächlich in der Berücksichtigung bei der Erstellung der Kalibriergeraden, die aus den Nettointegralen erstellt wird. Wie in Gleichung 3.2 aufgezeigt, wird das Signal des Ansatzwassers an jedem Messpunkt der Kalibrierung vom Bruttosignal abgezogen.

$$I_{\text{Netto}} = I_{\text{Brutto}} - I_{\text{Ansatzwasser}} \quad (3.2)$$

Dabei handelt es sich mathematisch betrachtet um eine parallele Verschiebung der Kalibriergeraden um den Wert des mittleren Integrals des verwendeten Ansatzwassers. /20, Seite 36/

Der Reagenzienblindwert wiederum bezieht sich direkt auf die für das Messverfahren eingesetzten Reagenzien und wird geräteintern durch Dosieren der genauen Menge, die zudem für die Messungen benötigt wird, automatisch bestimmt. Zum einen ist der Blindwert des Natriumpersulfates für die Oxidation bei der TOC-Messung entscheidend und zum anderen ist der Blindwert der Phosphorsäure bei der TIC-Analyse zu berücksichtigen. Diese beiden Werte können einzeln oder auch gemeinsam innerhalb des TOC-Analysators ermittelt werden. Der Reagenzienblindwert wird abhängig von der verwendeten Analysemethode als Flächeninhalt automatisch von jedem integrierten Messpunkt abgezogen. /19, Seite 38/

Zur Überprüfung der Korrektheit der zuletzt durchgeführten Kalibrierung wird unter Verwendung des Kaliumhydrogenphthalates, dessen exakter Kohlenstoffgehalt angegeben ist, eine Probe mit einer bekannten Konzentration an organischem Kohlenstoff hergestellt und mittels der Analysemethode, mit der auch die konkreten Messungen ausgeführt werden sollen, vermessen. Im Vorfeld an jegliche Messungen, die folgend erläutert werden, wurde eine Lösung aus 50 µl Kaliumhydrogenphthalat auf insgesamt 14 ml Probenvolumen angesetzt.

Der sich dabei ergebende TOC-Gehalt liegt theoretisch exakt bei 3,57 mg/l und wird mit dem ausgegebenen Messergebnis des Analysators abgeglichen. Abweichungen von plus minus fünf Prozent werden dabei toleriert und die geplante Messreihe kann durchgeführt werden. Ist der gemessene TOC-Wert deutlich zu niedrig beziehungsweise zu hoch, so ist eine weitere Überprüfung notwendig. Die Kalibrierung muss erneuert werden, wenn sich der theoretische TOC-Wert nach mehrmaliger Messung nicht exakt reproduzieren lässt.

Einspülen

Nach dem Ansetzen einer neuen Natriumpersulfat-Lösung ist es notwendig, die Messapparatur mit zehn Blindwerten zu spülen und den Reagenzienblindwert mehrfach zu bestimmen. Die konkreten Messungen können durchgeführt werden, wenn der Reagenzienblindwert unter 250 Flächeneinheiten liegt, da das der typische Wert dieses Parameters für die TOC-Analyse ist. Es ist nicht auszuschließen, dass die eingesetzten Reagenzien keinerlei Signal durch den NDIR-Detektor aufweisen, weshalb die arbeitstägliche Bestimmung dieses Parameters einen großen Einfluss auf die Exaktheit der Analyseergebnisse hat.

3.4 Auswertung der Analyseergebnisse

Bei der beschriebenen TOC-Messung mittels TOC-Analysator handelt es sich um eine rein analytische Methode zur Bestimmung des Gehaltes an organischen bzw. anorganischen Verunreinigungen in einer flüssigen Probe.

Zur Charakterisierung von Fehlern in den Messausführungen sind verschiedene statistische Kennwerte bekannt, die Aussagen über die systematischen und die zufälligen Fehler in der Durchführung der Analysearbeit ermöglichen. Ein systematischer Fehler beschreibt dabei die Abweichung des Gehaltes des Analyten vom wahren Wert und somit die Richtigkeit der Analyse. Wohingegen ein zufälliger Fehler durch die mehrfache Wiederholung des Verfahrens an voneinander unabhängigen Proben auftritt und damit ein Maß für die Präzision der Analyse darstellen. /20, Seite 21/

Mittelwert und Standardabweichung

Zur Quantifizierung der Präzision der Analyse ist das Bestimmen des arithmetischen Mittelwertes (\bar{x}) sowie dessen Standardabweichung (s) notwendig. Die Berechnungsformeln dieser beiden Kenngrößen sind nachfolgend mit Gleichung 3.3 und 3.4 aufgezeigt.

Die verwendeten Formelzeichen stehen hierbei für: $n = \text{Anzahl an Messungen}$ und $x_i = \text{Messwert der jeweiligen Analyse}$.

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n x_i \quad (3.3)$$

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \cdot \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (3.4)$$

Je präziser das Analyseverfahren dabei ist, desto geringer ist der Wert der Standardabweichung und somit die Streuung der einzelnen Messpunkte um den Mittelwert. /20, Seite 21f/

Variationskoeffizient

Der Variationskoeffizient (VK) ist der Wert der relativen Standardabweichung in Prozent und liefert anschaulich Informationen über die Streuung der Messergebnisse. Der Koeffizient berechnet sich als Quotient der absoluten Standardabweichung (s) und des Mittelwertes (\bar{x}) der Proben und ist in Gleichung 3.5 dargestellt:

$$VK[\%] = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 \quad (3.5)$$

Der Variationskoeffizient hat bei der Durchführung der TOC-Analyse eine wichtige Bedeutung in der Festlegung der Anzahl der Probenmessungen.

Für jede Analyse wird eine „drei aus vier“ Bestimmung durchgeführt, das heißt, dass mindestens drei und maximal vier Messungen pro Probe ablaufen. Der Variationskoeffizient wird dabei softwareseitig bestimmt und die Messung wird nach dreifacher Proben-injektion beendet, wenn die relative Standardabweichung kleiner als zwei Prozent ist. Liegt der Wert des Variationskoeffizienten über dem festgelegten Grenzwert, so erfolgt außerdem die vierte Messung. Die drei Messungen mit der geringsten Streuung werden für die Auswertung und folglich die Berechnung des TOC-Gehaltes genutzt.

Nachweisgrenze

Die Nachweisgrenze beschreibt den Konzentrationsgehalt, der minimal notwendig für den Nachweis eines bestimmten Analyten in einer Probe ist. Praktisch ergibt sich diese Grenze als Summe aus dem Blindwert und dessen dreifacher absoluter Standardabweichung. Die Berechnung ist in Gleichung 3.6 aufgezeigt, wobei *LOD* für „*Limit Of Detection*“ steht. /21/

$$LOD = x_{\text{Blindwert}} + 3 \cdot s_{\text{Blindwert}} \quad (3.6)$$

Die Präzision, also die zufällig auftretenden Fehler, hat einen signifikanten Einfluss auf die Nachweisgrenze. Je präziser das Analyseverfahren ist, desto geringere Nachweisgrenzen sind möglich.

Bestimmungsgrenze

Die Bestimmungsgrenze, die mit *LQD* abgekürzt wird, was die Abkürzung für „*Limit Of Quantification*“ ist, charakterisiert den Wert, ab dem die Konzentration des jeweiligen Analyten zuverlässig ermittelbar ist.

$$LQD = x_{\text{Blindwert}} + 10 \cdot s_{\text{Blindwert}} \quad (3.7)$$

Die Berechnung, die in Gleichung 3.7 aufgezeigt ist, unterscheidet sich von der Ermittlung der Nachweisgrenze nur um den Faktor mit der die Standardabweichung multipliziert und zum Signal des Blindwertes addiert wird. /21/

Wiederfindungsrate

Zur Verifizierung der Reproduzierbarkeit und zur Charakterisierung der Genauigkeit von Analyseverfahren ist es sinnvoll die Wiederfindungsrate des zu analysierenden Bestandteiles zu bestimmen, da trotz präziser Arbeitsweise systematische Fehler möglich sind, die sich durch diverse Verfahrensschritte summieren können.
/20, Seite 26f/

$$WFR[\%] = \frac{\bar{x}}{x_{\text{Soll}}} \cdot 100 \quad (3.8)$$

Die Wiederfindungsrate, die mit *WFR* abgekürzt wird, stellt das prozentuale Verhältnis von Ist- und Soll-Wert der Analytkonzentration dar (Gleichung 3.8). Der Ist-Wert ist dabei als Mittelwert mehrerer durchgeführter Messungen angegeben und der Soll-Wert stellt den theoretischen Wert an Analytkonzentration in einer Probe dar.

Unter Verwendung der beschriebenen Auswertungskriterien lassen sich die Präzision und die Richtigkeit der durchgeführten Analysemethode aussagekräftig beurteilen.

4 Übertragen der TOC-Methode auf Siliziumwafer

Die Bestimmung der Menge an organischen Verunreinigungen in flüssigen Proben sowie die statistische Auswertung der Messergebnisse wurde im vorherigen Abschnitt genau erläutert. Um allerdings Aussagen über die organische Belegung von Waferoberflächen zu erhalten, ist es zunächst notwendig die Verunreinigungen weitestgehend vollständig abzulösen und in eine wässrige Phase zu überführen.

Aus der Photovoltaikindustrie, speziell aus der Herstellung von Solarzellen aus Wafern, ist das Verwenden von Ätzlösungen zur Texturierung der Waferoberflächen bekannt. Die vorliegende Struktur der Oberflächen hat einen enormen Einfluss auf die zukünftigen Wirkungsgrade der Zellen. Durch die Sägeprozesse mittels Drahtsägen aus Diamant oder mit Slurry-Zusatz, mit denen die Ingots in die Wafer zerteilt werden, kommt es zur Schädigung der Oberflächenstruktur, wodurch die Funktionalität der zu erzeugenden Solarzellen nicht ausnahmslos gewährleistet werden kann. Um das einfallende Sonnenlicht am effektivsten nutzen zu können, ist eine Oberflächenstruktur sinnvoll, die das Licht mehrfach reflektiert und somit die Menge an absorbiertem Licht für den photoelektrischen Effekt, also die Stromerzeugung, zu maximieren. Zum nasschemischen Ätzen wird eine Ätzlösung, bestehend aus Flusssäure (HF) und Salpetersäure (HNO₃) verwendet. Die Salpetersäure ist in der Lage, die Oberfläche des Siliziums zu oxidieren und die Flusssäure sorgt für den Abtrag der gestörten Kristallstruktur durch Angriff auf das Siliziumoxid unter Bildung von Siliziumtetrafluorid. Die genauen Reaktionsmechanismen, die während dieses Ätzprozesses ablaufen, sind jedoch noch nicht vollständig verstanden, was jedoch für das Übertragen der TOC-Methode auf die Siliziumwafer von keiner weiteren Relevanz ist. /22/

Diese Kenntnisse aus der Solarzellherstellung können für die Bestimmung organischer Kontaminationen auf Waferoberflächen genutzt werden, da das Abätzen der obersten Siliziumschicht auch den Abtrag der organischen Verunreinigungen nach sich zieht.

Als TOC-Methode wird die NPOC-Analyse durchgeführt, da das Vorhandensein von flüchtigen organischen Verbindungen auf den Waferoberflächen nahezu ausgeschlossen werden kann.

4.1 Die Extraktion der Waferoberflächen

4.1.1 Siliziumwafer

Die Wafer, die für sämtliche Versuche genutzt wurden, stammen aus der internen Fertigungslinie des Fraunhofer CSP in Halle (Saale). Die Zerteilung der monokristallinen Ingots, die mittels des Czochralski-Verfahrens durch einen Industriepartner hergestellt werden, erfolgt durch Verwendung einer Drahtsäge mit Slurry-Zusatz. Nach dem Sägeprozess werden die noch am Träger fixierten Wafer (siehe Abschnitt 2.1) der ultraschallunterstützten Vorreinigung zugeführt. Der Siliziumabtrag hat grobe Verunreinigungen zur Folge, die zunächst durch deionisiertes Wasser und im weiteren Verlauf mit einer Reinigungslösung aus PV 120 entfernt werden. Zur Ablösung des Klebers durchlaufen die Wafer für 20 Minuten ein auf 80 °C temperiertes Wasserbad mit PV 120. Nach einem Abkühlungsprozess erfolgt die Weiterleitung in die automatisierte Feinreinigung, die aus sieben Abschnitten besteht, die zum einen über Reinigungslösungen und Spülschritten und zum anderen über eine Trocknung der fertig gereinigten Wafer verfügt. Im Vorfeld an das Verpacken in spezielle Boxen aus expandiertem Polystyrol erfolgt die Inspektion der Wafer, wobei diese auf mögliche Bruchstellen überprüft und gegebenenfalls aussortiert werden.

Die Seitenlängen der Wafer für die Solarzellindustrie betragen typischerweise jeweils 15,6 Zentimeter. Die genutzten Wafer für die verschiedenen Untersuchungen im Zuge dieser Masterarbeit weisen ebenfalls diese charakteristische Seitenlänge auf. An den vier Ecken der Wafer sind jedoch Aussparungen in Form von rechtwinkligen Dreiecken, die schematisch in Abbildung 08 dargestellt sind, vorhanden. Um den exakten Flächeninhalt eines Wafers zu berechnen, ist es dementsprechend notwendig die Flächen der vier Dreiecke zu subtrahieren, wodurch sich ein Wert von 238,95 cm² pro Wafer ergibt. Die Dicke der beim Fraunhofer CSP gesägten Wafer beträgt jeweils 160 µm.



Abb. 08: Form der verwendeten monokristallinen Siliziumwafer

4.1.2 Durchführung der Sandwich-Methode

Unter Verwendung einer Ätzlösung aus verdünnter Salpeter- und Flusssäure ist, wie bereits erläutert, ein Ablösen von organischen Belegungen auf Siliziumoberflächen möglich. Eine Methode, die bereits Anwendung in der Bestimmung von Gehalten an metallischen Kontaminationen auf Wafern findet, ist die sogenannte Sandwich-Extraktion, die von Buchholz et al. 2011 vorgestellt worden ist. /23/

Die einzelnen Arbeitsschritte, die zur Durchführung der Sandwich-Methode notwendig sind, werden nachfolgend genau erläutert.

Wie der Name bereits vermuten lässt, benötigt man jeweils zwei Wafer, um ein Sandwich bilden zu können, das heißt, dass die detektierte Verunreinigung stets von zwei Wafern stammt, die benachbart gelagert wurden. Als erster Schritt wird auf einen der beiden Wafer 1 ml Ätzlösung, wie in Abbildung 09 dargestellt, in Tropfenform verteilt. Die dabei verwendete Ätzlösung setzt sich wie folgt zusammen:

- 4 Teile HF (48 %),
- 4 Teile HNO₃ (69 %) und
- 92 Teile Reinstwasser.

Die verwendeten Säuren liegen jeweils in Supra-Qualität vor, was eine hohe Reinheit garantiert und die Belastung mit anderen Elementen weitestgehend ausschließt. Supra-Säuren sind dementsprechend für die Analytik von geringen Gehalten, also für den Bereich der Spurenanalytik, geeignet. Die Flusssäure, die zu vier Teilen in der verdünnten Lösung vorliegt, hat rechnerisch einen Anteil von 1,92 Volumenprozent und die Salpetersäure, die ebenfalls vier Prozent der Gesamtlösung ausmacht, befindet sich mit 2,76 Volumenprozent in der Ätzlösung. Durch die starke Verdünnung der beiden Säuren ist das Gefahrenpotential, das vor allem von der Flusssäure, die eine stark ätzende Wirkung auf die menschliche Haut sowie Schleimhäute hat und zusätzlich zu Störungen des Herz-Kreislauf- und Nervensystems führen kann, ausgeht, in der praktischen Umsetzung der Sandwich-Methode relativ gering. Dennoch ist ein vorsichtiger Umgang mit Säuren stets zu gewährleisten und eine persönliche Schutzausrüstung in Form von Laborhandschuhen, Schutzbrille und Laborkittel zu tragen. Durch das Tragen von Handschuhen wird weiterhin verhindert, dass die zu untersuchenden Wafer mit organischen Partikeln der menschlichen Haut in Berührung kommen.



Abb. 09: Extraktion der Waferoberfläche mittels Sandwich-Methode

Nachdem die Ätzlösung unter Verwendung einer handelsüblichen Kolbenhubpipette, die in Abbildung 10 dargestellt ist, auf die Oberfläche aufgebracht wurde, wird der



Abb. 10: verwendete Kolbenhubpipette für die Extraktion der Wafer

zweite Wafer auf den ersten gelegt und die Flüssigkeit durch das gegeneinander Verschieben der beiden Wafer gleichmäßig verteilt. Es ist deutlich zu spüren, wenn sich die Ätzlösung auf den Oberflächen als gesamt deckender Film ausgebreitet hat, da sich die Wafer dann sehr leicht verschieben lassen. Die Lösung wirkt anschließend zehn Minuten auf beide Wafer ein, wobei die Oberfläche des Siliziums oxidiert wird und sich die organischen Kontaminationen ablösen. Nach der Einwirkzeit werden die Wafer voneinander getrennt. Die Ätzlösung, die sich in einzelnen Tropfen unterschiedlicher Größe auf den Waferoberflächen befindet, wird so gut wie möglich mit der Kolbenhubpipette wieder aufgenommen und in spezielle TOC-Gläser, die in den Probengeber des TOC-Analysators passen und ausschließlich mit Reinstwasser gereinigt werden, gegeben.

Um ausreichend Lösung für die Messabläufe zur Verfügung zu haben, wird die aufgenommene Ätzlösung mit 13 ml Reinstwasser verdünnt und die fertigen Analyselösungen werden dem Messsystem zugeführt. Es werden pro Messung 1,6 ml Probe in den Reaktor, der zuvor mit 3 ml der Probenlösung gespült wird, geleitet.

Analog zur Extraktion der Oberflächen der Wafer werden Blindwerte angefertigt, die aus 1 ml der HF/HNO₃-Lösung, die ebenfalls mit 13 ml Reinstwasser verdünnt werden, bestehen und Aussagen über den TOC-Gehalt innerhalb der Ätzlösung und des Reinstwassers ermöglichen. Diese Blindproben sollten theoretisch keine organischen Verunreinigungen enthalten, was praktisch aber nicht hundertprozentig gewährleistet werden kann, weswegen die Bestimmung der Blindwerte elementar notwendig ist. Die vom TOC-Analysator ausgegebenen Gehalte an organischem Kohlenstoff in den Blindproben werden arithmetisch gemittelt und von den eigentlichen Messergebnissen abgezogen.

4.1.3 Auswertung der TOC-Analyse

Die TOC-Analyse liefert den Gehalt an nicht ausblasbarem organischem Kohlenstoff in der Konzentrationseinheit mg/l. Die rechnerische Auswertung aller Ergebnisse wurde mit Microsoft Excel 2010 durchgeführt. Für die Auswertung sind die exakten Volumina der Ätzlösung sowie der Gesamtlösung nach dem Auffüllen mit 13 ml Reinstwasser von Nöten.

