

**KOMPLEXBILDNER FÜR ALKALISCHE
REINIGUNGSLÖSUNGEN VON
HALBLEITERSILICIUMOBERFLÄCHEN:
ASPEKTE IHRER WIRKSAMKEIT UND
IHRER CHEMISCHEN STABILITÄT**

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich Chemische und Pharmazeutische Wissenschaften
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
in Frankfurt am Main

von
Oliver Doll
aus Offenbach

Frankfurt 2005
(D F 1)

Vom Fachbereich Chemische und Pharmazeutische Wissenschaften der Johann Wolfgang Goethe-Universität als Dissertation angenommen.

Dekan:	Prof. Dr. H. Schwalbe
1. Gutachter:	Prof. Dr. B. O. Kolbesen
2. Gutachter:	Prof. Dr. R. Schmidt
Datum der Disputation:	11. Oktober 2005

DANKSAGUNG

Die vorliegende Arbeit wurde von August 1999 bis März 2004 unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. B. O. Kolbesen am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität angefertigt.

An erster Stelle richtet sich mein Dank an Herrn Prof. Dr. Kolbesen für die interessante Aufgabenstellung, die Bereitstellung des Arbeitsplatzes, die Einführung in die faszinierende Welt der Halbleitertechnik und die Betreuung während der Promotionszeit. Ganz besonderen Dank möchte ich ihm für seine verständnisvolle Unterstützung, bei dem oftmals schwierigen Bemühen „Familie und Beruf unter einen Hut zu bringen“, aussprechen.

Mein weiterer Dank gilt:

- Herrn Prof. Dr. J. Engels und Herrn Dr. S. Amberg für die Bereitstellung und den unkomplizierten Zugang zu dem UV/Vis-Spektralphotometer
- den Firmen Ashland Chemical Company und Food & Machinery Corporation für die interessante Tätigkeit im Rahmen einer Industriekooperation
- erneut der Firma Ashland Chemical Company für die bereitwillige Versorgung mit Lösemitteln
- der Firma Merck KG, und hier insbesondere Herrn Dr. Marc Börner, für die kostenlose Belieferung mit Lösemitteln.

Den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Arbeitsgruppe um Prof. Dr. Kolbesen gilt mein Dank für das angenehme Arbeitsklima. Besonderen Dank möchte ich Frau Y. Filbrandt-Rozario für die Unterstützung bei der Synthese der Komplexbildner und ihrer nimmermüden Korrektur und Hilfe beim Verfassen mehrerer Publikationen aussprechen. Herrn Dr. S. Metzger danke ich für seine Diskussionsbereitschaft, den gemeinsamen Besuch mehrerer Konferenzen und Workshops sowie die ein oder andere lustig verlebte Stunde. Mein Dank richtet sich ebenfalls an Frau Hellen Stelter, Frau Dr. Sabine Hohmann, Frau Claudia Rittmeyer und Frau Dr. Martina Mertens für die Durchführungen der SC1-Reinigungsversuche und die Metallgehaltsanalysen der untersuchten Komplexbildner.

Weiterhin möchte ich mich bei dem NMR-Serviceteam unter der Leitung von Herrn Dr. Gottfried Zimmermann sowie bei dem Serviceteam der Massenspektrometrie, Frau Ilona Prieß und Frau Hannelore Brill, für die stete Beratung, Hilfestellung und nicht zuletzt für die ausgezeichneten Servicemessungen bedanken.

Danksagung

Ich danke Allen nicht namentlich genannten, die zum Gelingen der Arbeit beitrugen.

Und wenn auch zuletzt genannt, so doch nicht in diesem Sinne, danke ich meinem Vater für die Unterstützung während der gesamten Studienzeit, sowie meiner Familie für den häufigen Verzicht in meiner Angelegenheit.