Für die Erläuterung der rechnerischen Auswertung erfolgt die Durchführung einer Beispielrechnung, deren Messergebnisse frei gewählt und in Tabelle 1 eingetragen sind.

Parameter	Einheit	Wert
Masse der aufgegebenen Ätzlösung	g	1,00
Masse der aufgenommenen Ätzlösung	g	0,90
Gesamtmasse der Probe	g	13,90
TOC-Konzentration	$\frac{\text{mg}}{\text{l}}$	1,50

Tabelle 01: Werte der Beispielrechnung für die Auswertung der TOC-Analyse

Sämtliche Volumina wurden durch Wiegen mit einer Analysenwaage bestimmt und notiert. Dadurch, dass die Dichte der Lösungen gerundet mit 1,000 g/ml angegeben wird, entspricht die gewogene Masse in Gramm direkt dem Volumen in Milliliter, was in Gleichung 4.1 nachvollzogen werden kann.

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{13,90 \text{ g}}{1 \frac{\text{g}}{\text{ml}}} = 13,90 \text{ ml} \triangleq m \text{ [g]} \quad (4.1)$$

Die Gesamtmasse an organischem Kohlenstoff ($m_{org.C}$), der sich auf der Oberfläche der Wafer befindet, berechnet sich aus dem Produkt der gemessenen TOC-Konzentration und dem Gesamtvolumen der Probe.

$$m_{org.C} = c_{TOC} \cdot V_{Probe} = 1,50 \frac{\text{mg}}{\text{l}} \cdot 13,90 \text{ ml} = 20,85 \mu\text{g} \quad (4.2)$$

Nach Gleichung 4.2 ergibt sich damit die Masse an organischem Kohlenstoff in der flüssigen Probe in Mikrogramm.

Da es unter Durchführung der Sandwich-Methode nicht möglich ist, die komplette HF/HNO₃-Lösung mit der Kolbenhubpipette wieder aufzunehmen, wird die sich ergebende Differenz aus aufgebener Masse an Ätzlösung und die nach der zehnmütigen Einwirkung wieder aufgenommene Menge als Massenanteil ($w_{\text{Ätzlösung}}$) in Prozent angegeben (Gleichung 4.3).

$$w_{\text{Ätzlösung}} = \frac{m_{\text{aufgenommen}}}{m_{\text{aufgegeben}}} = \frac{0,90 \text{ g}}{1,00 \text{ g}} = 0,9 \triangleq 90 \% \quad (4.3)$$

Je höher die Verunreinigung auf den Waferoberflächen ist, desto weniger hydrophob sind diese, wodurch sich die Ätzlösung eher als Film, anstatt in Tropfenform ausbreitet, was das Aufnehmen deutlich erschwert. Optimalerweise sollte der Massenanteil der Ätzlösung über 85 Prozent und mindestens 70 Prozent betragen. Um die Werte nicht unnötig zu verfälschen, sollte stets versucht werden, die maximal mögliche Menge an Ätzlösung wieder aufzunehmen und für den Messprozess bereitzustellen, da sich, durch die in Gleichung 4.4 aufgezeigte Hochrechnung der Gesamtmasse an organischem Kohlenstoff, Fehler maximieren können.

$$m_{organ.CGesamt} = \frac{m_{organ.C}}{w_{\text{Ätzlösung}}} = \frac{20,85 \mu\text{g}}{0,90} = 23,17 \mu\text{g} \quad (4.4)$$

Die Menge an organischem Kohlenstoff wird durch den Anteil an aufgesammelter Ätzlösung dividiert, wodurch sich die Gesamtmasse ergibt. Diese Gleichung gilt jedoch nur unter der Annahme, dass die organischen Kontaminationen auf der gesamten Waferoberfläche homogen verteilt sind.

Schlussendlich erfolgt die Berechnung des TOC-Gehaltes bezogen auf die extrahierte Oberfläche in ng/cm², die in Gleichung 4.5 dargestellt ist.

$$\text{TOC - Gehalt} = \frac{m_{organ.CGesamt}}{2 \cdot A_{Wafer}} \cdot 1000 = \frac{23,17 \mu\text{g}}{2 \cdot 238,95 \text{ cm}^2} \cdot 1000 = 49,11 \frac{\text{ng}}{\text{cm}^2} \quad (4.5)$$

Die Waferoberfläche, deren Berechnung in Punkt 4.1.1 erläutert worden ist, muss durch den Einsatz der Sandwich-Methode, also das Verwenden von immer zwei Wafern, verdoppelt werden.

Ein weiterer Wert, der sich aus dem TOC-Gehalt pro Quadratcentimeter berechnen lässt, ist die Anzahl der Kohlenstoff-Atome N_C bezogen auf die Fläche unter Berücksichtigung der Avogadro-Konstante N_A und der molaren Masse von Kohlenstoff M_C (Gleichung 4.6).

$$N_C = N_A \cdot \frac{\text{TOC - Gehalt}}{M_C} = 6,022 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}} \cdot \frac{49,11 \cdot 1 \cdot 10^{-9} \frac{\text{g}}{\text{cm}^2}}{12,01 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}$$

$$N_C = 2,46 \cdot 10^{15} \frac{\text{Atome}}{\text{cm}^2} \quad (4.6)$$

Der TOC-Gehalt pro Quadratcentimeter Fläche wird im Folgenden zur Einschätzung und Charakterisierung des Verschmutzungsgrades der Wafer genutzt, da dieser Wert anschaulicher ist als die Anzahl der Kohlenstoffatome pro Fläche.

4.2 Herausforderungen bei der Versuchsdurchführung

Bei der Durchführung der Sandwich-Methode ist eine gewisse Übung von Nöten, da die sehr dünnen Wafer leicht zerbrechlich sind und es vermehrt beim Voneinanderlösen der beiden Wafer nach der zehnmütigen Einwirkung der Ätzlösung und der anschließenden Extraktion zum Bruch dieser kommen kann. Auch das Aufsammeln der Ätzlösung mit der Kolbenhubpipette erfordert ein gewisses Geschick, was nach einigen Wiederholungen der Methode, auch für ungeübte Personen, jedoch kein Problem darstellt.

Des Weiteren ist stets darauf zu achten, die Oberflächen der Wafer nicht mit organischen Hautpartikeln oder anderweitig mit organischen Substanzen zu verschmutzen. Die Ausführung der Sandwich-Methode muss nicht in Reinraumbedingungen durchgeführt werden, dennoch ist es notwendig, darauf zu achten, dass die Wafer-Paare ausschließlich mit geeigneten Laborhandschuhen berührt werden.

Für die Messung mittels TOC-Analysator wurden 30 spezielle Gläser verwendet, die zur eindeutigen Zuordnung beschriftet sind. Für die Überprüfung der Kalibrierung unter Verwendung des Kaliumhydrogenphthalat-Standards wurde stets dasselbe Glas verwendet, um sicherzustellen, dass die vergleichsweise hohe TOC-Konzentration nicht die eigentlichen Messergebnisse verfälscht. In Abbildung 11 ist eines der Gläser dargestellt.



Abb. 11: TOC-Glas

Nach jeder Messdurchführung wurden die TOC-Gläser mehrfach mit Reinstwasser ausgespült und eingeweicht, indem das Wasser einige Stunden innerhalb der Gläser belassen wurde. Die Reinigung erfolgte ohne jeglichen Zusatz von Reinigungsmitteln, da diese häufig organische Inhaltsstoffe aufweisen, die die Genauigkeit der Messungen negativ beeinträchtigen würden. Mit hoch konzentriertem Wasserstoffperoxid wurden sichtbar anhaftende organische Verbindungen innerhalb der Gläser durch die stark oxidierende Wirkung entfernt und die Gläser anschließend nochmals mit Reinstwasser gespült. Um das exakte Volumen der Lösungen bestimmen zu können, wurden die Gläser im Vorfeld an die Versuchsdurchführungen unter Verwendung einer Heizplatte komplett getrocknet.

4.3 Eignung der Oberflächenextraktionsmethode

Um Aussagen darüber treffen zu können, ob sich die TOC-Analyse für die Extraktion der Waferoberflächen eignet, ist es zunächst notwendig, die Nachweis- sowie die Bestimmungsgrenze der Methode festzustellen.

Diese beiden charakteristischen Grenzen werden durch die Analyse von Blindwerten bestimmt, die sich aus 1 ml der für die Extraktion der Waferoberflächen verwendeten Ätzlösung sowie 13 ml Reinstwasser zusammensetzen. Es wurden insgesamt 15 Messungen durchgeführt, deren Kohlenstoffgehalt auf die Fläche der Sandwich-Paare, also auf 477,9 cm², bezogen worden sind. In Abbildung 12 sind die 15 Einzelwerte und der sich ergebende Mittelwert aller Messungen mit den auftretenden Standardabweichungen dargestellt.

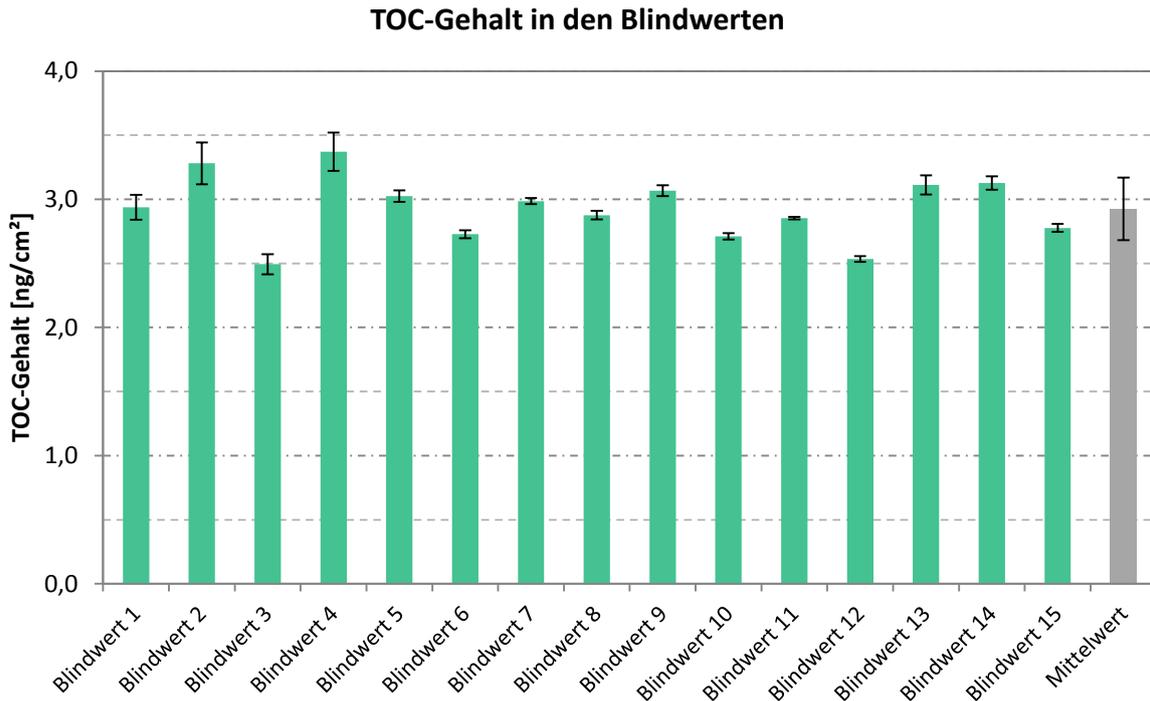


Abb. 12: TOC-Gehalte in den Blindwerten bezogen auf die Fläche eines Sandwich-Paares

Es ergibt sich dabei ein Mittelwert von $2,93 \pm 0,24 \text{ ng/cm}^2$ an Gehalt an organischem Kohlenstoff in den Blindwerten. Mit diesem Wert lassen sich die Nachweis- sowie die Bestimmungsgrenze unter Verwendung der in 3.4 erläuterten Gleichungen wie folgt ermitteln:

$$\text{LOD} = 2,93 \frac{\text{ng}}{\text{cm}^2} + 3 \cdot 0,24 \frac{\text{ng}}{\text{cm}^2} = 3,65 \frac{\text{ng}}{\text{cm}^2} \quad (4.7)$$

$$\text{LQD} = 2,93 \frac{\text{ng}}{\text{cm}^2} + 10 \cdot 0,24 \frac{\text{ng}}{\text{cm}^2} = 5,33 \frac{\text{ng}}{\text{cm}^2} \quad (4.8)$$

Die Nachweisgrenze der TOC-Analyse wird somit mit $3,65 \text{ ng/cm}^2$ und die Bestimmungsgrenze mit $5,33 \text{ ng/cm}^2$ festgelegt. Die Gehalte in den Blindwerten sind dabei jeweils von den geräteinternen Werten, wie Reagenzien- und Ansatzwasserblindwert abhängig, weshalb bei der Durchführung von Messreihen stets Blindwerte mit ermittelt werden, die dann bei der Auswertung der Ergebnisse subtrahiert werden.

Zur Erlangung eines ersten Eindruckes von dem Grad der Kontaminierung der Wafer, die direkt aus dem Sägeprozess mit anschließender durchgeführter Vor- sowie Feinreinigung stammen, wurde zunächst eine Messreihe durchgeführt, bei der zehn Waferpaare aus einer Box und folglich einer Produktionscharge verwendet worden sind. Mit diesen Versuchen kann außerdem die Eignung der Oberflächenextraktion der Siliziumwafer für die Bestimmung der organischen Kontaminationen festgestellt werden.

In Abbildung 13 sind die Ergebnisse der Messdurchführung an den zehn Sandwich-Paaren, die im Vorrat jeweils direkt nebeneinander gelagert worden sind, aufgezeigt. Hierbei ergibt sich durchschnittlich ein TOC-Gehalt von 54,22 ng/cm² mit einer Standardabweichung von 1,50 ng/cm². Es ist ersichtlich, dass sämtliche Paare eine geringe Streuung um den Mittelwert aufweisen, was für eine homogene und gleichmäßige organische Kontamination auf sämtlichen Waferoberflächen schließen lässt.

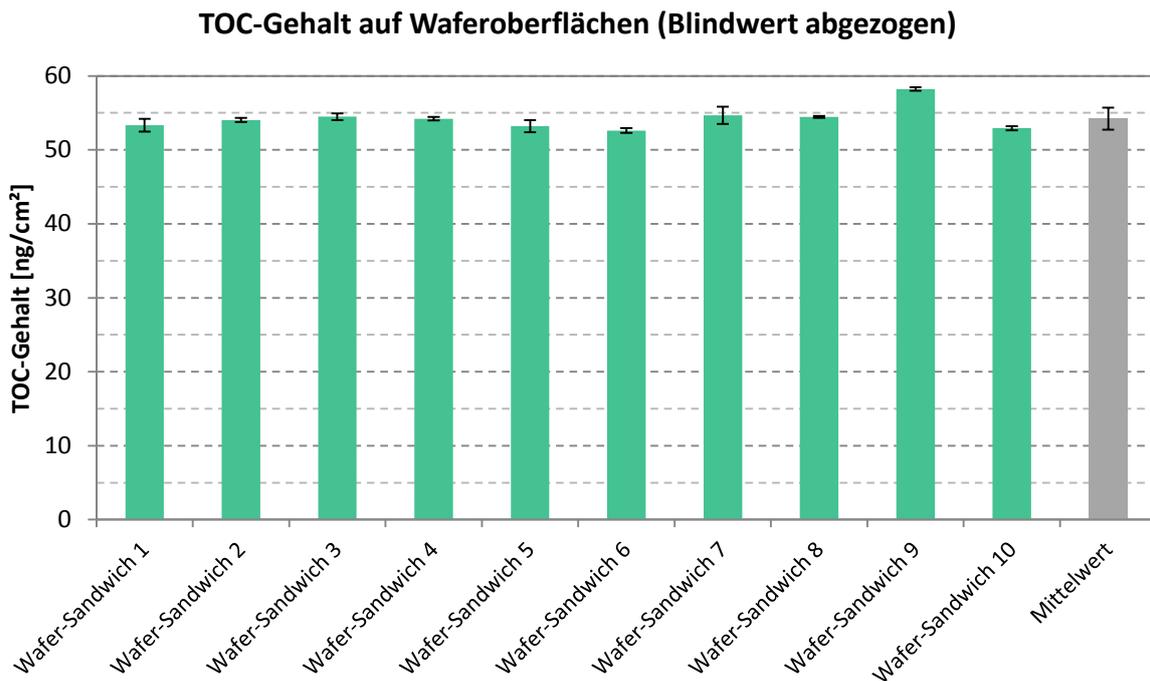


Abb. 13: TOC-Gehalte auf Waferpaaren direkt aus der Produktionslinie

Die Wafer wiesen eine verhältnismäßig starke Verunreinigung mit organischen Substanzen auf, die weit über der Nachweis- sowie der Bestimmungsgrenze der Methode liegt und somit exakt nachgewiesen werden kann. Vergleicht man diese TOC-Gehalte mit entsprechenden Messungen, die von Meyer et al. 2014 durchgeführt worden sind, wird deutlich, dass die verwendeten Wafer einen hohen Verunreinigungsgrad aufweisen. Bei den besagten Versuchen lagen die ermittelten Gehalte an organischem Kohlenstoff durchschnittlich zwischen 20 und 25 ng/cm², was weniger als die Hälfte der nachgewiesenen TOC-Werte bei den Messungen zur Bestimmung der Ausgangsverunreinigung der verwendeten Wafer der ausgewählten Produktionscharge ist. /24/

Die TOC-Analyse von Waferoberflächen mit vorher ausgeführter Sandwich-Methode eignet sich dementsprechend exzellent für die quantitative Beurteilung der Intensität der Belegung mit organischen Kontaminationen.

4.4 Reproduzierbarkeit der Methode

Zur weiteren Beurteilung der Tauglichkeit der TOC-Analyse durch Oberflächenextraktion der Wafer mittels Sandwich-Methode ist außerdem die Reproduzierbarkeit der Methode von besonderer Bedeutung.

4.4.1 Vorreinigung der Wafer

Für anschließende Versuchsreihen musste zunächst gewährleistet werden, dass sämtliche Wafer denselben Verunreinigungsgrad als Ausgangssituation aufweisen. Dazu wurden die Wafer einer Vorreinigung zugeführt, die als Ergebnis reproduzierbar saubere Wafer hervorbringen sollte. Dieser Reinigungsschritt wurde durch das Eintauchen in eine verdünnte Lösung aus Fluss- und Salpetersäure, analog zur Ätzlösung bei der Durchführung der Sandwich-Methode, realisiert. Es wurden zwei Becken verwendet, die ein Gesamtvolumen von circa 3,25 Liter fassen. In das erste Becken, das im Folgenden als Ätzbecken bezeichnet wird, wurden die beiden verdünnten Säuren eingefüllt. Das zweite Becken wurde ausschließlich mit Reinstwasser gefüllt, um die auf die Wafer einwirkenden Säuren anschließend abzuspülen.