INHALTSVERZEICHNIS

1.	EINLEITUNG.....	1
1.1	ZIEL DER ARBEIT.....	1
1.2	RAHMENBEDINGUNGEN	2
1.2.1	ANFORDERUNGEN AN DIE KOMPLEXBILDNER.....	2
1.2.2	ANFORDERUNGEN AN DAS ANALYSEVERFAHREN	3
2.	THEORETISCHER TEIL	4
2.1	KURZE EINFÜHRUNG ZUR REINIGUNG VON SILICIUMWAFERN	4
2.2	DIE SC1-REINIGUNG.....	7
2.2.1	MECHANISMUS DER REINIGUNG.....	8
2.2.2	NACHTEILE BEI DER SC1-REINIGUNG	9
2.2.3	VORTEILE DER MODIFIZIERTEN EINSTUFIGEN RCA-REINIGUNG.....	13
2.3	UNTERSUCHTE KOMPLEXBILDNER	14
2.3.1	GENERELLE BETRACHTUNGEN ZUR KOMPLEXBILDUNG	14
2.3.2	PATENTSITUATION	15
2.3.3	KOMMERZIELL ERHÄLTICHE VERBINDUNGEN.....	16
2.3.4	SYNTHETISIERTE KOMPLEXBILDNER.....	17
2.4	ANALYTISCHE METHODEN	20
2.4.1	DAS VPD-VERFAHREN	22
3.	EXPERIMENTELLER TEIL	24
3.1	SYNTHESE DER KOMPLEXBILDNER.....	24
3.2	INTRINSISCHE METALLKONTAMINATION DER KOMPLEXBILDNER.....	25
3.3	SC1-REINIGUNGSSERIEN MIT METALLKONTAMINATIONEN.....	28
3.3.1	UNTERSUCHTE METALLE.....	28
3.3.2	GENERELLE VORGEHENSWEISE	29
3.3.3	REINIGUNG UND ABSICHTLICHE KONTAMINATION DES BADES MIT EISEN.....	32
3.3.3.1	REFERENZWERTE OHNE KOMPLEXBILDNERZUSATZ	32
3.3.3.2	REFERENZWERTE MIT KOMPLEXBILDNERZUSATZ	35
3.3.3.3	REINIGUNG MIT KOMPLEXBILDNERN IN GEGENWART VON EISEN.....	39
3.3.3.3.1	REIHENFOLGE DER WIRKSAMKEIT DER KOMPLEXBILDNER.....	41
3.3.3.3.2	EINFACHE STABILITÄTSBETRACHTUNG DER KOMPLEXBILDNER.....	43
3.3.3.4	ZUSAMMENFASSUNG.....	48
3.3.4	REINIGUNG UND ABSICHTLICHE KONTAMINATION DES BADES MIT ALUMINIUM	50

Inhaltsverzeichnis

3.3.4.1	REFERENZWERTE OHNE KOMPLEXBILDNERZUSATZ.....	50
3.3.4.2	REFERENZWERTE MIT KOMPLEXBILDNERZUSATZ.....	53
3.3.4.3	REINIGUNG MIT KOMPLEXBILDNERN IN GEGENWART VON ALUMINIUM..	57
3.3.4.3.1	REIHENFOLGE DER WIRKSAMKEIT DER KOMPLEXBILDNER	61
3.3.4.4	ZUSAMMENFASSUNG	62
3.4	LANGZEITSTABILISIERUNG VON WASSERSTOFFPEROXID.....	64
3.4.1	GENERELLE VORGEHENSWEISE	65
3.4.2	LAGERUNGSVERSUCH BEI RAUMTEMPERATUR	68
3.4.2.1	ZUSAMMENFASSUNG	71
3.4.3	LAGERUNGSVERSUCH BEI 50 °C	71
3.4.3.1	ZUSAMMENFASSUNG	73
3.4.4	LAGERUNGSVERSUCH BEI 70 °C	74
3.4.4.1	ZUSAMMENFASSUNG	75
3.5	KOMPLEXBILDNERLAGERUNGSVERSUCHE IN AMMONIAK	75
3.6	ZUSAMMENFASSUNG DER LAGERUNGSVERSUCHE.....	76
3.7	LEBENSDAUERBESTIMMUNG MITTELS UV/VIS-SPEKTROSKOPIE	76
3.7.1	UV/VIS-SPEKTREN DER KOMPLEXBILDNER.....	77
3.7.2	UV/VIS-SPEKTREN DER KOMPLEXBILDNER IN SC1	80
3.7.3	DIFFERENZBILDUNG	82
3.7.4	GERÄTEGENAUIGKEIT	82
3.7.5	PROBENLAGERUNG UND PROBENKONSERVIERUNG.....	84
3.7.6	GENERELLE VORGEHENSWEISE	85
3.7.6.1	KONZENTRATIONSBESTIMMUNG VON WASSERSTOFFPEROXID.....	90
3.7.7	STABILITÄTSBESTIMMUNGEN.....	91
3.7.7.1	LEBENSDAUER DER UNSTABILISIERTEN REINIGUNGSLÖSUNGEN	91
3.7.7.2	HYDROLYSE VON <i>DEHP</i>	91
3.7.7.3	DEHP IN SC1	92
3.7.7.3.1	DEHP IN 1/4/20 SC1	92
3.7.7.3.2	ARRHENIUS-DIAGRAMM FÜR DEHP IN 1/4/20 SC1	96
3.7.7.3.3	KONZENTRATIONSABHÄNGIGE STABILITÄT VON DEHP IN 1/4/20 SC1	97
3.7.7.4	DEHP IN TPM	100
3.7.7.4.1	DEHP IN 1,65/1/5 TPM	100
3.7.7.4.2	DEHP IN 1,36/1/3,92 TPM.....	103
3.7.7.5	DEHP IN NC.....	105
3.7.7.5.1	DEHP IN 1,65/1/5 NC.....	105
3.7.7.5.2	ARRHENIUS-DIAGRAMM FÜR DEHP IN 1,65/1/5 NC.....	107
3.7.7.5.3	KONZENTRATIONSABHÄNGIGE STABILITÄT VON DEHP IN 1,65/1/5 NC	108
3.7.7.5.4	DEHP IN 1,36/1/3,92 NC	111
3.7.7.6	SUBSTITUTION VON TMAH IN TPM-REINIGUNGSLÖSUNGEN	113
3.7.7.7	SONSTIGE 3-HYDROXYPYRIDIN-4(1 <i>H</i>)-ON-KOMPLEXBILDNER.....	115
3.7.7.8	STABILITÄTSBESTIMMUNG DES CHELATBILDNERS PYRINAN	117