Als Reinheitsgrad der verwendeten Säuren für die Vorreinigungsprozesse wurde aus Kostengründen VLSI (Very Large Scale Integration) gewählt, welcher einen Verunreinigungsgrad mit anderen Elementen unter 50 ppb charakterisiert. Um die Parameter für die bestmögliche Vorreinigung zu finden, wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt, bei denen zum einen die Einwirkzeit der Ätzlösung und zum anderen die Konzentration der Säuren variiert worden sind. In Tabelle 2 sind die jeweiligen Parameter der beiden Versuchsdurchführungen dargestellt.

#	Dauer	Flusssäure		Salpetersäure		Reinstwasser
		Volumen	Konzentration	Volumen	Konzentration	Volumen
1	5 min	125 ml	1,54 %	125 ml	2,65 %	3000 ml
2	10 min	250 ml	3,08 %	250 ml	5,31 %	2750 ml

Tabelle 02: Parameter der durchgeführten Vorreinigungs-Versuche

Die Konzentrationen der verdünnten Säuren in den Lösungen ergeben sich dabei durch folgende Gleichung:

$$c_{\text{Säure}} [\%] = \frac{V_{\text{Säure}} [\text{ml}] \cdot c_{\text{SäureAusgang}} [\%]}{V_{\text{Gesamtlösung}} [\text{ml}]} \quad (4.9)$$

Die verwendete Flusssäure hatte eine Ausgangskonzentration von 40 % und die Salpetersäure war mit 69 % konzentriert.

Zur Versuchsdurchführung wurden die Wafer in eine Waferhalterung, die als Carrier bezeichnet wird, gestellt. Pro Carrier können simultan sechs Wafer in das Ätzbecken getaucht werden, das in Abbildung 14 dargestellt ist. Nach der jeweiligen Einwirkzeit, die entweder fünf oder zehn Minuten betrug, wurden die Wafer mittels Carrier für die Entfernung der Säurereste sowie die finale Reinigung in das Becken mit Reinstwasser getaucht und schlussendlich zum Trocknen im Laborabzug aufgestellt. Durch die Behandlung mit der HF/HNO₃-Lösung sind die Waferoberflächen ziemlich reaktiv, weshalb darauf geachtet werden muss, dass sie beim Trocknen keinen organischen Kontaminationen ausgesetzt werden.

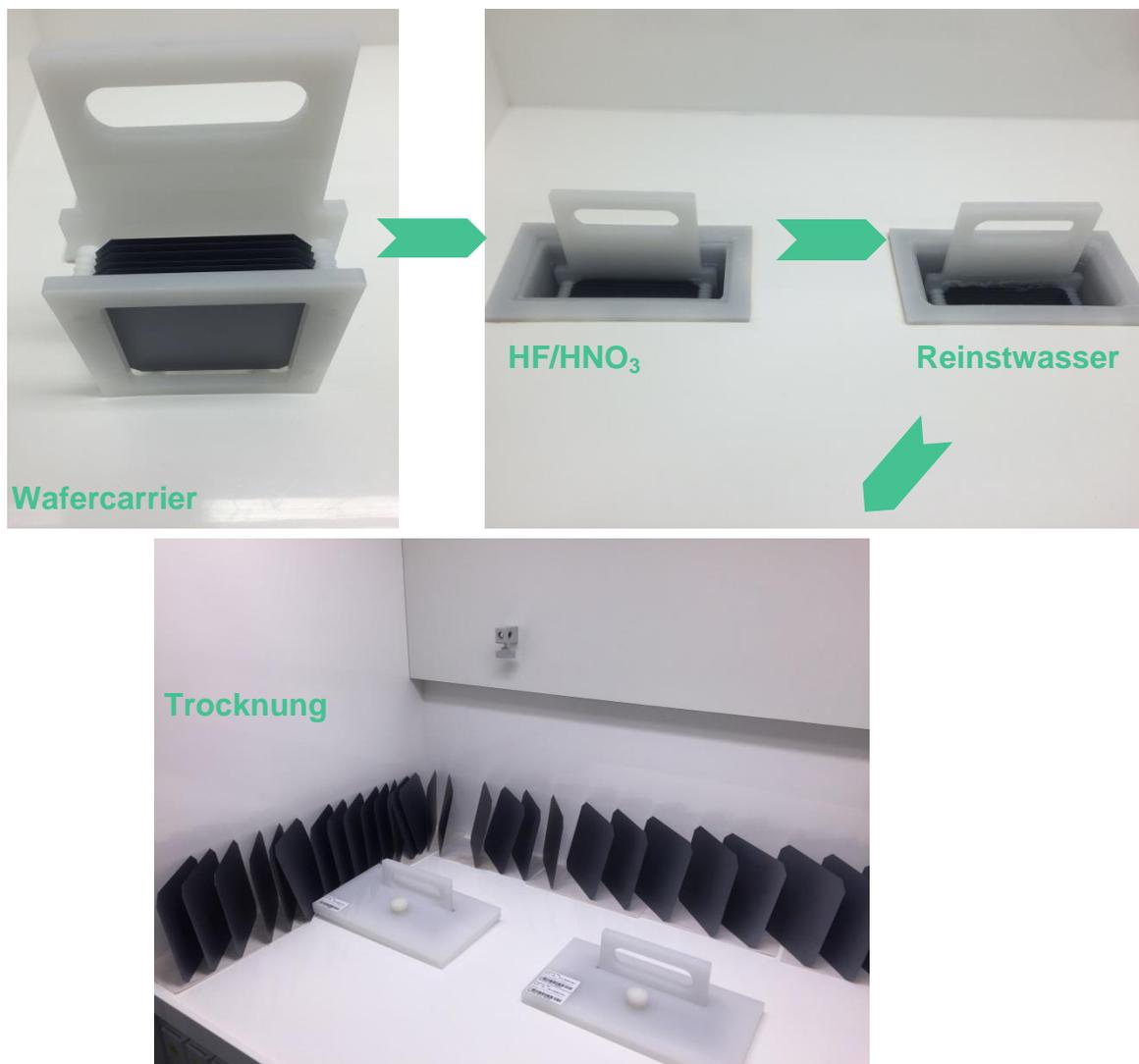


Abb. 14: Vorreinigung der Wafer im Ätzbecken unter Verwendung eines Wafercarriers

Nach achtmaliger Bestückung der Carrier, also der Reinigung von insgesamt 48 Wafern, ist es notwendig, die Säuren im Ätzbecken zu erneuern.

In Abbildung 15 sind die Ergebnisse der beiden Versuchsdurchführungen der Vorreinigung mit Variation der Versuchsparameter dargestellt. Oben sind die Ergebnisse der ersten und unten die der zweiten Versuchsreihe ersichtlich.

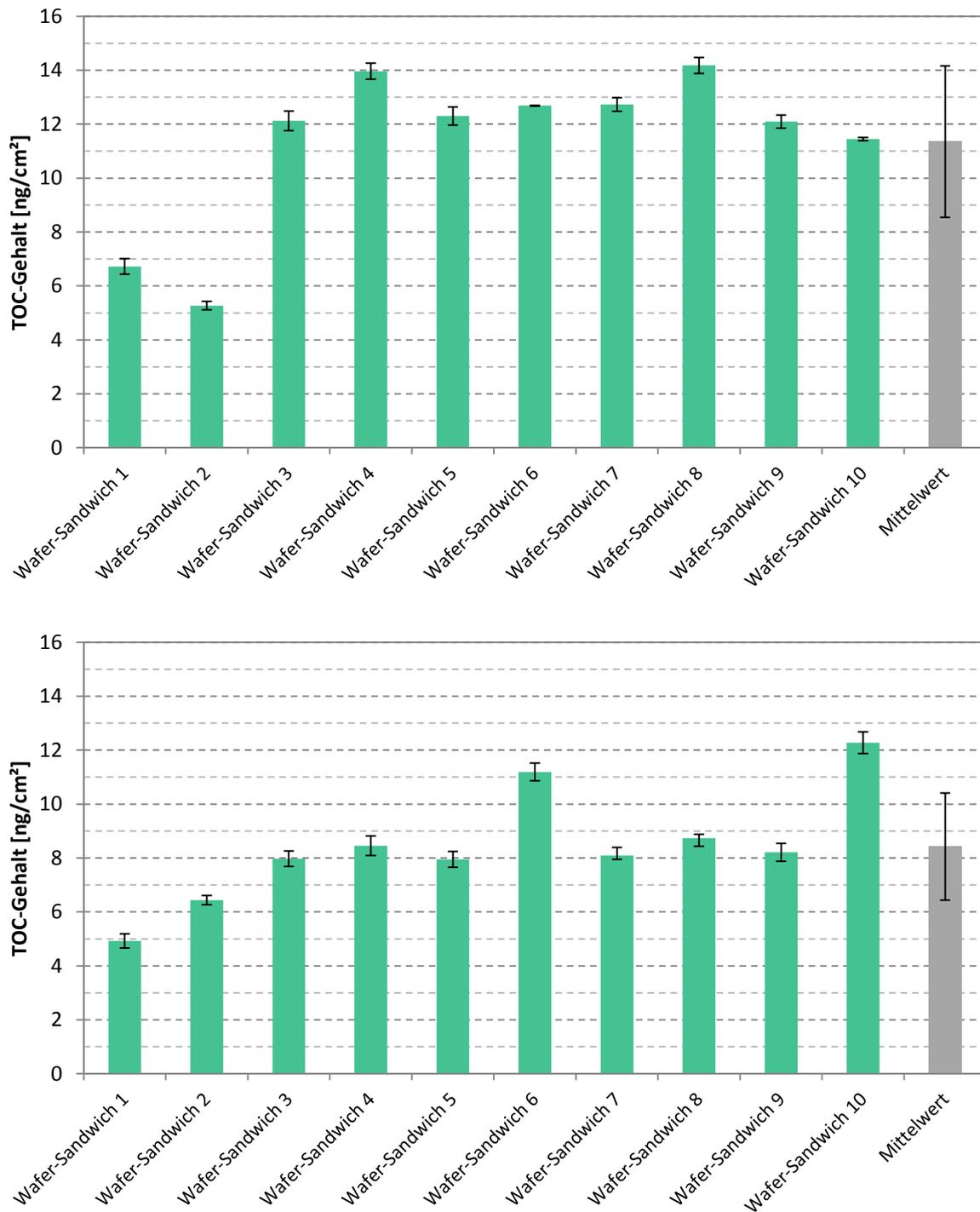


Abb. 15: TOC-Gehalte nach der Vorreinigung (oben erste Versuchsreihe, unten zweite Versuchsreihe)

Die Reinigung mit der höher konzentrierten HF/HNO₃-Lösung und der längeren Einwirkzeit der Wafer im Ätzbecken erzielte, bei Betrachtung der Ergebnisse der zehnfachen Bestimmung des TOC-Gehaltes, einen deutlich höheren Reinigungserfolg als die Vorreinigung nach der ersten Variante.

Es ergab sich hierbei ein Mittelwert von 8,42 ng/cm² mit einer Standardabweichung von 1,98 ng/cm², was verglichen mit der ersten Reinigungsdurchführung, bei der sich ein TOC-Wert von 11,35 ± 2,81 ng/cm² ergeben hatte, eine deutliche Verbesserung im Herstellen von reproduzierbar sauberen Waferoberflächen bedeutet. Auch die Standardabweichung konnte mit der zweiten Variante verbessert werden, weshalb sich diese zehninütige Vorreinigung mit den höher konzentrierten Säuren für die weiteren Untersuchungen hervorragend eignet.

Sämtliche Wafer, die für die folgenden Messungen verwendet werden, wurden dementsprechend mit der Versuchsdurchführung Nummer zwei der beschriebenen Wafer-Vorreinigung behandelt.

4.4.2 Dreifache Durchführung der Oberflächenextraktion

Die Bestimmung des TOC-Gehaltes der Waferoberflächen geschah bei den bisher aufgezeigten Ergebnissen durch das einmalige Ausführen der Sandwich-Methode. In einer weiteren Versuchsreihe wurden drei vorgereinigte Waferpaare je drei Mal mittels Sandwich-Methode extrahiert und die aufgenommenen Lösungen dem TOC-Analysator zugeführt. In Abbildung 16 sind die gemittelten Ergebnisse der jeweils drei analogen Versuchsdurchführungen mit den dabei auftretenden Standardabweichungen dargestellt.

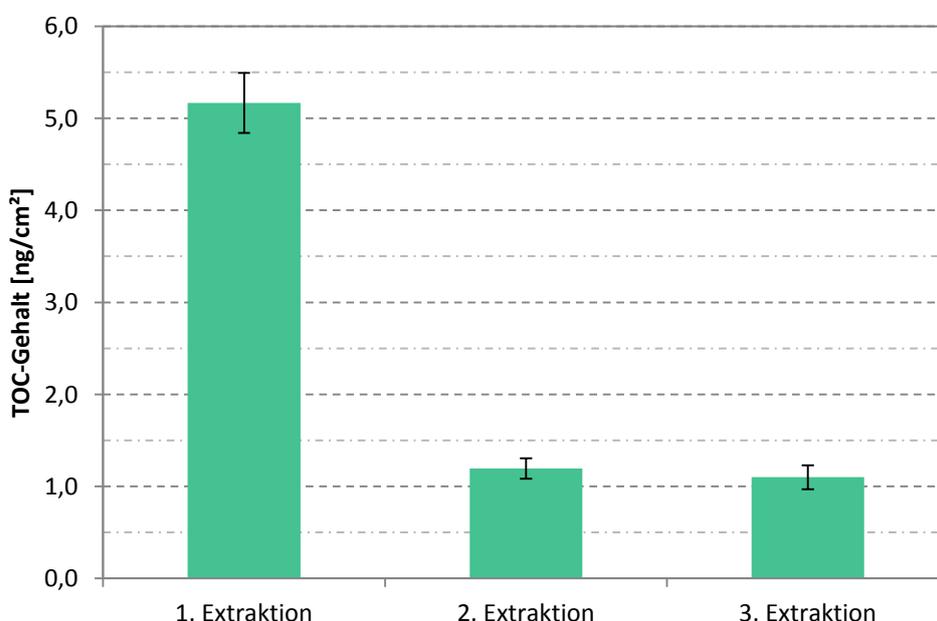


Abb. 16: TOC-Gehalte nach dreifacher Extraktion der Waferoberflächen

Es ist ersichtlich, dass bereits nach einmaliger Durchführung der Sandwich-Methode die organischen Kontaminationen nahezu vollständig entfernt werden. Als TOC-Gehalt ergibt sich ein Wert von 5,17 ± 0,33 ng/cm².

Als Ergebnis der zweiten und der dritten Extraktion ergeben sich TOC-Gehalte von $1,20 \pm 0,11$ ng/cm² beziehungsweise $1,10 \pm 0,13$ ng/cm². Die Waferoberflächen können infolgedessen nach der einmaligen Anwendung der Sandwich-Methode als vollständig extrahiert angesehen werden, weshalb es ausreichend ist, die Oberflächenextraktion zur Bestimmung des TOC-Wertes nur einmalig auszuführen.

4.4.3 Bestimmung von Wiederfindungsraten

Nachdem die Reinheit der Wafer sowie die Genauigkeit der Detektion der organischen Kontaminationen bei einmaliger Durchführung der Sandwich-Methode sichergestellt war, konnten Versuche zur Bestimmung von Wiederfindungsraten verschiedener organischer Substanzen durchgeführt werden.

Im Vorfeld an das Aufgeben der zu detektierenden Substanzen werden die Waferpaare jeweils doppelt extrahiert, um den Ausgangswert der organischen Belastung auf den Oberflächen zu ermitteln, der als Blindwert für jedes Waferpaar von den vom TOC-Analysator ausgegebenen Messergebnissen abgezogen wird. Das gezielte Kontaminieren geschieht direkt nach der zweiten Oberflächenextraktion, um sicherzustellen, dass es nicht zu spontanen Ablagerungen von Verunreinigungen kommen kann, die die Exaktheit der ermittelten Wiederfindungsraten negativ beeinflussen würden. Die Substanzen wurden in verschiedenen Konzentrationen aufgebracht und entweder sofort oder nach dem Eintrocknen bei Raumtemperatur beziehungsweise auf einer Heizplatte mittels Sandwich-Methode abgelöst und nach dem Versetzen mit Reinstwasser analysiert. Um die Soll-Werte der aufgegebenen Mengen an organischen Substanzen zu erhalten, wurden dieselben Volumina, die auf die Oberflächen der Wafer getropft worden sind, direkt in TOC-Gläser gegeben und nach der Zugabe der HF/HNO₃-Lösung sowie dem Verdünnungsschritt ebenfalls gemessen.

Die Substanzen, die zur Durchführung der Bestimmung von Wiederfindungsraten, genutzt worden sind, kommen im Zuge der Waferproduktion direkt mit den Wafern in Berührung. Es wurden also praxisbezogene Messreihen abgearbeitet, die Aussagen über die Reproduzierbarkeit der TOC-Analyse ermöglichen. Zusätzlich wurde der Kaliumhydrogenphthalat-Standard, der zum Kalibrieren des Messsystems verwendet wurde, genutzt, da dessen exakter Kohlenstoffgehalt bekannt ist. Die Lösungen, die aus dem Sägeprozess oder den Reinigungsschritten stammen, wurden im Vorfeld an das Durchführen der Abläufe zum Bestimmen der Wiederfindungsraten verdünnt, da die Gehalte an organischem Kohlenstoff nicht angegeben sind und die gezielten Verunreinigungen im Kalibrierbereich bis 20 mg/l TOC-Gehalt liegen sollten.

In Tabelle 3 sind die verwendeten Substanzen, deren Einsatzgebiete in der Waferherstellung sowie die Konzentrationen der verdünnten Lösungen aufgezeigt.

Substanz	Konzentration	Einsatzgebiet
Kaliumhydrogenphthalat	1000,0 $\frac{\text{mg}}{\text{l}}$	Kalibrierstandard
PEG 200	309,0 $\frac{\text{mg}}{\text{l}}$	Slurryzusatz
PV 120	1500,6 $\frac{\text{mg}}{\text{l}}$	Reinigungsmittel
Puratron-62	303,8 $\frac{\text{mg}}{\text{l}}$	Reinigungsmittel
Grindex	493,6 $\frac{\text{mg}}{\text{l}}$	Entschäumer
DWS 240	429,6 $\frac{\text{mg}}{\text{l}}$	Kühlschmiermittel

Tabelle 03: verwendete Substanzen für die Bestimmung von Wiederfindungsraten

Die Kohlenstoffgehalte der Lösungen, die als Zusatz beim Sägeprozess oder als Reinigungsmittel fungieren, waren im Vorfeld an die Messdurchführungen nicht bekannt, wodurch die Wichtigkeit der Vergleichs-Lösungen, die den Soll-Wert des TOC-Gehaltes darstellen, verdeutlicht wird. Durch die Messungen mit genau bestimmten Volumina an eingesetzter Substanz, konnte der Anteil an Kohlenstoff innerhalb der Lösungen errechnet werden.