3.7.8	ZUSAMMENFASSUNG.....	120
4.	DISKUSSION	122
4.1	SYNTHESE DER KOMPLEXBILDNER UND INTRINSISCHE METALLKONTAMINATION	122
4.2	SC1-REINIGUNGSSERIEN MIT METALLKONTAMINATIONEN.....	124
4.2.1	REFERENZEN.....	124
4.2.2	REINIGUNGEN MIT DEM ZUSATZ VON KOMPLEXBILDNERN.....	132
4.2.2.1	REINIGUNG MIT KOMPLEXBILDNERN IN GEGENWART VON EISEN.....	132
4.2.2.2	REINIGUNG MIT KOMPLEXBILDNERN IN GEGENWART VON ALUMINIUM	138
4.3	LANGZEITSTABILISIERUNG VON WASSERSTOFFPEROXID	139
4.4	KOMPLEXBILDNERLAGERUNGSVERSUCHE IN AMMONIAK	144
4.5	LEBENSDAUERBESTIMMUNG MITTELS UV/VIS-SPEKTROSKOPIE	144
5.	ZUSAMMENFASSUNG	159
6.	LITERATURVERZEICHNIS.....	162
7.	ANHANG.....	175
7.1	VERWENDETE CHEMIKALIEN	175
7.2	INSTRUMENTELLE ANALYTIK	176
7.3	VERWENDETE LABORGERÄTE.....	177
7.4	SYNTHESE DER KOMPLEXBILDNER.....	177
7.4.1	REINIGUNG DER GLASGERÄTE	178
7.4.2	SYNTHESE VON PYRINAN	178
7.4.3	SYNTHESE VON DEHP.....	179
7.4.3.1	3-BENZYLOXY-2-ETHYL-4 <i>H</i> -PYRAN-4-ON (BZEMA)	179
7.4.3.2	3-BENZYLOXY-1, 2-DIETHYLPYRIDIN-4(1 <i>H</i>)-ON (BZDEP)	180
7.4.3.3	1, 2-DIETHYL-3-HYDROXYPYRIDIN-4(1 <i>H</i>)-ON (DEHP)	180
7.4.4	SYNTHESE VON DEHP-HOMOLOGEN.....	181
7.4.4.1	3-BENZYLOXY-2-ETHYL-4 <i>H</i> -PYRAN-4-ON (BZMA).....	181
7.4.4.2	1-ALKYL- UND 1-(1'-HYDROXYALKYL)-SUBSTITUIERTE PYRIDIN- 4(1 <i>H</i>)-ONE	181
7.4.4.3	HYDROGENOLYSE DER BENZYLSCHUTZGRUPPE	183
7.4.4.4	2-ALKYL-3-BENZYLOXY1-(<i>N</i> -CARBOXYALKYL)-PYRIDIN-4(1 <i>H</i>)-ONE .	185
7.4.4.5	HYDROGENOLYSE DER BENZYLSCHUTZGRUPPE	186
7.4.4.6	3-BENZYLOXY-1-(2'-SULFONYLETHYL)-2-ETHYLPYRIDIN-4(1 <i>H</i>)-ON .	188
7.4.4.7	2-ETHYL-1-(2'-SULFONYLETHYL)-PYRIDIN-4(1 <i>H</i>)-ON (ESEHP)	188
7.5	BESTIMMUNG DER INTRINSISCHEN METALLKONTAMINATION DER UNTERSUCHTEN KOMPLEXBILDNER.....	189
7.6	VERWENDETE WAFER.....	190