Die chemische Struktur von PEG 200, dem Polymer von Ethylenglykol, setzt sich aus der mehrfachen Verknüpfung von $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ und der Verbindung mit einem Wassermolekül zusammen. Die Molekülmasse, die vom Namen der Verbindung abgeleitet werden kann, ergibt sich mit etwa 200 g/mol, wodurch sich der theoretisch vorliegende Anteil an Kohlenstoffatomen wie folgt berechnen lässt:

$$w_C[\%] = \frac{M_{\text{PEG200}} - M_{\text{Wasser}} \cdot 2 \cdot M_C}{M_{\text{Monomer}}} \cdot 100$$

$$w_C[\%] = \frac{200 \frac{\text{g}}{\text{mol}} - 18 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 2 \cdot 12 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{44 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \cdot 100 = 49,6 \%$$
(4.10)

Der obere Teil des großen Bruches stellt dabei die Berechnung der in dem Polymer vorhandenen Anzahl an Kohlenstoffatomen dar, die aufgrund der Monomerstruktur, die jeweils zwei C-Atome beinhaltet, verdoppelt und zur Bestimmung des exakten Gehaltes mit der molaren Masse von Kohlenstoff multipliziert wird.

Zu den anderen vier verwendeten Substanzen sind weder die genaue Struktur der Moleküle noch die molaren Massen bekannt, weshalb die Bestimmung der Kohlenstoffanteile nur praktisch mittels Durchführung der TOC-Analyse möglich ist.

Um die Gehalte innerhalb der Lösungen ermitteln zu können, wurden definierte Mengen, die anschließend durch Wiegen überprüft worden sind, in TOC-Gläser gegeben und mit Ätzlösung sowie Reinstwasser versetzt und zur Messung am TOC-Analysator geführt. Dabei ergaben sich folgende Kohlenstoffanteile:

- Kaliumhydrogenphthalat ~ 99,7 %
- PEG 200 ~ 48,7 %
- PV 120 ~ 5,8 %
- Puratron-62 ~ 9,3 %
- Grindex ~ 12,8 %
- DWS 240 ~ 12,5 %.

Durch die Kenntnisse über die Anteile im Kaliumhydrogenphthalat und dem theoretisch berechneten Wert für PEG 200 lässt sich die ausgeführte Methode beurteilen. Es ergeben sich hierbei nur geringe Abweichungen vom Soll-Wert des Kohlenstoffanteiles von 0,3 % für den Kalibrier-Standard und 1,8 % für PEG 200. Die ermittelten Anteile der restlichen Substanzen können demzufolge als richtig gewertet werden.

Ein weiteres Reinigungsmittel, Puratron-60, wurde ebenfalls zur Bestimmung des Kohlenstoffanteils verwendet. Es zeigte sich bereits beim Herstellen der wässrigen Lösung ein divergentes Verhalten verglichen mit den weiteren Substanzen. Weder beim Vermischen mit Reinstwasser noch beim kräftigen Schütteln der Lösung bildete sich Schaum und auch die TOC-Analyse bestätigte die Annahme, dass sich in dieser Substanz keinerlei organische Verbindungen befinden.

Zur eigentlichen Bestimmung der Wiederfindungsraten wurden von jeder Lösung drei Konzentrationen auf je drei Waferoberflächen, die zuvor zwei Mal extrahiert worden sind, aufgebracht. Die verschiedenen Volumina, die im Zuge dessen auf die Oberflächen getropft wurden, decken sowohl niedrige als auch stärkere Verschmutzungsgrade ab, um die Reproduzierbarkeit der TOC-Bestimmung auf den Waferoberflächen für einen breit gefächerten Konzentrationsbereich bewerten zu können.

Abbildung 17 zeigt einen kontaminierten Wafer nach dem Eintrocknen der aufgetragenen Substanz.

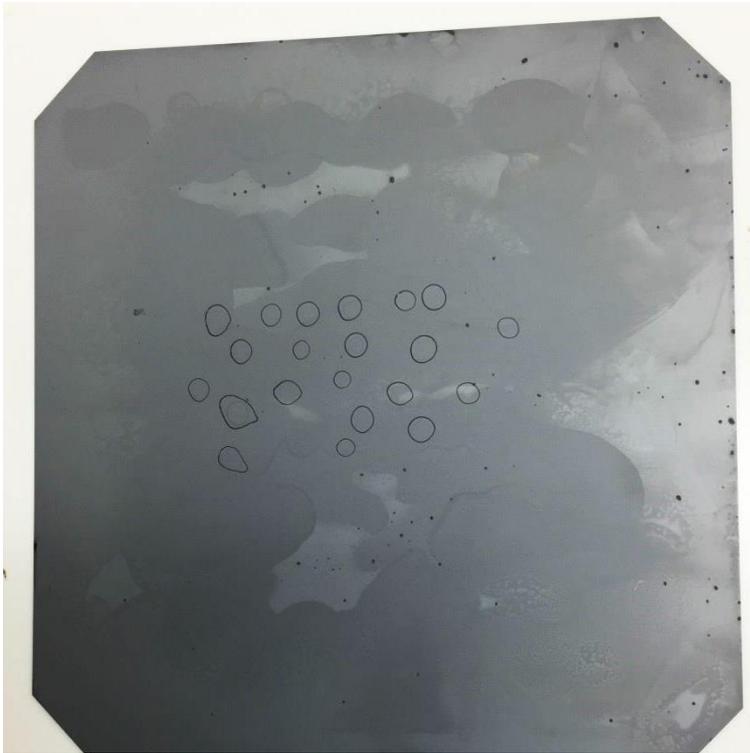


Abb. 17: Waferoberfläche nach der gezielten Kontamination mit einer organischen Substanz

In der Mitte des Wafers sieht man deutlich die Ränder der Tropfen, die mittels Pipette auf die Oberfläche gegeben wurden. Je größer die aufgetragenen Volumina waren, desto höher war folglich die Anzahl an Tropfen, die auf den Wafers verteilt worden sind.

Nachdem die genauen Abläufe zur Bestimmung der Wiederfindungsraten der beschriebenen Substanzen vollständig erläutert sind, folgt anschließend die Darstellung sowie die Erläuterung der Ergebnisse der durchgeführten Messreihen.

Kaliumhydrogenphthalat

Die erste Messreihe wurde mit dem Kalibrier-Standard Kaliumhydrogenphthalat ausgeführt, da der exakte Kohlenstoffgehalt durch die stabilisierte Lösung sichergestellt ist und die Sinnhaftigkeit sowie die Genauigkeit der Methode zur Bestimmung von Wiederfindungsraten charakterisiert werden können. Die Kontamination der Wafer mit dieser Substanz ist im Herstellungs- und Reinigungsprozess praktisch ausgeschlossen, jedoch ist der quantitative Nachweis des Kaliumhydrogenphthalat zur Beurteilung der Reproduzierbarkeit der TOC-Analyse ausgezeichnet geeignet.

In Abbildung 18 sind die erzielten Gehalte an organischem Kohlenstoff als Ist-Soll-Wert-Vergleiche dargestellt.

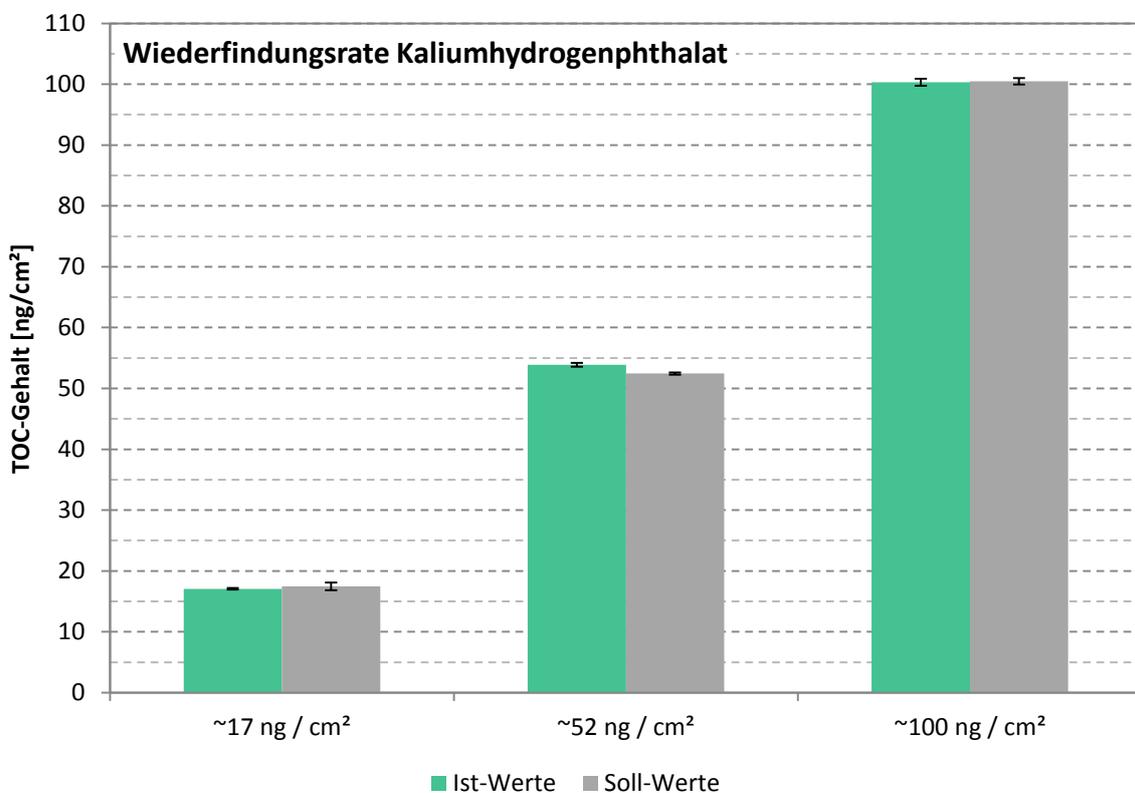


Abb. 18: TOC-Gehalte bei Kontamination mit Kaliumhydrogenphthalat (grüne Balken sind die Ist-Werte; graue Balken sind die Soll-Werte)

Es ergeben sich durch Division der Ist-Werte durch die angestrebten Soll-Werte nach Gleichung 3.8 Wiederfindungsraten von 97,8 %, 102,7 % und 99,9 %. Die eingetragenen Standardabweichungen als Fehlerindikatoren, die nahezu vernachlässigbar sind, beziehen sich unmittelbar auf die vom TOC-Analysator durchgeführten Drei- beziehungsweise Vierfachbestimmungen pro Messdurchgang.

PEG 200

Die Versuchsdurchführung beim gezielten Kontaminieren mit PEG 200 wurde gleichermaßen wie bei der Bestimmung der Wiederfindungsrate mit Kaliumhydrogenphthalat ausgeführt. Das Herstellen der wässrigen Lösung mit einer Konzentration von 309,0 mg/l, die durch Abwiegen der zu verdünnenden Ausgangssubstanz ermittelt worden ist, erfolgte durch anschließendes Auffüllen mit Reinstwasser im Maßkolben.

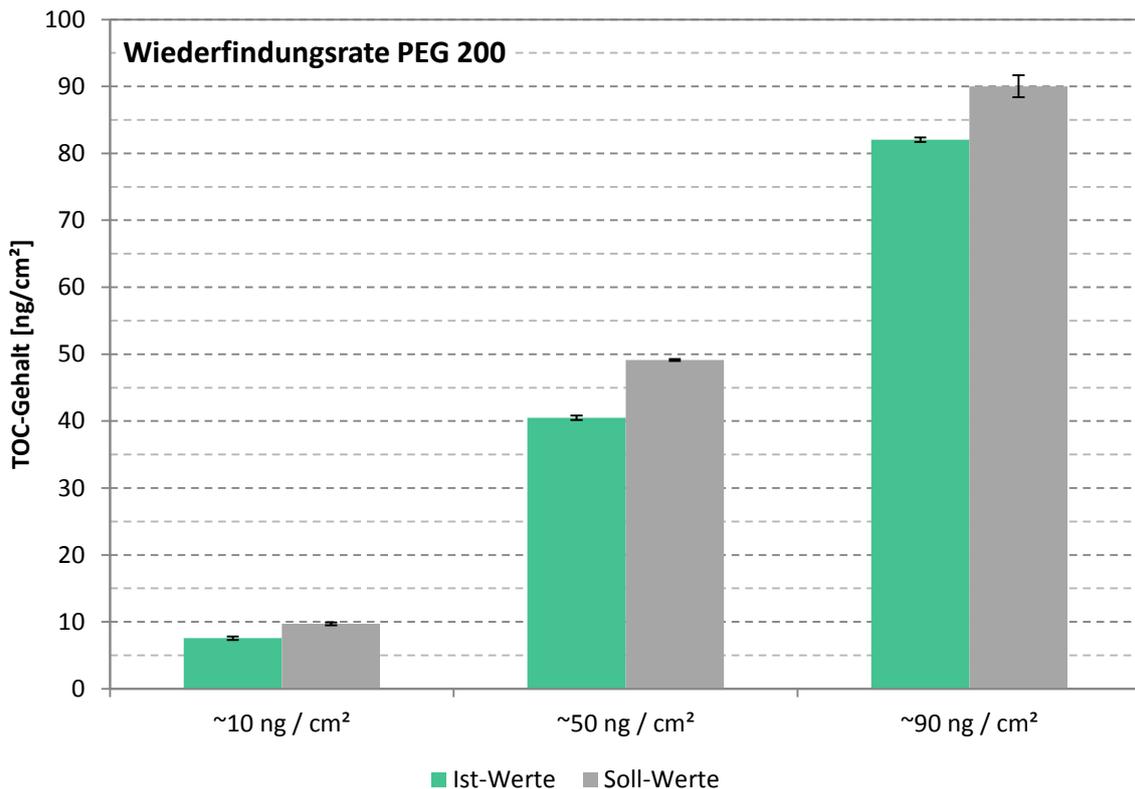


Abb. 19: TOC-Gehalte bei Kontamination mit PEG 200 (grüne Balken sind die Ist-Werte; graue Balken sind die Soll-Werte)

Bereits auf den ersten Blick wird deutlich, dass die erzielten Wiederfindungsraten mit PEG 200 deutlich unter denen mit Kaliumhydrogenphthalat liegen. Es wurden Werte von 77,9 %, 82,4 % und 91,1% ermittelt. Trotz der schlechteren Ergebnisse als bei der ersten, kann diese Versuchsreihe als positiv gewertet werden, da jeweils stets mehr als drei Viertel der aufgetragenen Mengen detektiert werden konnten.

Kaliumhydrogenphthalat + PEG 200

Zum präziseren Nachvollziehen der realen Verschmutzungen auf den Waferoberflächen wurde eine simultane Kontamination mit einer Kombination aus Kaliumhydrogenphthalat und PEG 200 realisiert. Die beiden Substanzen wurden getrennt voneinander auf die Oberflächen gegeben und nach dem Eintrocknen mit der Sandwich-Methode extrahiert und zur Detektion mittels TOC-Analysator geführt.

In Abbildung 20 sind die dabei erzielten Ergebnisse dargestellt. Es wurden hierbei Wiederfindungsraten von 92,0 %, 99,9 % und 100,5 % erreicht. Das Wiederfinden von Substanzgemischen, die in den konkreten Produktions- und Reinigungsprozessen vorwiegend auftreten, konnte dementsprechend mit der entwickelten Methode zur Oberflächenextraktion von Siliziumwafern ebenfalls nachvollzogen werden.

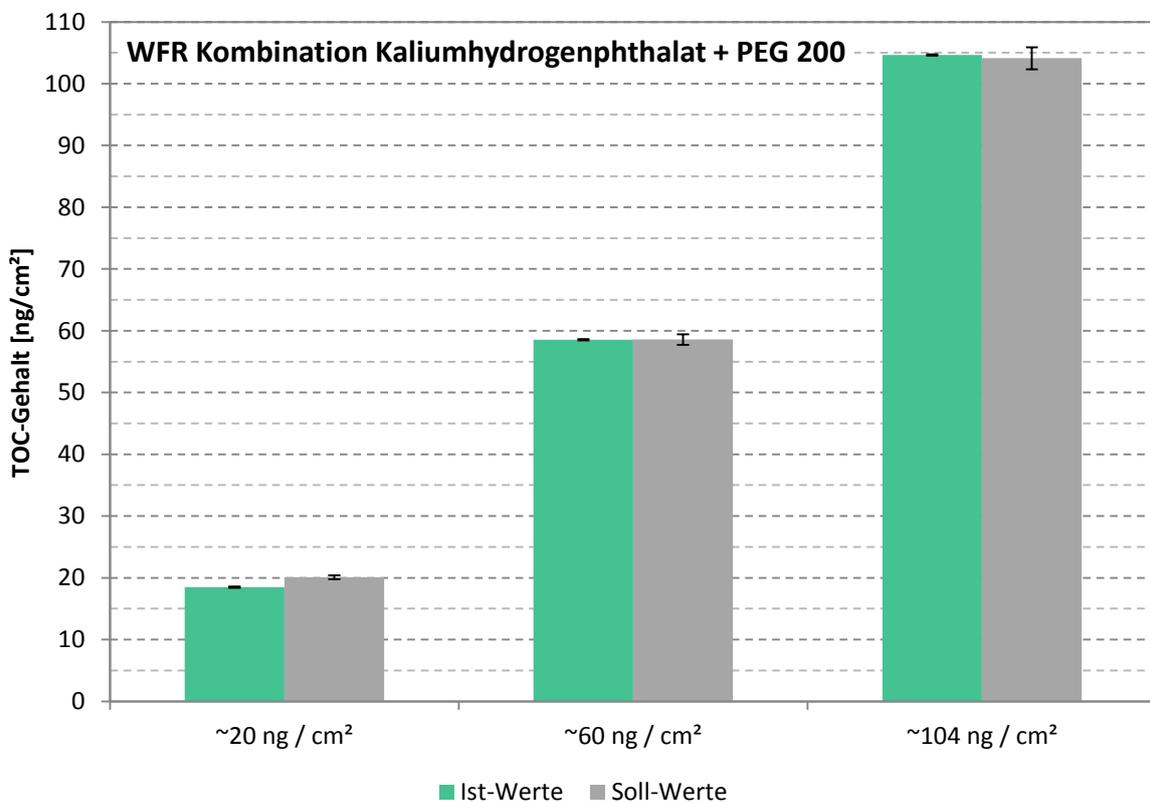


Abb. 20: TOC-Gehalte bei Kontamination mit einer Kombination aus Kaliumhydrogenphthalat und PEG 200 (grüne Balken sind die Ist-Werte; graue Balken sind die Soll-Werte)

PV 120, Puratron-62, Grindex und DWS 240

Zur Bestimmung der Wiederfindungsraten mit den weiteren Substanzen, die mit den Wafern im Produktionsablauf in Berührung kommen können, wurde gleichermaßen wie bereits beschrieben verfahren.