Inhaltsverzeichnis

7.7	SC1-REINIGUNGSEXPERIMENTE	190
7.7.1	REINIGUNGEN MIT GEZIELTER EISENKONTAMINATION	191
7.7.1.1	NACHWEISGRENZEN DER TXRF 8010	193
7.7.2	REINIGUNGEN MIT GEZIELTER ALUMINIUMKONTAMINATION	194
7.8	LANGZEITSTABILISIERUNGSVERSUCHE VON WASSERSTOFFPEROXID ..	195
7.8.1	MASSENSPEKTROMETRIE.....	196
7.9	LEBENSDAUERBESTIMMUNG MITTELS UV/VIS-SPEKTROSKOPIE	197
7.9.1	JODOMETRISCHE TITRATION DER REINIGUNGSLÖSUNGEN.....	198
7.10	STATISTISCHE PARAMETER	198
7.10.1	DER WILCOXON-TEST	198
7.10.2	MITTELWERT DER MITTELWERTE UND STANDARDABWEICHUNG.....	199
7.10.3	STANDARDABWEICHUNG.....	200
7.10.4	RESTSTANDARDABWEICHUNGEN DER REGRESSIONSFUNKTIONEN	200
7.11	STANDARDABWEICHUNG DER HALBWERTSZEIT	202
7.12	ARRHENIUS-DIAGRAMM	204
7.13	BERECHNUNG VON KOMPLEXBILDUNGSGLEICHGEWICHTEN	204
7.14	REGRESSIONSPARAMETER	205
	LEBENS LAUF.....	216
	EIDESSTÄTTLICHE VERSICHERUNG	221

VERZEICHNIS VERWENDETER ABKÜRZUNGEN UND BEGRIFFE

3, 4-DHBS	3, 4-Dihydroxybenzoesäure
8h _q sa	8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäure
AMC	Air-Borne Molecular Contaminant
amu	atomic mass unit
APM	Ammoniak-Peroxid-Mischung
APM+	Ammoniak-Peroxid-Mischung + Komplexbildner, steht symbolisch für eine Kombination der SC1- und SC2-Reinigung
BEOL	Back End of the Line
Cholin	2'-Hydroxyethyl-trimethylammoniumhydroxid
CMP	chemisch-mechanisches Planarisieren oder Polieren
d	Dublett
Da	Dalton; 1 Da = 1 amu
DEHP	1, 2-Diethyl-3-hydroxypyridin-4(1H)-on
DMHP	1, 2-Dimethyl-3-hydroxypyridin-4(1H)-on
DMHP	1, 2-Dimehtyl-3-hydroxypyridin-4(1H)-on
DSE/DC	Droplet Surface Etching/Droplet Collection
DTPA	Diethylentriaminpentaessigsäure
ECEHP	1-(2'-Carboxyethyl)-2-ethylpyridin-4(1H)-on
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
ESEHP	2-Ethyl-1-(2'-sulfonyl-ethyl)-pyridin-4(1H)-on
ESI	Elektrospray-Ionisation
FEOL	Front End of the Line
FMC	Food & Machinery Corporation
GF-AAS	Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometrie
H ₂ O-Dip	Immersion von Siliciummaterial in hochreinem Wasser zum Abspülen Prozesschemikalien
HF-Dip	Immersion von Siliciummaterial in verdünnter Flusssäure zum Ätzen von SiO ₂
HPM	Hydrochloric Peroxide Mixture
HPMHP	1-(1'-Hydroxypropyl)-2-methylpyridin-4(1H)-on
IMEC	Interuniversity Microelectronics Centre, Leuven/Belgien
m	Multipllett
MW	Mittelwert
n. d.	nicht detektiert
NC	New Clean
nm	Nanometer, 10 ⁻⁹ m
NTA	Nitriotriessigsäure
NTMP	Nitrilotris(methylenphosphonsäure)
PE	Polyethylen

Verzeichnis verwendeter Abkürzungen und Begriffe

PFA	Perfluoralkoxy-Copolymer
PP	Polypropylen
ppbw	parts per billion, by weight; 1µg/kg
ppmw	parts per million, by weight; 1 mg/kg
pptw	parts per trillion, by weight; 1 ng/kg
q	Quartett
quin	Quintett
RCA	Radio Corporation of America
s	Singulett
SC1	Standard Clean 1, ammoniakalische Lösung von H ₂ O ₂
SC2	Standard Clean 2, salzsaure Lösung von H ₂ O ₂
SD	Standardabweichung
sex	Sextett
SPM	Sulfuric Peroxide Mixture, auch als Piranha-Dip bezeichnet
subb.	subboiled
t	Triplett
TACN-(Me)HP	1, 4, 7-Triazacyclononan-N, N', N''-tris(3-hydroxy-6-methylpyridin)
Tiron	Brenzkatechin-3, 5-disulfonsäure Dinatriumsalz
TMAH	Tetramethylammoniumhydroxid
TOC	total organic carbon; organischer Gesamtkohlenstoffgehalt
TPM	Tetramethylammoniumhydroxid-Peroxid-Mischung
TXRF	Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse
UV/Vis	Ultravioletter/visueller Bereich des Lichtes
VPD	Vapour Phase Decomposition
Wafer	runde, extrem ebene, einkristalline Scheibe aus Si