Durch den geringeren Kohlenstoffanteil im PV 120 wurde die wässrige Lösung, die auf die Wafer aufgebracht worden ist, deutlich höher konzentriert, was in Tabelle 03 außerdem ersichtlich ist.

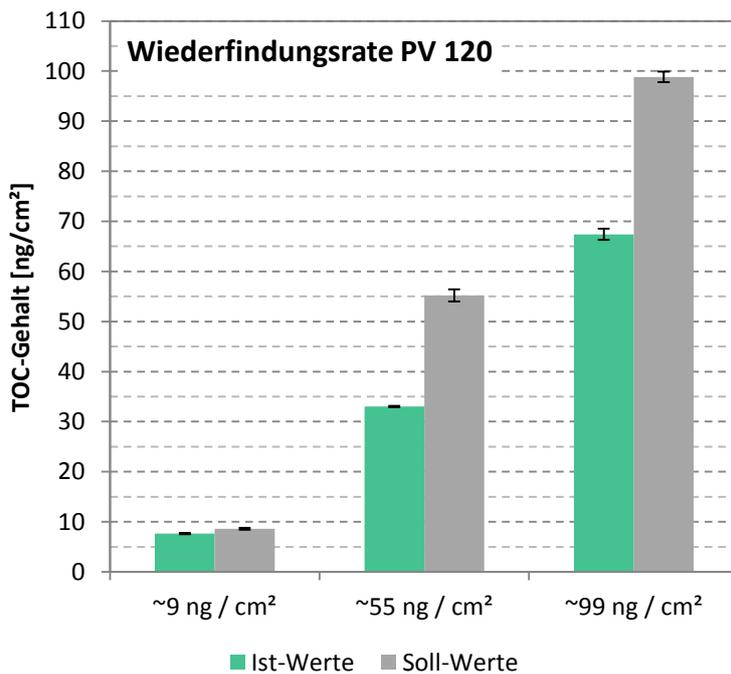


Abb. 21: TOC-Gehalte bei Kontamination mit PV 120 (grüne Balken sind die Ist-Werte; graue Balken sind die Soll-Werte)

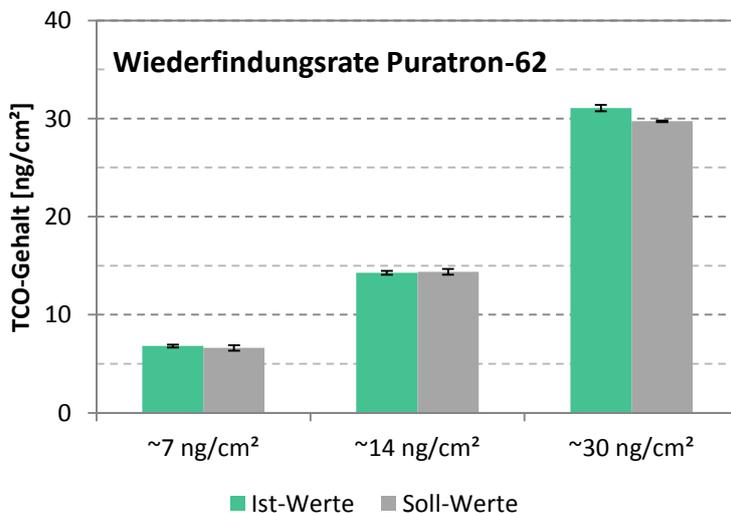


Abb. 22: TOC-Gehalte bei Kontamination mit Puratron-62 (grüne Balken sind die Ist-Werte; graue Balken sind die Soll-Werte)

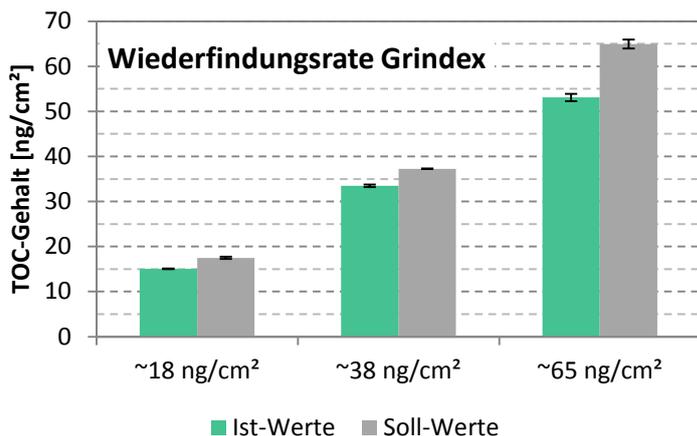


Abb. 23: TOC-Gehalte bei Kontamination mit Grindex Entschäumer (grüne Balken sind die Ist-Werte; graue Balken sind die Soll-Werte)

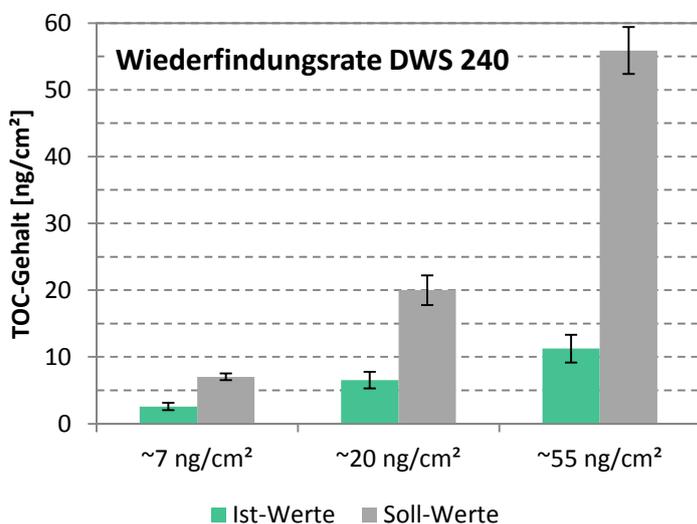


Abb. 24: TOC-Gehalte bei Kontamination mit DWS 240 (grüne Balken sind die Ist-Werte; graue Balken sind die Soll-Werte)

In den Abbildungen 21 bis 24 sind die Analyseergebnisse der durchgeführten Messreihen dargestellt. Die sich dabei ergebenden Wiederfindungsraten sind in der nachfolgenden Tabelle, untergliedert in die drei verschiedenen Konzentrationsbereiche, aufgeführt.

Substanz	Wiederfindungsraten		
	niedriger Gehalt	mittlerer Gehalt	hoher Gehalt
PV 120	88,9 %	59,8 %	68,2 %
Puratron-62	102,8 %	99,3 %	104,6 %
Grindex	86,1 %	89,9 %	81,7 %
DWS 240	36,7 %	32,6 %	20,1 %

Tabelle 04: Ergebnisse der Bestimmung der Wiederfindungsraten der Substanzen PV 120, Puratron-62, Grindex und DWS 240

Die errechneten Wiederfindungsraten für PV 120, Puratron-62 sowie dem Grindex Entschäumer sind als gut bis sehr gut zu werten. Ausschließlich die gezielte Kontamination mit dem Kühlschmiermittel DWS 240 konnte im Zuge der TOC-Analyse nicht exakt reproduziert werden. Beim Aufgeben auf die Waferoberflächen und dem anschließenden Eintrocknen kann unter Durchführung der Sandwichmethode nur ein Fünftel bis ein Drittel der aufgetragenen Kontamination abgelöst werden. Die genaue Zusammensetzung dieser Substanz ist nicht bekannt, weshalb es möglich ist, dass sich flüchtige organische Bestandteile beim Eintrocknen von der Waferoberfläche lösen und infolgedessen die starken Minderbefunde, also Wiederfindungsraten weit unter 100 Prozent, auftreten.

Das Erzielen von Wiederfindungsraten über 100 Prozent kann entweder durch Ungenauigkeiten beim Pipettieren der Substanzen auftreten oder durch erneutes Anhaften von organischen Kontaminationen auf die zweifach extrahierten Waferoberflächen, deren Restverschmutzung im Zuge der Auswertung von den ermittelten Analyseergebnissen der TOC-Messungen abgezogen werden. Durch das Lagern der Waferpaare unter dem Laborabzug kann nicht ausnahmslos gewährleistet werden, dass während dem Eintrocknen der aufgetragenen Substanzen keine spontanen Ablagerungen mit organischen Partikeln ablaufen.

Weitere mögliche Fehlerquellen, die zur Verschlechterung der Wiederfindungsraten führen können, sind zum einen die Reinheit der TOC-Gläser und zum anderen der Einfluss der Restverschmutzungen auf den Waferoberflächen. Trotz dessen, dass die verwendeten Gefäße, die dem TOC-Analysator zugeführt werden, ausschließlich mit Reinstwasser gespült werden und nur für den Zweck der Analyse der organischen Kontaminationen genutzt werden, kann nicht gänzlich ausgeschlossen werden, dass sich organische Substanzen festsetzen, die die folgenden Messungen beeinflussen können. Es erfolgte eine Differenzierung der Gläser nach dem Grad der Kontamination, die zugeführt worden sind, um eine Unterscheidung der Gefäße nach hohen Kontaminationen und geringen Gehalten zu ermöglichen. Vor allem bei der Detektion von sehr geringen Gehalten im Bereich bis 10 ng/cm^2 ist der Einfluss von nicht vollständig gereinigten Gläsern erheblich. Des Weiteren stellt die Restverschmutzung, die trotz der mehrfachen Extraktion nicht vollkommen abgelöst werden kann, einen möglichen Fehler bei der Bestimmung der Wiederfindungsraten im niedrigen Konzentrationsbereich dar.

Je höher die aufgetragenen Volumina bei den Versuchsdurchführungen waren, desto geringer waren die Einflüsse der Pipettiergenauigkeit sowie der Restverunreinigung der Wafer. Jedoch dauerte das Eintrocknen der größeren Mengen deutlich länger, wodurch die Gefahr der Ablagerung von organischen Substanzen erhöht wird.

4.5 Variation der Ätzdauer

Die Zeitdauer, die die Ätzlösung zwischen den beiden Wafern eines Sandwich-Paares verbleibt, wurde aus der Ausführung von Buchholz et al. übernommen. /23/ Um denkbare Verbesserungen in der Bestimmung der TOC-Gehalte oder Zeitersparnisse in der Versuchsdurchführung zu erlangen, wurden Experimente zur Variation der Ätzdauer der Waferoberflächen ausgeführt. Dabei wurden die folgenden zwei Szenarien erprobt:

- Zeitspannen unter zehn Minuten zur Beschleunigung der Analyse und
- Zeitspannen über zehn Minuten zur möglicherweise restlosen Entfernung der organischen Belegungen auf den Wafern.

Zur Durchführung der Messungen mit variierender Ätzdauer wurden zum einen vorgereinigte Wafer und zum anderen Wafer direkt aus der Produktionslinie verwendet. In einer ersten Versuchsreihe wurden je fünf Waferpaare aus jeder Charge zum Vergleich je zehn und je fünf Minuten der Ätzlösung ausgesetzt (Abbildung 25).

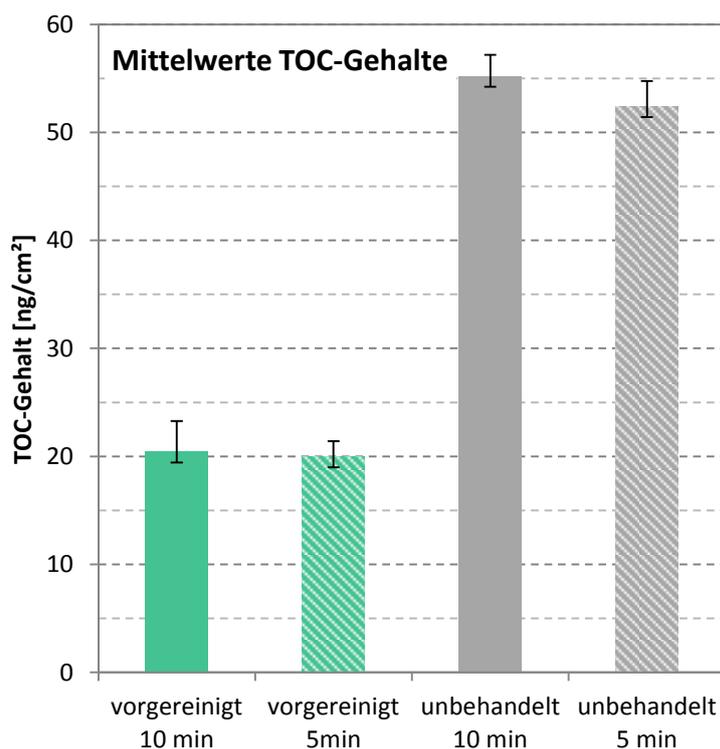


Abb. 25: Mittelwerte der TOC-Gehalte von jeweils fünf Versuchsdurchführungen zur Variation der Ätzdauer (grün: vorgereinigte Wafer; grau: unbehandelte Wafer)

Bei den vorgereinigten Wafern ist der Unterschied in den extrahierten Gehalten an organischen Verunreinigungen sehr gering. Sowohl die geläufige und bislang verwendete Methode des zehnmütigen Ätzens als auch die Halbierung dieser Zeitdauer lieferten TOC-Werte von etwa 20 ng/cm².

Die Analyseergebnisse der unbehandelten Wafer, die einen deutlich höheren Verschmutzungsgrad aufweisen, zeigten unverkennbare Unterschiede in den erzielten TOC-Gehalten. Bei der längeren Einwirkung der Ätzlösung ergab sich ein TOC-Wert von $55,24 \pm 1,95 \text{ ng/cm}^2$, wohingegen die fünfminütige Ausführung der Sandwich-Methode einen geringeren Wert von $52,40 \pm 2,35 \text{ ng/cm}^2$ lieferte. Die untersuchten Waferpaare sind allesamt nahezu gleichwertig verschmutzt, was durch die ersten Versuche, die in Abbildung 13 dargestellt sind, bestätigt worden ist. Dementsprechend konnte der ungefähr fünf Prozent höhere TOC-Wert als Entscheidungskriterium für die zehnminütige und gegen eine kurze Ätzdauer gewertet werden.

Nachfolgend wurden die Messungen zur Erhöhung der Ätzdauer ausschließlich mit unbehandelten Wafern durchgeführt, da die Unterschiede im höheren Konzentrationsbereich der organischen Verschmutzungen eindeutiger sind.

Es folgten Messreihen mit jeweils drei Durchführungen mit 10, 15, 20 und 30 Minuten Einwirkzeit der Ätzlösung.

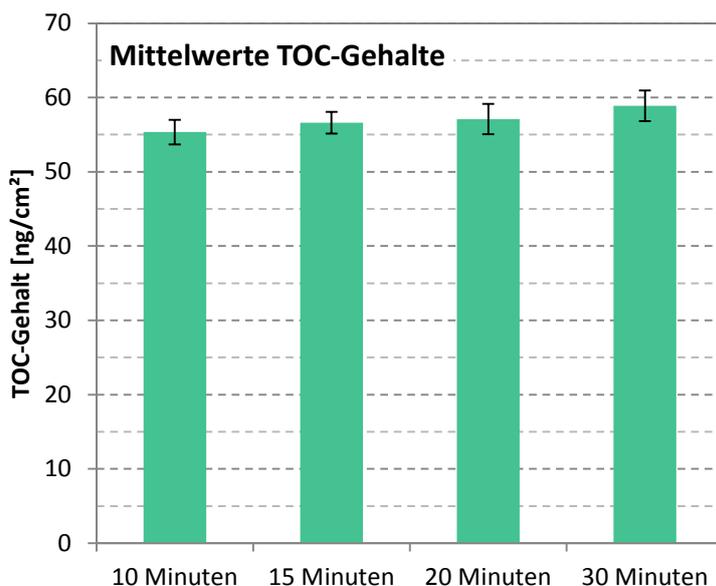


Abb. 26: Mittelwerte der TOC-Gehalte von jeweils drei Versuchsdurchführungen zur Variation der Ätzdauer (von links nach rechts: 10, 15, 20 und 30 Minuten)

In Abbildung 26 ist ersichtlich, dass sich mit höherer Ätzdauer, die TOC-Gehalte kontinuierlich erhöhen. Jedoch handelte es sich hierbei insgesamt lediglich um eine minimale Steigerung der Menge an abgelöster Organik bei Verdreifachung der aufgewendeten Zeit. Hinzukommend ist zu erwähnen, dass sich die aufgebrauchte Ätzlösung mit steigender Einwirkdauer nach dem Trennen der beiden Wafer nicht mehr in Tropfenform auf den Oberflächen ausbreitete. Es bildete sich ab einer Ätzdauer von 20 Minuten ein dünner Film, der nur schwer mit der Kolbenhubpipette aufzunehmen war.

Es wurden nur maximal 60 % der aufgetragenen Lösung dem Messsystem zugeführt. Durch die Hochrechnung auf die Gesamtmenge sind theoretisch höhere TOC-Gehalte möglich als eigentlich von den Waferoberflächen abgelöst worden sind und auftretende Fehler können sich in der Berechnung summieren und zu Ungenauigkeiten der Analyse führen. Es eignet sich demnach zusätzlich zur üblichen Ätzdauer die Extraktion nach der 15-minütigen Einwirkung. Die dabei erzielten TOC-Werte liegen jedoch nur knapp 1 ng/cm² über denen nach der üblichen Ausführung der Sandwich-Methode und können als vernachlässigbar angesehen werden.

Zur weiteren Beurteilung wurde die Bestimmung von Wiederfindungsraten mit der gezielten Kontamination mit PEG 200 bei drei verschiedenen Ätzzeitspannen ausgeführt. Es wurden jeweils 80 ng/cm² auf je einen Wafer und in je ein Vergleichsgefäß gegeben. Die dabei ermittelten TOC-Gehalte sind in Abbildung 27 aufgezeigt.

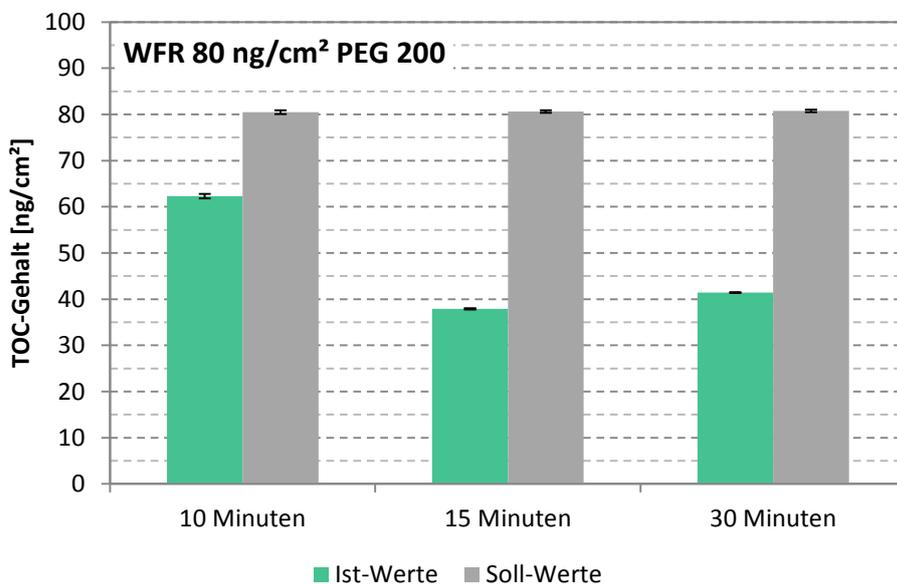


Abb. 27: TOC-Gehalte bei Kontamination mit PEG 200 bei Variation der Ätzdauer (von links nach rechts: 10, 15 und 30 Minuten; grüne Balken sind die Ist-Werte; graue Balken sind die Soll-Werte)

Mit der zehninütigen Ätzdauer konnte eine Wiederfindungsrate von 77,4 % erreicht werden, was als gut zu werten ist. Durch die Erhöhung der Ätzdauer verschlechterten sich die Wiederfindungsraten auf 47,0 und 51,3 %, weshalb sich die etablierte Methode mit dem zehninütigen Einwirken der HF/HNO₃-Lösung am besten eignete und zudem die reproduzierbarsten Ergebnisse lieferte.

4.6 Modifizierung des Verfahrens durch Verwendung einer Ätzkammer

Nachdem die Sandwich-Methode als geeignet und reproduzierbar für die Oberflächenextraktion der Wafer mit anschließender TOC-Analyse galt, wurde die Möglichkeit der Verwendung einer alternativen Methode zur Extraktion der Waferoberflächen geprüft.

Es wurde eine sogenannte Ätzkammer, deren Vorder- und Draufsicht in Abbildung 28 aufgezeigt ist, als Alternative zur Sandwich-Methode in Betracht gezogen. Die Kammer wurde nach einem Reinigungsschritt mit Reinstwasser vollständig mit 90 ml der Ätzlösung, bestehend aus HF/HNO₃ derselben Konzentration wie bei Durchführung der Sandwich-Methode, gefüllt.

Vorderansicht



Draufsicht



Abb. 28: Ätzkammer, die zur Modifizierung der Oberflächenextraktion der Waferoberflächen verwendet wurde (links: Vorderansicht; rechts: Draufsicht)

Nach 30 Minuten Einwirkzeit wurde das gesamte Volumen in ein Becherglas gegeben und analog zur bisher verwendeten Methode die Blindwerte bestimmt. Es wurde dementsprechend jeweils 1 ml der zuvor in der Ätzkammer befindlichen HF/HNO₃-Lösung mit 13 ml Reinstwasser verdünnt und zur TOC-Analyse verwendet.

Als Vergleichslösungen wurden dazu ebenfalls Blindwerte, die aus entsprechenden Mengen Ätzlösung, direkt aus der Vorratsflasche, und Reinstwasser hergestellt worden sind.

In Abbildung 29 wird ersichtlich, dass es in den ermittelten TOC-Gehalten in den jeweiligen Blindwerten keine signifikanten Unterschiede gab, wobei es nicht relevant war, ob sich die Ätzlösung vorher in der Ätzkammer befand, oder direkt zur Bestimmung verwendet worden war.

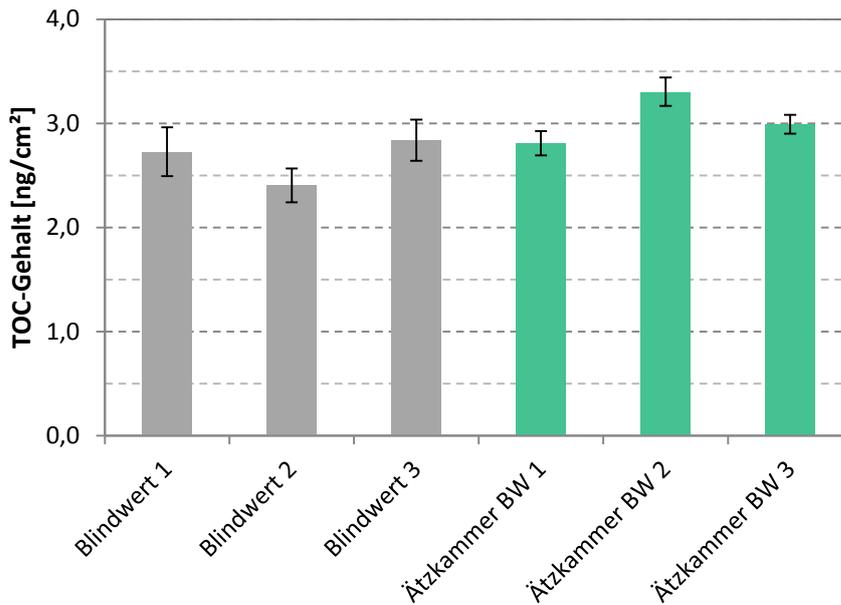


Abb. 29: Blindwerte, bestehend aus HF/HNO₃-Lösung, die zum einen direkt aus der Vorratsflasche stammte und zum anderen 30 Minuten in der Ätzkammer verblieb, und Reinstwasser (graue Balken sind die Einzelwerte der Blindwerte; grüne Balken sind die Einzelwerte der Ätzkammer Blindwerte)

Es war demnach keine auftretende Wechselwirkung des Materials der Ätzkammer mit der einwirkenden Ätzlösung erkennbar, weshalb die Bestimmung der organischen Kontaminationen auf Waferoberflächen theoretisch möglich ist. Jedoch ist das benötigte Volumen der Säuren für die Bestimmung des TOC-Gehaltes von einem Wafer drastisch höher als bei der bisher angewendeten Sandwich-Methode, wodurch deutlich höhere Kosten in der Methode resultieren.

4.7 Diskussion der Ergebnisse

Die TOC-Analyse von Waferoberflächen konnte unter Durchführung der Sandwich-Methode als geeignet charakterisiert werden. Die Nachweis- und Bestimmungsgrenze der Methode liegen jeweils unter den zu erwartenden Messwerten der TOC-Gehalte.

Zudem wurden Wiederfindungsraten mit sechs verschiedenen Substanzen ermittelt, die sich für nahezu alle aufgebrachten Mengen im Bereich von ungefähr 60 % bis 103 % befinden. Bei Ergebnissen, die weit unter oder auch geringfügig über dem optimalen Wert von 100 % lagen, sind verschiedene Einflussfaktoren denkbar, die im Folgenden kurz erläutert werden. Beim Aufgeben der Substanzen und dem analogen Herstellen der Vergleichslösungen kann es durch das Pipettieren im Mikroliterbereich zu Ungenauigkeiten kommen, die sich direkt im Ist-Soll-Wert-Vergleich widerspiegeln. Im niedrigen Konzentrationsbereich an organischem Gehalt stellt die Restverunreinigung der Wafer und auch die möglicherweise anhaftenden organischen Substanzen von vorherigen Messungen in den TOC-Messgefäßen einen negativen Einfluss auf die maximal erzielbare Genauigkeit dar.

Hinzukommend wurden Experimente ausgeführt, die die optimale Ätzdauer bei Anwendung der Sandwich-Methode als Ergebnis liefern sollten. Die von Buchholz et al. verwendete Zeitdauer von zehn Minuten wurde einerseits verringert und andererseits erhöht, um die optimale Einwirkzeit für die Extraktion der organischen Belegungen zu finden. Dabei ergab sich, dass bei einer geringeren Ätzdauer die Kontaminationen nicht vollständig abgelöst worden sind. Bei Erhöhung der Zeit, die die zwei Wafer als Sandwich von der Ätzlösung bedeckt waren, ergaben sich zwar minimal höhere TOC-Gehalte, die aber aus dem prozentual geringere Probenvolumen, das zur Analyse genutzt wurde, resultieren. Je länger die Einwirkzeit der Ätzlösung war, desto weniger der aufgebrachten Volumina konnten wieder aufgesammelt werden, da sich die Lösung mehr als Film, anstatt in Tropfenform, ausbreitete.

Die Verwendung einer Ätzkammer zur Bestimmung der TOC-Gehalte wurde als theoretisch möglich bewertet, jedoch ist das benötigte Volumen zur Extraktion deutlich höher, weshalb die Sandwich-Methode als optimal zur Charakterisierung der Waferkontamination bewertet worden ist.

5 Vergleich mit Kontaktwinkel-Mapping

Zur Beurteilung der Sinnhaftigkeit der erzielten Ergebnisse und zum Hervorbringen einer Vergleichsmethode zur TOC-Analyse wurde ein von Meyer et al. aufgezeigtes Verfahren zur Bestimmung der Kontaktwinkel auf Waferoberflächen genutzt. /24/

Unter Verwendung eines Kontaktwinkelmessgerätes mit automatisierbaren Dosiereinheiten ist es möglich, die Kontaktwinkel, die ebenfalls Rückschlüsse über den Kontaminierungsgrad mit organischen Substanzen erlauben, komplette Waferoberflächen zu analysieren. Das verwendete Kontaktwinkelmessgerät OCA 35 der Firma DataPhysics und dessen Hauptbestandteile sind in Abbildung 30 dargestellt.

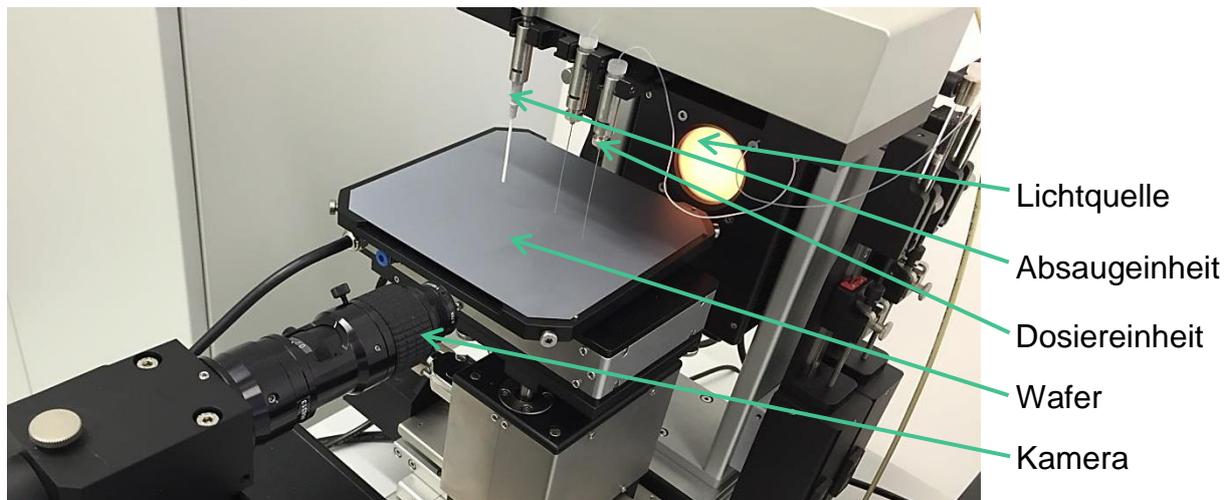


Abb. 30: Kontaktwinkelmessgerät OCA 35 der Firma DataPhysics und dessen Hauptbestandteile

Pro Wafer wurden 30 Punkte, die über dessen gesamte Fläche verteilt worden sind, vermessen. Dazu wurden 10 µl Reinstwasser pro Punkt mit der Dosiereinheit aufgebracht und die sich ergebenden Kontaktwinkel, die jeweils für die linke und die rechte Seite des Tropfens bestimmt und arithmetisch gemittelt wurden, registriert. In Abbildung 31 ist ein aufgegebenener Tropf auf einem Wafer beispielhaft dargestellt.

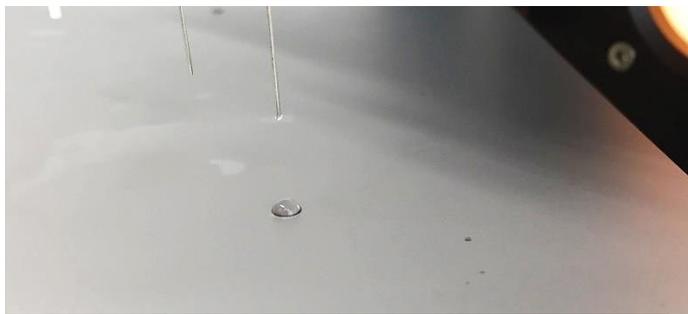


Abb. 31: Reinstwassertropfen, der zur Bestimmung des Kontaktwinkels auf die Waferoberfläche gegeben wurde

Die Bestimmung der Kontaktwinkel erfolgte durch eine videobasierte Aufnahme des sich durch die Lichtquelle ergebenden Schattens des Tropfens auf der Waferoberfläche, dessen Bild zur exakten Angabe der Kontaktwinkel genutzt wurde. Nachdem die Kontaktwinkel registriert worden sind, wurde der jeweilige Tropfen abgesaugt und der nächste Messpunkt angefahren.

Je stärker die Oberflächen kontaminiert waren, desto flacher bildeten sich die Kontaktwinkel aus. Wurden nahezu vollständig saubere Wafer untersucht, war ein gewisses Abperlen des Wassers zu beobachten, was zahlenmäßig hohe Kontaktwinkel zur Folge hatte.

Um zu beurteilen, ob sich bei der TOC-Analyse sowie dem Kontaktwinkel-Mapping reproduzierbar gleiche Ergebnisse ermitteln lassen, wurden die nachfolgenden vier verschiedenen Fälle exemplarisch mit beiden Methoden getestet. Dazu wurden Wafer verwendet, die:

- direkt aus der Vorreinigung stammen,
- gezielt kontaminiert worden sind,
- nach der Kontamination ein zweites sowie
- ein drittes Mal mittels Sandwich-Methode bearbeitet worden sind.

Die TOC-Gehalte, sowie die Kontaktwinkel, die als Farbplot über die gesamte Waferfläche dargestellt wurden, sind in nachfolgender Abbildung untereinander vergleichbar aufgezeigt (Abbildung 32).

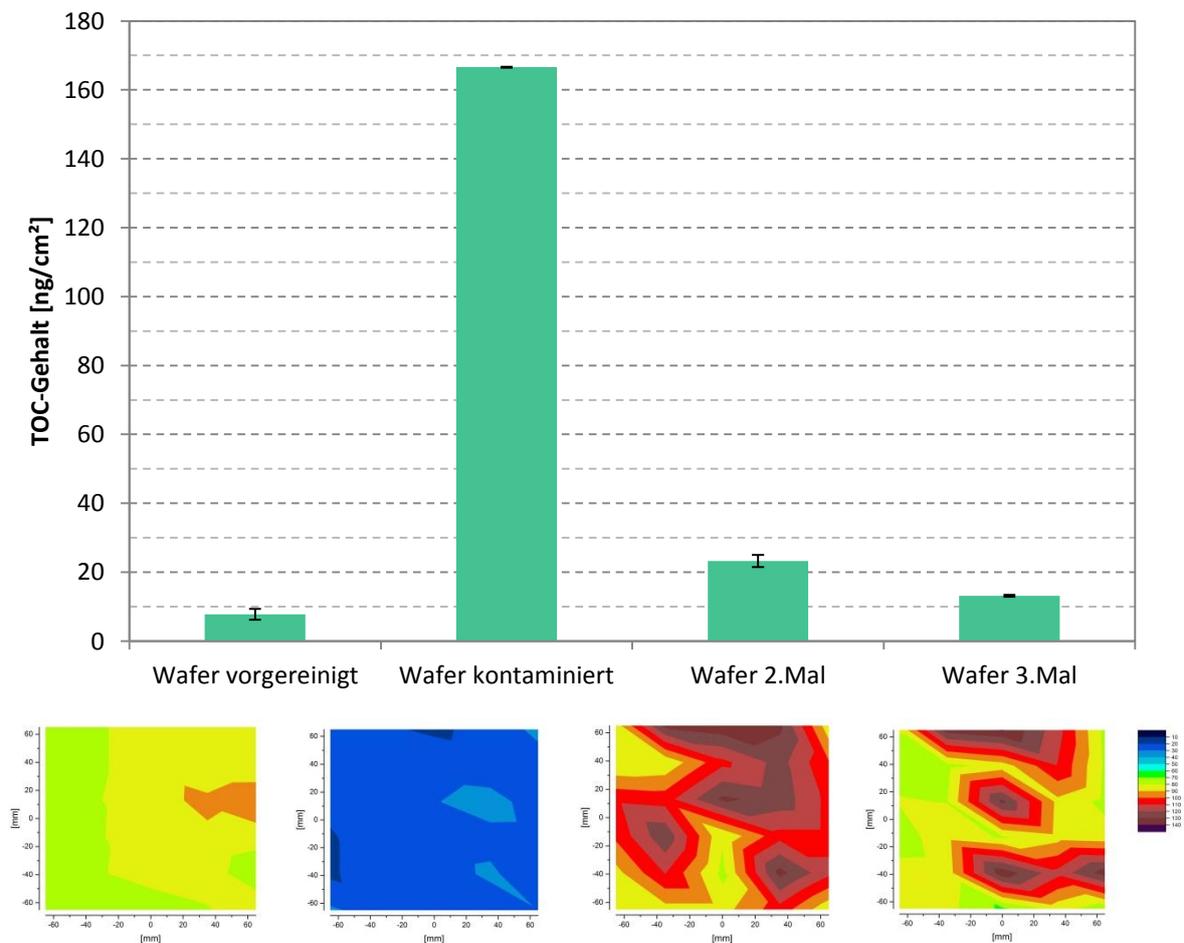


Abb. 32: Vergleichsdarstellung der TOC-Gehalte und der Farbplots, die aus dem Kontaktwinkel-Mapping erstellt worden sind (von links nach rechts: vorgereinigter Wafer, gezielt kontaminierter Wafer, zweites Mal Abätzen Wafer und drittes Mal Abätzen Wafer)

Die Farbplots wurden mit Origin 2015 erstellt und sind in Anlage 1 zur besseren Anschaulichkeit nochmals vergrößert dargestellt. Die differenzierten Verschmutzungsgrade der vier untersuchten Wafer beziehungsweise Waferpaare waren mit beiden Methoden eindeutig zu erkennen. Der im Ätzbecken vorgereinigte Wafer wies den geringsten Verschmutzungsgrad auf, was auch durch das homogene Bild des Farbplots des Kontaktwinkel-Mappings deutlich wird. Die gezielt aufgegebene Kontamination mit organischen Substanzen wurde ebenfalls mit der TOC-Analyse problemlos nachgewiesen und außerdem auch mit deutlich geringeren Kontaktwinkeln im Bereich von 20° bis 30° bestätigt. Das wiederholte Ausführen der Sandwich-Methode mit dazwischen durchgeführter Kontaktwinkelbestimmung lieferte ebenso sich deckende Ergebnisse. Der Farbplot des Kontaktwinkel-Mappings, der nach dem dritten Mal Abätzen erzeugt worden ist, zeigte, dass die Homogenität der Reinheit der Waferoberflächen trotz TOC-Gehalte im ähnlichen Größenbereich wie die der vorgereinigten Wafer weniger ausgeprägt war. Es konnten Bereiche mit einer offensichtlich höheren Sauberkeit, die durch größere Kontaktwinkel gekennzeichnet war, ausgemacht werden.