1. EINLEITUNG

Die Produktion hochintegrierter Schaltkreise, der sogenannten „Chips“, war in den vergangenen vier Jahrzehnten einer bis heute andauernden stürmischen Entwicklung unterworfen. Auch in der Zukunft werden bei deren industrieller Fertigung noch deutliche Wachstumsraten und -steigerungen zu erwarten sein. Die Herstellung integrierter Schaltkreise ist in dieser Periode zu einer der Schlüsseltechnologien hochentwickelter Industrienationen avanciert. Es lässt sich kaum ein Bereich des alltäglichen Lebens finden, der nicht mit ihnen in Berührung gekommen ist bzw. in Zukunft noch kommen wird.

Einer der Schlüssel zur erfolgreichen Herstellung der Chips ist in der zuverlässigen und reproduzierbaren Reinigung kritischer, zu strukturierender Oberflächen zu suchen. Die Reinigung der Halbleiteroberflächen ist der häufigste repetitive Schritt während der industriellen Produktion. Aus diesem Grund kommt der wirksamen Reinigung eine wichtige Stellung im gesamten Prozessablauf zu. Sie kann für das erfolgreiche Abschließen eines Fertigungsschrittes entscheidend sein.

Mit fortschreitender Zunahme der Integrationsdichte und dadurch bedingter Verkleinerung der mikroelektronischen Bauteile sind zunehmend rigidere Rahmenbedingungen einzuhalten, die dem allgemeinen Rationalisierungsdruck gegenüberstehen. Die Optimierung der zur Anwendung kommenden Reinigungsschritte und -sequenzen kann hier einen effizienten Beitrag leisten, um ökonomische und ökologisch steigende Anforderungen, bei gleichzeitiger Einhaltung der erforderlichen Prozessparameter, zu befriedigen.

1.1 Ziel der Arbeit

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Optimierung eines Reinigungsschrittes, der sogenannten SC1-Reinigung, der konventionellen nasschemischen RCA-Reinigungssequenz von Siliciumsubstraten. Sie wird im Wesentlichen mit einer Lösung bestehend aus H_2O_2 und NH_3 durchgeführt (Abschnitt 2.2). Die Arbeit war Teil einer industriellen Kooperation, deren Ziel es war, die Anwendung von Komplexbildnern bei der RCA-Reinigung zu untersuchen. Am Ende deren Anwendung sollte die Optimierung und Verknüpfung der mehrstufigen RCA-Sequenz zu einer *einstufigen modifizierten RCA-Reinigung* stehen.

In fortführenden Untersuchungen sollte die Stabilität (Lebensdauer) der als geeignet gefundenen Komplexbildner in dieser Reinigungslösung identifiziert werden. In Verbindung hierzu, sollte die Eignung der Komplexbildner, konzentrierte Lösungen von H_2O_2 stabilisieren zu können, bestimmt werden.

Ausgewählte Ergebnisse sind Teil der Untersuchungen zwischen den folgenden Partnern FMC (Food & Machinery Corporation), Ashland, dem Halbleiterforschungsinstitut IMEC (Interuniversity Microelectronics Centre) und dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main eingegangenen Kooperation.

1.2 Rahmenbedingungen

1.2.1 Anforderungen an die Komplexbildner

Es sollten Komplexbildner gefunden werden, die sich zum Einsatz in der aggressiven RCA-Reinigung eignen. Zweckmäßig war dabei von bekannten Substanzen auszugehen, welche die folgenden an sie gestellten Kriterien befriedigen sollten. Diese sind nach zwei sich unterscheidenden Gesichtspunkten, nämlich zum einen nach den erforderlichen Eigenschaften, zum anderen nach deren Verfügbarkeit, untergliedert. Die Komplexbildner sollten:

- stabile und lösliche Komplexe mit den Metallen Fe, Al, Cu, Ni und Zn bilden.
- die Siliciumoberfläche vor den genannten Kontaminanten schützen können.
- eine in einem Temperaturintervall von Raumtemperatur bis 80 °C ausreichende Stabilität besitzen.
- die SC1-Lösung vor dem (selbst)katalysierten Zerfall möglichst lange stabilisieren können.
- auf dem Wafer bereits vorhandene Kontaminationen der genannten Metalle mobilisieren können.
- selbst nicht zur organischen Oberflächenkontamination der zu reinigenden Substrate beitragen und vollständig von der Oberfläche spülbar sein.
- nicht durch die Einkopplung von Megaschall in die Reinigungslösung in ihrer Stabilität beeinträchtigt werden.
- durch ihre Anwendung nicht substanzuell zur Aufstockung des Reinigungsbades mit ionischen Spurenstoffen beitragen.
- möglichst nicht bereits für den beabsichtigten Einsatzzweck patentiert sein.
- nicht zur Steigerung der Gefährlichkeit der SC1-Lösung, infolge eigener toxikologischer Bedenklichkeit, beitragen.
- kompatibel zur herkömmlichen Abfallentsorgung sein.

Was die allgemeine Verfügbarkeit der potentiell interessanten Verbindungen betraf, sollten die folgenden Kriterien maßgeblich sein:

- Kommerziell bereits verfügbaren Komplexbildnern sollte der Vorzug erteilt werden.
- Im Fall von zu synthetisierenden Verbindungen sollten möglichst wenige, konventionelle Syntheseschritte zum gewünschten Produkt führen.
- Vorzugsweise sollten solche verwendet werden, die mittels einer „Einstufen-Synthese“ zugänglich sind.
- Die benötigten Edukte sollten in großer Menge und hoher Reinheit verfügbar sein.
- Die Reaktionsprodukte sollten leicht voneinander zu trennen und zu reinigen sein.

1.2.2 Anforderungen an das Analyseverfahren

Das Analyseverfahren, welches zur Bestimmung der Lebensdauer der Komplexbildner in den Reinigungslösungen angewendet werden sollte, sollte im Idealfall die im Vorfeld gestellten Forderungen erfüllen können:

- Das Verfahren sollte die untersuchte Verbindung *direkt* nachweisen können.
- Das Verfahren sollte nicht destruktiv sein, was sich sowohl auf den Analyten als auch auf die Matrix bezieht.
- Die Matrix sollte keine oder nur eine geringe Störung auf die Analyse ausüben.
- Die Analyten sollten mit geringem präparativem Aufwand direkt verwendet werden können.
- Das Verfahren sollte kontinuierlich arbeiten können.

2. THEORETISCHER TEIL

2.1 Kurze Einführung zur Reinigung von Siliciumwafern

Integrierte Schaltkreise werden auf flachen, runden, einkristallinen Siliciumsubstraten (den sogenannten „Wafern“) realisiert, die in höchster Reinheit aus dem Ausgangsmaterial Quarzsand in mehreren hundert Zwischenschritten hergestellt werden ^{[1], [2]}. Die Wafer übernehmen hierbei jedoch nicht nur die Funktion eines Trägermaterials, vielmehr sind die oberflächennahen Schichten Teil der dort ablaufenden elektrischen Prozesse. Aus diesem Grund ist die Einhaltung höchster Reinheitsanforderungen bei deren Herstellung als auch bei der späteren Realisierung der integrierten Schaltungen auf deren Oberflächen eine sehr wichtige Voraussetzung. Einen Überblick über gängige Kontaminanten bei der Herstellung von integrierten Schaltkreisen vermittelt die Abbildung 2-1.

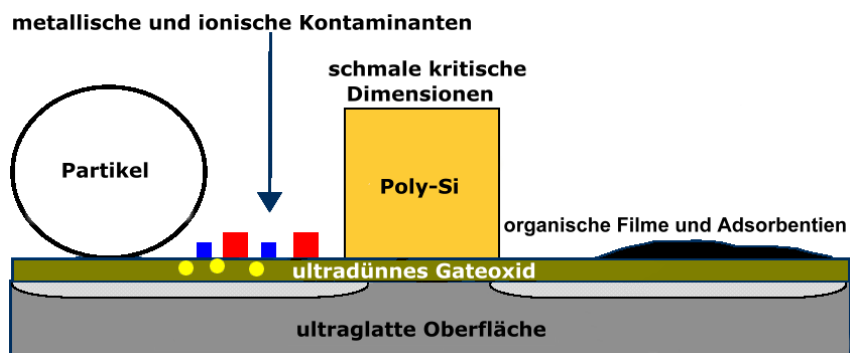


Abbildung 2-1: Typische Kontaminanten auf einer bereits strukturierten Siliciumoberfläche.