Die Methode des Kontaktwinkel-Mappings über die gesamte Waferoberfläche eignet sich demnach exzellent, um die erzielten Ergebnisse der TOC-Analyse zum einen zu veranschaulichen und zum anderen mit weiteren Messergebnissen zu bestätigen.

6 Anwendungsbeispiele der TOC-Analyse

Zur Überprüfung, ob sich die Methodenentwicklung der TOC-Analyse für die reale Quantifizierung der organischen Belegung von industrierelevanten Wafern eignet, wurden zwei abschließende Versuchsreihen durchgeführt.

6.1 Eignung von Phasenfluiden für die Waferreinigung

Die Firma bubbles and beyond GmbH mit Sitz in Leipzig produziert sogenannte Intelligent Fluids, die nach einem patentierten Verfahren in der Lage sind, Schmutzschichten von glatten Oberflächen zu entfernen. Die Inhaltsstoffe der Fluide unterliegen der Geheimhaltung des Unternehmens, es wird lediglich angegeben, dass sie ohne Zusatz bedenklicher Chemikalien und unter Nutzung umweltschonender Substanzen entwickelt wurden. /25/

In der Produktionslinie des Fraunhofer CSP kam ein Fluid, das als Zusatz für Sägeanwendungen konzipiert worden ist, zum Einsatz, das als Ergebnis deutlich saubere Wafer direkt nach dem Sägeprozess lieferte. Besonders beim Sägen fallen durch die Siliziumspäne grobe Verschmutzungen an, die im Folgenden von den Wafer entfernt werden müssen. Wird bereits beim Sägevorgang dafür gesorgt, dass die Verunreinigungen weitestgehend abgelöst werden, so können die Reinigungssubstanzen in der Vor- und der Feinreinigung länger, also für eine größere Anzahl an Wafern, genutzt werden.

Weitere Phasenfluide wurden im Labormaßstab zur Vorreinigung von Wafern getestet. Dazu wurde exemplarisch eine Substanz mit Wasser gemischt und auf die Oberfläche eines Wafers gegeben. Nach einer kurzen Einwirkzeit von fünf Minuten wurden die präparierten Wafer mittels Carrier in ein mit Reinstwasser gefülltes Becken getaucht und durch auf- und abbewegen wurde versucht, die Phasenfluide vollständig von den Oberflächen abzulösen. Nach dem Trocknen wurde die Oberflächenextraktion mittels Sandwich-Methode durchgeführt.



Abb. 33: mit Phasenfluiden vorbehandelte Waferoberflächen nach zehnmütiger Einwirkung der HF/HNO₃-Ätzlösung

Wie in Abbildung 33 zu erkennen, breitete sich die Ätzlösung als Film auf den Waferoberflächen aus, wodurch das Aufsammeln mit der Kolbenhubpipette kaum möglich war. Mit der extrahierten Lösung, die maximal 50 % der aufgegeben Säuren entsprach, wurde dennoch, nach dem Auffüllen mit Reinstwasser, die TOC-Analyse durchgeführt, die TOC-Gehalte im Bereich von ungefähr 90 ng/cm² lieferte. Die Wafer waren demnach stärker mit organischen Substanzen kontaminiert als vor der Behandlung mit den Intelligent Fluids. Das Abspülen der aufgetragenen Reinigungslösung stellte sich im kleinen Experiment-Maßstab als schwierig dar, da das Reinstwasser im Becken bereits durch geringe Volumina von circa 2 ml des Fluids keinen Reinigungserfolg mehr brachte. Es blieb dauerhaft ein Teil des Fluids auf der Waferoberfläche haften.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich die Intelligent Fluids vor allem für das Entfernen grober Verschmutzungen eignen. Um einen merklichen Reinigungserfolg bei den vergleichsweise gering kontaminierten Wafern zu erlangen, muss vollständig sichergestellt werden, dass die aufgetragenen Volumina an Fluid restlos entfernt werden können.

6.2 TOC-Bestimmung an industrierelevanten as-cut Wafern

Zu guter Letzt wurde die TOC-Analyse an vier verschiedenen Waferchargen, deren organische Kontaminationen als Industrieauftrag quantifiziert werden sollten, durchgeführt. Die dabei verwendeten Wafer stammen direkt aus dem Sägeprozess mit anschließender Vor- und Feinreinigung, wofür die Bezeichnung „as-cut Wafer“ genutzt wird.

Die verwendeten Wafer wurden, im Unterschied zu den bisher untersuchten, mittels Diamantdraht gesägt und hatten eine sichtbar reflektierende Oberfläche. Die aufgetragene Ätzlösung konnte durch die sehr ebene und hydrophobe Oberfläche, die in Abbildung 34 aufgezeigt ist, nahezu vollständig aufgesammelt und für die Messung am TOC-Analysator genutzt werden.



Abb. 34: hydrophobes Verhalten nach zehnmütiger Einwirkung der HF/HNO₃-Lösung auf as-cut Waferoberflächen

Um die TOC-Methode als allgemein gültige, schnell erlernbare und einfach durchführbare Methode zu bestätigen, erfolgte die Analysedurchführung hierbei an voneinander unabhängigen Tagen von drei verschiedenen Personen, die differenzierte Erfahrung im Umgang mit der Sandwich-Methode und der anschließenden TOC-Bestimmung mittels TOC-Analysator hatten. Es erfolgte messtätig die Durchführung der Routine, die die Bestimmung von Reagenzien- sowie Ansatzwasserblindwert und die Überprüfung der Genauigkeit der Kalibrierung des Gerätes beinhaltete.

Die drei ausführenden Personen waren:

- eine Praktikantin, die die TOC-Methode am selben Tag erlernt hatte und
- zwei mit dem Handling der Methode versierten Personen.

Für die ersten beiden Chargen wurden jeweils die Oberflächen von zwei beziehungsweise drei Waferpaaren von den drei genannten Personen extrahiert. In Abbildung 35 wird deutlich, dass sich keine signifikanten Unterschiede in den ermittelten TOC-Gehalten ergeben.

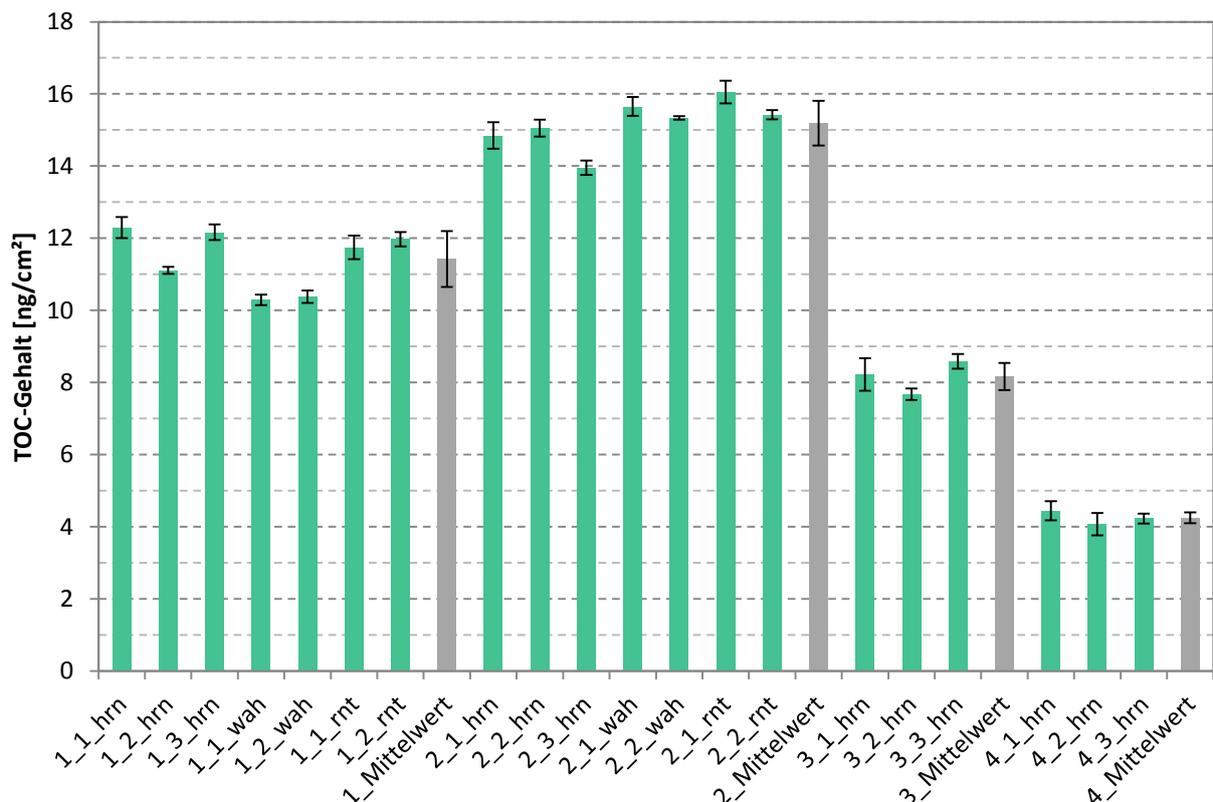
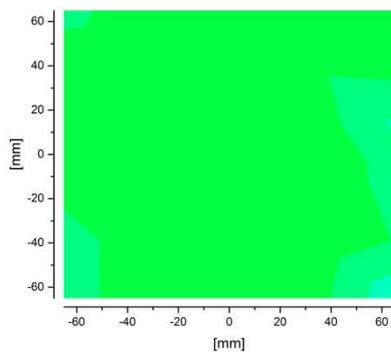


Abb. 35: TOC-Gehalte der industrierelevanten as-cut Wafer nach TOC-Bestimmung von drei verschiedenen Personen (grüne Balken stellen die Einzelmessungen dar; die grauen Balken sind die Mittelwerte, die pro Charge errechnet worden sind)

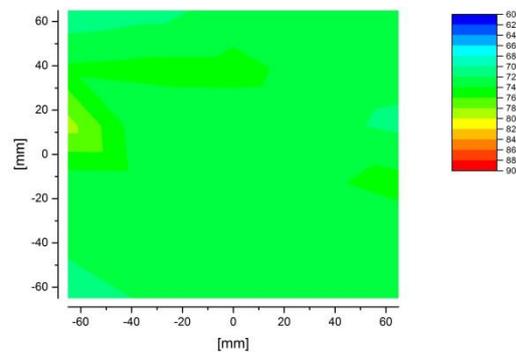
Trotz dessen, dass der Kontaminierungsgrad der untersuchten Wafer vergleichsweise gering war, konnten nahezu identische Ergebnisse aller Messdurchführungen, deren Standardabweichungen jeweils deutlich unter 1 ng/cm^2 liegen, ermittelt werden. Dabei war es irrelevant, ob die Person, die die Sandwich-Methode ausgeübt hat, diese erst einige Male oder bereits deutlich öfter durchgeführt hatte.

Die Unterschiede in den Reinheitsgraden der einzelnen Chargen sind mit der Bestimmung der TOC-Gehalte eindeutig zu erkennen und zu unterscheiden. Im Folgenden wurden die Oberflächenenergien je eines Wafers pro Charge unter Durchführung des Kontaktwinkel-Mappings mit Wasser und Diiodmethan ermittelt. Dabei ergaben sich die in Abbildung 36 aufgezeigten Farbplots.

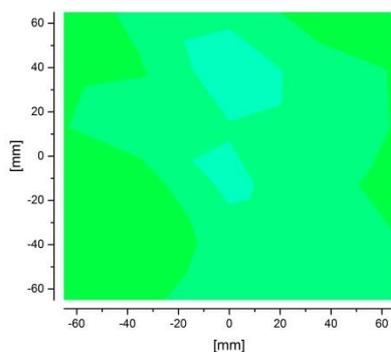
1. Charge



2. Charge



3. Charge



4. Charge

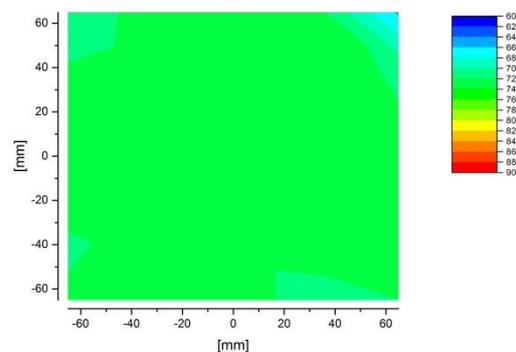


Abb. 36: mittels Kontaktwinkel-Mapping bestimmte Oberflächenenergien der vier as-cut Waferchargen

Die Bestimmung der Oberflächenenergien aus den ermittelten Kontaktwinkeln von Wasser und Diiodmethan lieferte keine signifikant sichtbaren Unterschiede zwischen den vier getesteten Wafers. Mittels TOC-Analyse sind selbst geringste Differenzen in den Kohlenstoffgehalten präzise und relativ schnell ermittelbar.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Siliziumwafer, die für die Solarzellenproduktion verwendet werden, sind im Zuge ihrer Herstellung einer Vielzahl organischer Kontaminationen ausgesetzt, die sich auf deren Oberflächen ablagern können. Bei den ausgeführten Säge- und Reinigungsprozessen werden organische Substanzen als Hilfsstoffe verwendet, deren vollständige Entfernung von den Wafern nicht gänzlich gewährleistet werden kann. Die hierbei auftretenden Verunreinigungen können nachfolgende Prozessschritte und die finale Funktionalität sowie die Wirkungsgrade der Solarzellen negativ beeinflussen.

Um die Reinheit der Wafer zu charakterisieren wurde im Zuge dieser Arbeit die Eignung der TOC-Analyse, die aus der Abwasseranalytik bekannt ist, verifiziert und mögliche Optimierungsfaktoren dieser erprobt. Um die Gehalte an organischen Kontaminationen auf den Waferoberflächen bestimmen zu können, ist es notwendig, dass diese von den Wafern abgelöst werden und als Analyse-Lösung zur Verfügung stehen. Dazu wurde die sogenannte Sandwich-Methode ausgeführt, die mittels einer flusssäurehaltigen Ätzlösung die organischen Verunreinigungen von den Oberflächen extrahiert und in einer wässrigen Lösung die Messung des TOC-Gehaltes ermöglicht.

Es wurden zunächst die Nachweis- und Bestimmungsgrenze der Methode ermittelt, um auf diese Weise die Eignung der Methode zu bestätigen. Die Nachweisgrenze, die auf die gesamte Waferoberfläche bezogen worden ist, lag hierbei bei $3,65 \text{ ng/cm}^2$ und somit größtenteils deutlich unter den zu erwartenden TOC-Gehalten auf den Wafern.

Die Exaktheit der TOC-Analyse wurde durch die Bestimmung von Wiederfindungsraten verschiedener Substanzen und Substanzgemischen realisiert. Dabei musste vorerst das Vorhandensein von reproduzierbar sauberen Waferoberflächen sichergestellt werden, das durch eine Vorreinigung mit verdünnter Fluss- und Salpetersäure geschah. Die Restverschmutzungen der jeweiligen Wafer wurden ermittelt und von den Analyseergebnissen der TOC-Gehalte nach der gezielten Kontamination mit den organischen Substanzen subtrahiert. Es konnten mit nahezu allen Substanzen Wiederfindungsraten zwischen 60 % und 103 % erzielt werden. Unterschiede von den optimalen Soll-Werten sind durch Ungenauigkeiten beim Pipettieren sowie durch Restverunreinigungen in den Messgefäßen oder auf den Waferoberflächen zu erklären.

Als Vergleichsmethode wurde die Bestimmung von Kontaktwinkel und die daraus resultierenden Oberflächenenergien über die gesamte Oberfläche der Wafer genutzt.

Hierbei ergab sich, dass sich die Methode bei Wafern mit signifikant unterschiedlichen Kontaminierungsgraden zur optischen Veranschaulichung der Ergebnisse gut eignet. Bei nahezu gleichartig mit organischen Substanzen verschmutzten Wafern sind die Nuancen in den jeweiligen Unterschieden nur mittels TOC-Analyse eindeutig erkennbar.

Zusätzlich wurden industrierelevante as-cut Wafer hinsichtlich ihrer organischen Belegung von drei Personen mit differenzierter Erfahrung im Laboralltag und der Ausführung der Sandwich-Methode untersucht. Dabei ergaben sich vergleichbare Ergebnisse mit einer geringen Streuung, weshalb die aufgezeigte TOC-Analyse als allgemeingültige und schnell erlernbare Methode gewertet werden kann.

Zur Optimierung des Verfahrens der Oberflächenextraktion mittels Sandwich-Methode, bei der stets zwei Wafer als Paar untersucht werden, wurde die Verwendung einer Ätzkammer aufgezeigt, die komplett mit HF/HNO₃-Lösung gefüllt und somit die Extraktion der organischen Kontaminationen ausgeführt wird. Die Blindwerte, die sich nach dem Auffüllen der Kammer mit der Ätzlösung ergeben, entsprechen nahezu den TOC-Gehalten der Blindwerte bei direkter Zugabe der Säuren in die Messgefäße. Dementsprechend ist die Ätzkammer theoretisch als sinnvolle Alternative zur Sandwich-Methode anzusehen. Der dabei auffallende Nachteil liegt hierbei bei den großen Volumina, die zur vollständigen Füllung der Kammer von Nöten sind, wodurch für die Extraktion einer Waferoberfläche ein enormer Kostenfaktor zu Buche schlägt.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass mit der Etablierung der Sandwich-Methode mit anschließender TOC-Analyse, die organischen Belegungen auf Waferoberflächen exakt und einfach nachweisbar sind. Dabei bietet die Methode den Vorteil, dass sie zwischen sämtlichen Prozessschritten der Waferproduktion schnell und unkompliziert durch Entnehmen von zwei Wafern aus den jeweiligen Abschnitten ausführbar ist. Der Reinigungserfolg kann demzufolge nach jedem Reinigungsschritt überprüft werden, wodurch beispielsweise die Effizienz der Reinigungsanlagen verbessert werden kann. Des Weiteren können die Reinheitsgrade der Wafer, die der Solarzellenherstellung zugeführt werden, im Vorfeld an darauffolgende Produktionsabläufe kontrolliert werden und gegebenenfalls ein weiterer Ätzschritt ausgeführt werden, um die maximalen Wirkungsgrade der späteren Solarzellen zu garantieren.