Derzeit werden die Schaltkreise der höchstintegriertesten DRAM-Speicher (Dynamic Random Access Memory) im sogenannten Technologieknoten von 90 nm gefertigt. Die Angabe bezieht sich dabei auf die minimale Strukturweite. Sie entspricht der halben Distanz von zwei aufeinander folgenden, parallelen Bitlines ^[3]. Ein typischer Logikchip, der in diesem Technologieknoten gefertigt wird, besteht aus acht Metallisierungsebenen (Leiterbahnen) aus Cu, die mit Hilfe der Damaszenerntechnologie realisiert werden, um die darunter liegenden Transistoren anzusteuern ^[4]. Insgesamt wird solch ein Produkt in 556 Prozessschritten hergestellt ^[5]. Prinzipiell kann es bei jedem dieser Fertigungsabläufe zu Kontaminationen kommen, die zum sofortigen oder späteren Ausfall einzelner Strukturen oder des gesamten Schaltkreises führen. Reinigungen, welche die im Zuge der Strukturierungen eingebrachten Kontaminationen wirkungsvoll entfernen, stellen somit wichtige Schritte und Bindeglieder bei der Realisierung des Schaltkreises bzw. der erfolgreichen

Verknüpfung zweier Prozessabläufe dar. Sie machen, bezogen auf das obige Beispiel, 17 % aller zur Anwendung gekommenen Prozessschritte aus.

Die Prozessabläufe bei der Strukturierung der Siliciumoberfläche zum fertigen Chip lassen sich in zwei große Gruppen aufteilen. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von FEOL und BEOL ^[6].

- FEOL oder Front End Of the Line:
umfasst die Prozessschritte, mit denen die Transistoren auf den Siliciumsubstraten realisiert werden.
- BEOL oder Back End Of the Line:
umfasst die Prozessschritte, welche die Leiterbahnen oberhalb der Ebene der Transistoren realisieren.

Die Einteilung reflektiert die Sensibilität der jeweiligen Strukturierungsschritte gegenüber Kontaminanten, was aus den obigen Erläuterungen offensichtlich wird. Die Prozessschritte, bei deren Umsetzung die aktiven Bauelemente der integrierten Schaltung, also die Transistoren und die Kondensatoren, erzeugt werden, können Kontaminanten schwerer erdulden als die restlichen Prozessschritte. Dem entsprechend werden auch die Reinigungsschritte dieser Einteilung unterzogen. Weiterführend können sie in Trockenätzprozesse (z. B. Plasma-Strippen belichteter Photolacke) und nasschemische Reinigungen unterteilt werden.

Im Folgenden sind nur die FEOL-Reinigungsschritte, die etwa 30 % der gesamten FEOL-Prozessierungen ausmachen, und von denen wiederum die Hälfte nasschemische Reinigungen sind, von Interesse ^[5].

Die folgende Abbildung 2-2 zeigt einen schematischen Ausschnitt eines FEOL-Prozessflusses.

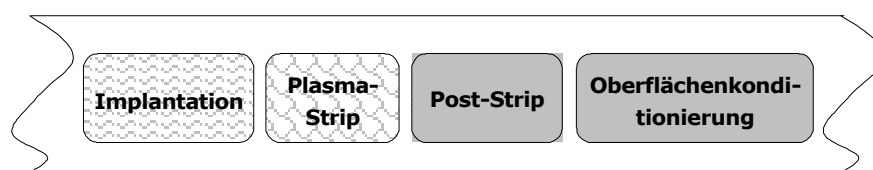


Abbildung 2-2: Schematischer FEOL-Prozessfluss.

Die nasschemische Reinigung umfasst die beiden Schritte „Post-Strip“ und „Kritische nasschemische Reinigung/Oberflächenflächenkonditionierung“. Beide Schritte werden mit „klassischer“ Chemie – der sogenannten RCA-Reinigung, benannt nach der nicht mehr existierenden Firma Radio Corporation of America, aus der die Erfindung hervorging – durchgeführt. Die RCA-Reinigung dominiert, mit mancherlei Modifikationen der ursprünglichen Rezeptur, seit 1965, 1970 veröffentlicht, die nasschemische Behandlung von Siliciumoberflächen ^{[7], [8]}.

Theoretischer Teil

Genau genommen handelt es sich hierbei um eine Sequenz einzelner Reinigungsschritte, die zusammengenommen die RCA-Reinigung ausmachen. Sie zerfällt in die folgenden Blöcke (Abbildung 2-3):

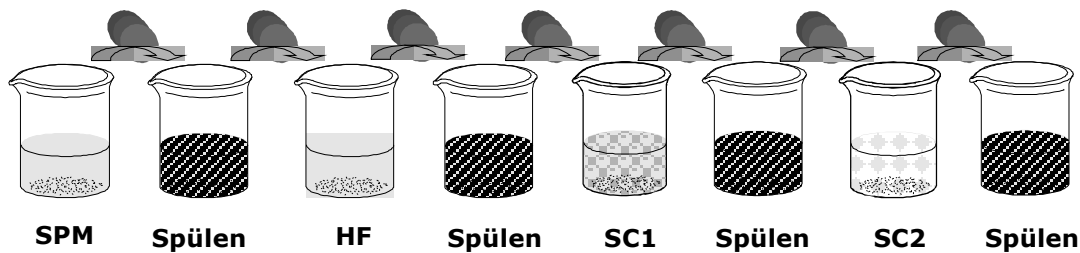


Abbildung 2-3: Schematische und vereinfachte Darstellung der RCA-Reinigungssequenz.