Literaturverzeichnis

- /1/ <https://2minuten.gruene.de/energiewende.html#/>
Ziele der Grünen zur Energiewende, abgerufen am 27.08.2015
- /2/ Quaschnig, Volker „Regenerative Energiesysteme“, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, München, 9. Auflage: 2015
- /3/ Wirth, Harry „Aktuelle Fakten zur Photovoltaik“
<https://www.ise.fraunhofer.de/de/veroeffentlichungen/veroeffentlichungen-pdf-dateien/studien-und-konzeptpapiere/aktuelle-fakten-zur-photovoltaik-in-deutschland.pdf>, abgerufen am 27.08.2015
- /4/ Meyer, S.; Wahl, S.; Molchanov, A.; Neckermann, K.; Möller, C; Lauer, K.; Hagendorf, C.: “Influence of the feedstock purity on the solar cell efficiency”, Solar Energy Materials and Solar Cells, 2014, Bd. 130: S. 668–672
- /5/ Ehmann, T.; Fabry, L.; Pahlke, S.; Kotz, L.: „Determination of organic contaminants on wafer surfaces and in process chemicals using capillary electrophoresis“, in: „Analytical and diagnostic techniques for semiconductor materials, devices and processes“: joint proceedings of the symposia on ALTECH99, Band 3895, 1999
- /6/ Zakel, J.; „Tiefenprofiluntersuchungen an ionenleitenden Gläsern mittels Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS)“, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, Marburg, 2014
- /7/ Mertens, K.: „Photovoltaik – Lehrbuch zu Grundlagen, Technologie und Praxis“, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, München, 2. Auflage: 2013
- /8/ <http://www.csp.fraunhofer.de/leistungsangebot/siliziumwafer/wafering/>
Geräteausstattung der Waferlinie am Fraunhofer CSP, abgerufen am 11.09.2015
- /9/ Assmuth, A.: „Photonenaktivierte Reinigungs- & Oxidationsprozesse für die Nanoelektronik“, Cuvillier Verlag, Göttingen, 1.Auflage: 2007
- /10/ DIN EN 1484 - 1997: „Wasseranalytik – Anleitungen zur Bestimmung des gesamt organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC)“
- /11/ Endo, M.; Yoshia, H.; Maeda, Y.; Miyamoto, N.; Niwano, M.: „Infrared monitoring system for the detection of organic contamination on a 300 mm Si Wafer“, in: „Applied physic letters“, Band 75 (4), 1999

- /12/ Stegemann, B.: „Untersuchung von texturierten Silizium-Wafern für Hocheffizienz solarzellen (μ -TEX)“, 2013
- /13/ Sonner, C.; Oltersdorf, A.; Zimmer, M.; Moldovan, A.; Rentsch, J.: „Investigation of the cleaning effects regarding organic contaminants on the alkaline texturisation“, in: „27th European photovoltaic solar energy conference and exhibition: EU PVSEC“, 2012, Seite 1929-1932
- /14/ Kim, K.-S.; Kim, J.-Y.; Kang, H.-B.; Lee, B.-Y.; Park, S.-M.: „Effects of organic contaminants during metal oxide semiconductor processes“, in: „Journal of the electrochemical society“, Band 155 (6), 2008, Seite H426-H431
- /15/ Codegoni, D.; Polignano, M. L.; Castellano, L.; Borionetti, G.; Bonoli, F.; Nutsch, A.; Leibold, A.; Otto, M.: „The impact of organic contamination on the oxide-silicon interface“, 2011
- /16/ Würfel, P.: „Physik der Solarzellen“, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, 2. Auflage: 2000
- /17/ Kölle, W.: „Wasseranalysen – richtig beurteilt“, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2. Auflage: 2003
- /18/ Potter, B. B.: „Determination of total organic carbon and specific UV absorbance at 254 nm in source water and drinking water“, U.S. Environmental Protection Agency (EPA), Cincinnati, Ohio, 2009
- /19/ Analytik Jena AG: „Betriebsanleitung: multi N/C UV HS TOC Analysator“, 2010
- /20/ Otto, M.: „Analytische Chemie“, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 4. Auflage: 2011
- /21/ Ebel, S.; Kamm, K.: „Statistische Definition der Bestimmungsgrenze“, in: „Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie“, Band 316, 1983, Seite 382-385
- /22/ <https://www.b-tu.de/fg-physikalische-chemie/forschung/forschungsthemen/nasschemisches-aetzen-von-silizium>
„Nasschemisches Ätzen von Silizium“, Forschungsthema der btu (Brandenburgische Technische Universität), Fachgebiet Physikalische Chemie, abgerufen am 15.10.2015
- /23/ Buchholz, F.; Wefringhaus, E.; Eisert, S.; Egenolf, H.; Groß, A.: „Measurement and impact of surface transition metal contamination of textures multicrystalline silicon wafers“, in: „26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition“, 2011, Seite 1187-1190

/24/ Meyer, S.; Timmel, S.; Hagendorf, C.: „Rapid determination of organic contaminations on wafer surfaces“, in: „Solid state phenomena“, Band 219, Seite 317-319

/25/ <http://intelligent-fluids.de/Innovation.11.0.html?&L>
Intelligent Fluids der Firma bubbles and beyond, abgerufen am 30.10.2015

Abbildungsverzeichnis

01	Herstellung von Polysilizium /7, Seite 114/	5
02	Herstellung von monokristallinem Silizium (Czochralski-Verfahren) /7, Seite 115/	6
03	Herstellung von monokristallinem Silizium (Float-Zone-Verfahren) /7, Seite 115/	7
04	Herstellung von multikristallinem Silizium /7, Seite 116/	8
05	Schematische Darstellung des Sägeprozesses mit Wafern als Ergebnis /7, Seite 117/	8
06	TOC-Analysator multi N/C UV HS der Firma Analytik Jena)	13
07	Kalibriergeraden	18
08	Form der verwendeten monokristallinen Siliziumwafer	25
09	Extraktion der Waferoberfläche mittels Sandwich-Methode	27
10	verwendete Kolbenhubpipette für die Extraktion der Wafer	27
11	TOC-Glas	31
12	TOC-Gehalte in den Blindwerten bezogen auf die Fläche eines Sandwich-Paares	32
13	TOC-Gehalte auf Waferpaaren direkt aus der Produktionslinie	33
14	Vorreinigung der Wafer im Ätzbecken unter Verwendung eines Wafercarriers	35
15	TOC-Gehalte nach der Vorreinigung	36
16	TOC-Gehalte nach dreifacher Extraktion der Waferoberflächen	37
17	Waferoberfläche nach der gezielten Kontamination mit einer organischen Substanz	41
18	TOC-Gehalte bei Kontamination mit Kaliumhydrogenphthalat	42
19	TOC-Gehalte bei Kontamination mit PEG 200	43
20	TOC-Gehalte bei Kontamination mit einer Kombination aus Kaliumhydrogenphthalat und PEG 200	44
21	TOC-Gehalte bei Kontamination mit PV 120	45
22	TOC-Gehalte bei Kontamination mit Puratron-62	45

23	TOC-Gehalte bei Kontamination mit Grindex Entschäumer	46
24	TOC-Gehalte bei Kontamination mit DWS 240	46
25	Mittelwerte der TOC-Gehalte bei Variation der Ätzdauer (5; 10 min)	48
26	Mittelwerte der TOC-Gehalte bei Variation der Ätzdauer (10; 15; 20 min)	49
27	TOC-Gehalte bei Kontamination mit PEG 200 bei Variation der Ätzdauer	50
28	Ätzkammer, die zur Modifizierung der Oberflächenextraktion der Waferoberflächen verwendet wurde	51
29	Blindwerte aus HF/HNO ₃ -Lösung, direkt aus Vorratsflasche oder 30 min in Ätzkammer, und Reinstwasser	52
30	Kontaktwinkelmessgerät OAC 35 der Firma DataPhysics	54
31	Reinstwassertropfen, der zur Bestimmung des Kontaktwinkels auf die Waferoberfläche gegeben wurde	54
32	Vergleichsdarstellung der TOC-Gehalte u. der Kontaktwinkel-Farbplots	55
33	mit Phasenfluiden vorbehandelte Waferoberflächen nach zehninütiger Einwirkung der HF/HNO ₃ -Ätzlösung	57
34	hydrophobes Verhalten nach zehninütiger Einwirkung der HF/HNO ₃ -Lösung auf as-cut Waferoberflächen	58
35	TOC-Gehalte der industrierelevanten as-cut Wafer nach TOC-Bestimmung von drei verschiedenen Personen	59
36	mittels Kontaktwinkel-Mapping bestimmte Oberflächenenergien der vier as-cut Waferchargen	60

Tabellenverzeichnis

01	Werte der Beispielrechnung für die Auswertung der TOC-Analyse	28
02	Parameter der durchgeführten Vorreinigungs-Versuche	34
03	verwendete Substanzen für die Bestimmung von Wiederfindungsraten	39
04	Ergebnisse der Bestimmung der Wiederfindungsraten der Substanzen PV 120, Puratron-62, Grindex und DWS 240	46

Anlagenverzeichnis

01	Farbplots der Kontaktwinkel-Bestimmung (Abschnitt 5)	A
----	--	---

Danksagung

Für die Ermöglichung der Durchführung der Masterarbeit beim Fraunhofer Center für Silizium-Photovoltaik in Halle (Saale) danke ich Dr. Sylke Meyer, welche sich bereit erklärt hat, die firmeninterne Betreuung zu übernehmen und mir stets mit Rat und Tat, Motivation und erfrischenden Ideen zur Seite stand.

Prof. Dr. Valentin Cepas danke ich für die Betreuung des Themas seitens der Hochschule Merseburg und für das kritische Hinterfragen von fachspezifischen Anliegen und das Anbringen von Ideenanstößen, die in der konkreten Bearbeitung von großem Nutzen waren.

Für die Einarbeitung in die Aufgabenstellung, die hervorragende Unterstützung im Laboralltag sowie die vielen sehr hilfreichen praktischen Tipps bedanke ich mich bei Stefanie Wahl.

Pauline Baumgarten gilt mein Dank vor allem für die Motivation, die sie mir gegeben hat, obwohl sie dafür aktiv kaum etwas tun musste und für das aufgebrachte Verständnis in der doch sehr stressigen Endphase.

Ein großer Dank geht an meine liebsten Freundinnen Carolin Wündsich, Lisa Marie Wendt, Madelaine Fenzl, Monique Gautzsch, Monique Meinhardt, Ria-Therese Pein und Sophie Spielau, welche mir jedes Wochenende von dem Stress, der mir vor allem das Schreiben dieser Arbeit bereitet hat, Erholung geboten haben und mich oftmals einfach auf komplett andere Gedanken gebracht oder mich aufgefangen haben, wenn ich doch mal etwas verzweifelt war.

Außerdem bedanke ich mich bei Yasmina Maria Menzel für das erste Korrekturlesen, die vielen Tipps zur besseren Arbeitsweise und das Mitgeben von Essen, wenn ich es mal wieder nicht geschafft habe, einzukaufen.

Der größte Dank geht an meine Eltern, Kerstin und Udo Hernsdorf, welche mir die Durchführung des Bachelor- und Masterstudiums finanziell und auch als seelische Stützen, wenn doch mal etwas schief lief, ermöglicht haben.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

Bestimmung organischer Kontaminationen auf Waferoberflächen

selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe.

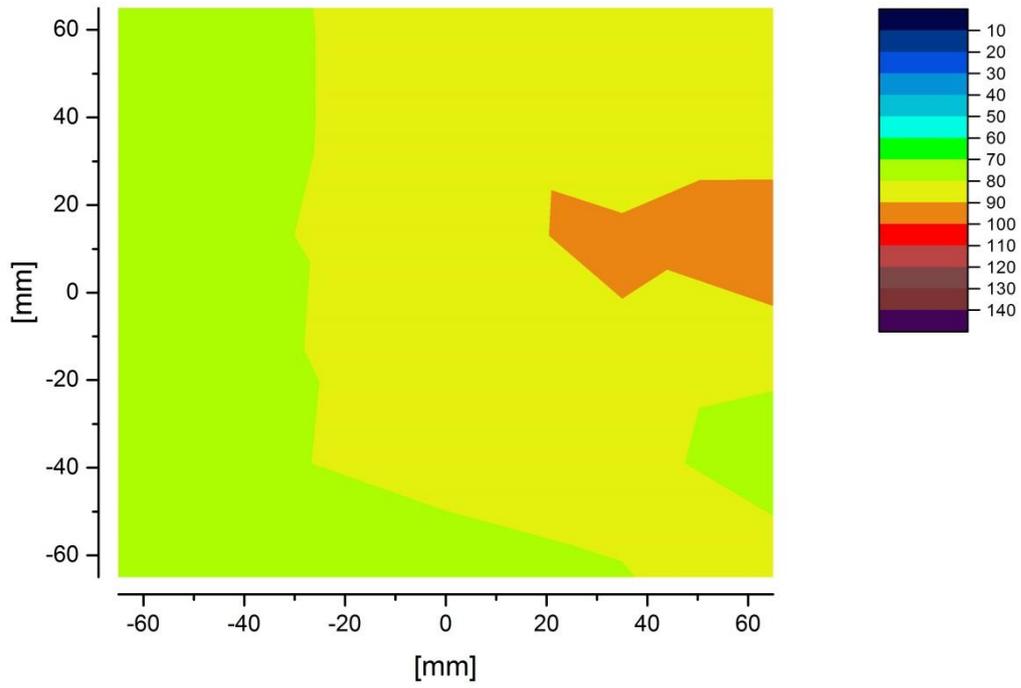
Merseburg, 03.11.2015

Anne Hernsdorf

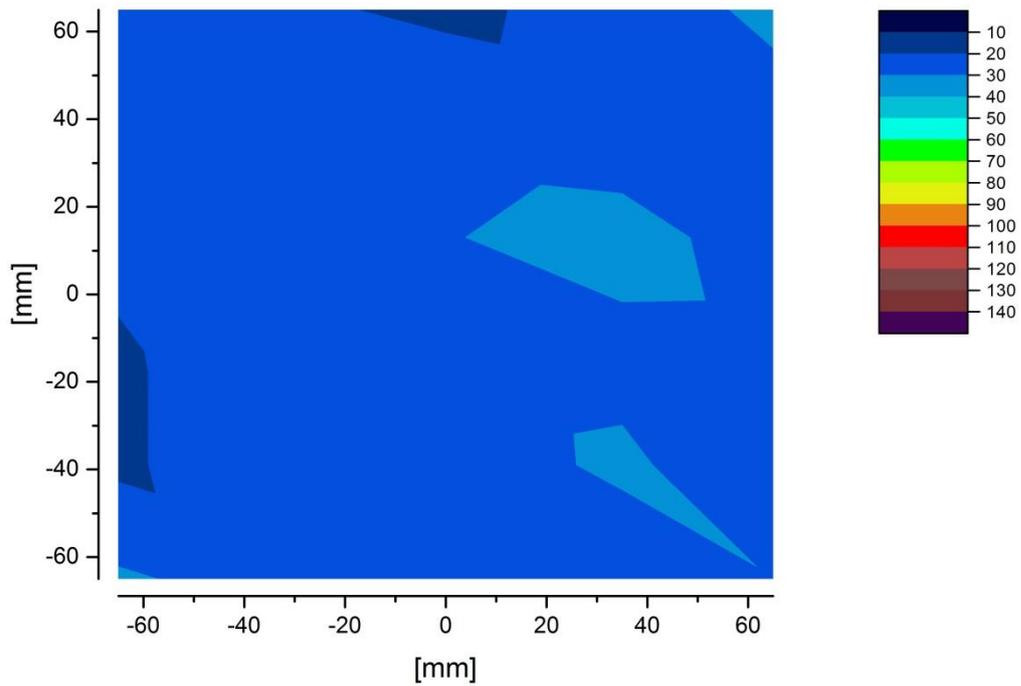
Anlagen

Anlage 01 – Farbplots der Kontaktwinkel-Bestimmung (Abschnitt 5)

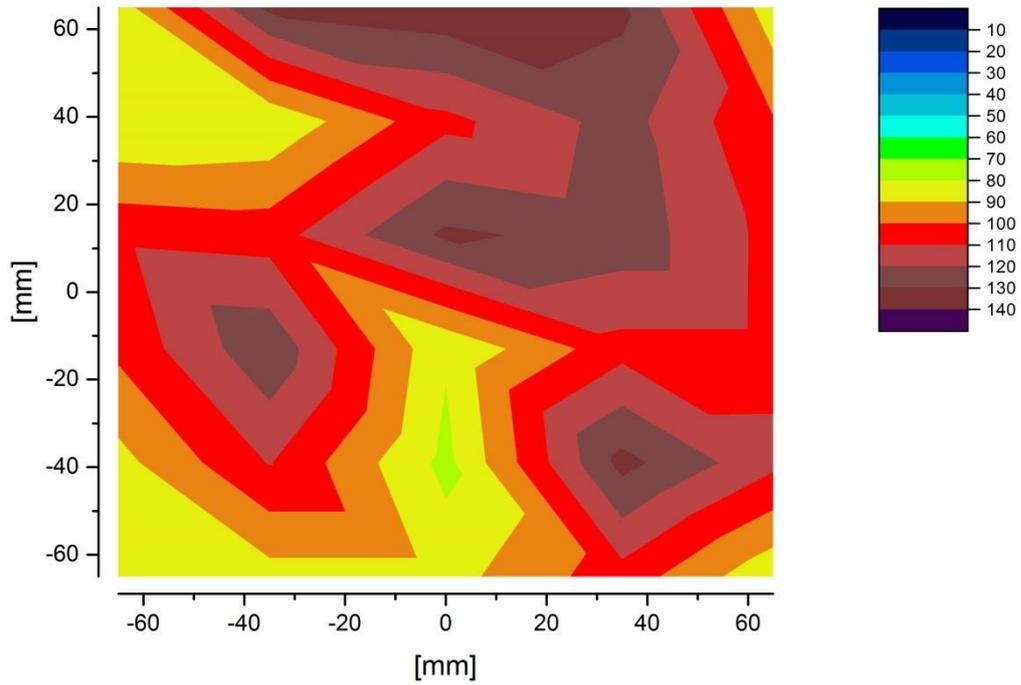
Wafer vorgereinigt



Wafer kontaminiert



Wafer 2. Mal Abätzen



Wafer 3. Mal Abätzen