Die einzelnen Reinigungsschritte sollen die in der Tabelle 2-1 zusammengefassten Funktionen übernehmen.

Bezeichnung	Chemikalien	Beseitigt	Nachteile
SPM	H_2SO_4/H_2O_2	Reste vom Photolack	Partikel & Sulfate
HF-Dip	HF/H_2O	SiO_2 -Deckschicht & Metalle darin	Partikel & Edelmetallzementation
SC1	$NH_3/H_2O_2/H_2O$	Organik & Partikel	Oberflächenaufrauung & Metalldeposition
SC2	$HCl/H_2O_2/H_2O$	Metallionen	Partikel

Tabelle 2-1: Effekte und Nachteile der einzelnen Reinigungsschritte der konventionellen RCA-Sequenz.

Der SPM-Schritt, das Akronym steht für Sulfuric Peroxide Mixture, auch bekannt als Caro'sche Säure oder etwas martialischer klingend als „Piranha-Dip“ bezeichnet, beseitigt die Reste des bei der Strukturierung benötigten Photolackes, der mit Hilfe eines Plasmaveraschungsverfahrens (sogenanntes Plasma-Strippen) bereits größtenteils entfernt wurde. Es handelt sich hierbei um den sogenannten „Post-Strip“ in der Abbildung 2-2. Nach der oxidativen Behandlung liegt die Waferoberfläche mit einer SiO_2 -Deckschicht vor, die jedoch nach der Prozessierung und trotz ausgiebiger Spülung zur ausgeprägten Bildung von hauptsächlich in Form von $(NH_4)_2SO_4$ -Kristallen hervorgerufenem „Haze“ neigt ^{[9], [10], [11]}. Die SiO_2 -Deckschicht wird anschließend mit verdünnter HF („HF-Dip“) abgeätzt, wobei das große Risiko besteht, dass in der Lösung enthaltene Halb- und Edelmetalle, deren Konzentration typischerweise im unteren ppbw-Bereich liegt, auf der mit Wasserstoff terminierten und nun stark reduzierend wirkenden Waferoberfläche zementiert werden können. Dabei wird die Oberfläche des Wafers infolge der stattfindenden Redoxprozesse korrodiert – man spricht hier kurz von MIP, metal induced pitting ^{[12], [13]}. Auf diese Weise scheidet sich

leicht Cu auf der Oberfläche ab. Infolge seines sehr großen Diffusionskoeffizienten in Silicium, kann es bereits bei Raumtemperatur ausgehend von der Oberfläche eines Siliciumwafers durch dessen Querschnitt sehr schnell hindurchdiffundieren ^[1]. Ein weiterer Nachteil des HF-Dips ist die hohe Partikelattraktivität der nun hydrophoben, silanterminierten und in der Lösung mit einem positiven ζ -Potential vorliegenden Oberfläche. Darüber hinaus können organische Adsorbate hervorragend mit der hydrophoben Oberfläche in Wechselwirkung treten. Aus diesem Grund muss die Waferoberfläche für die weitergehende Strukturierung mit Hilfe der SC1-Reinigung von diesen Kontaminanten befreit werden.

2.2 Die SC1-Reinigung

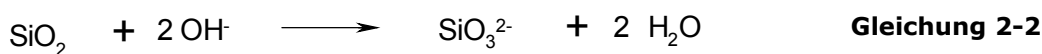
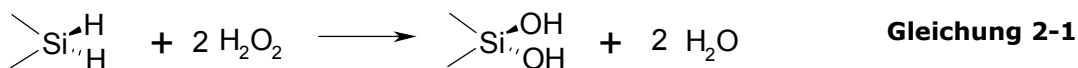
Die Abkürzung SC1 steht für Standard Clean 1 und bezeichnet die ammoniakalische, H₂O₂ enthaltende Reinigungslösung, mit deren Hilfe die Oberflächen von Siliciumwafern gereinigt werden. Sie wird auch als APM bezeichnet. APM bezeichnet die in der Mischung befindlichen Inhaltsstoffe, eben eine Ammoniak-Wasserstoffperoxid-Mischung. Traditionell gelangte diese Mischung in den folgenden Volumenanteilen zum Einsatz: 1 Teil NH₃, 1 Teil H₂O₂ und 5 Teile H₂O, weshalb man häufig auch kurz von einer 1/1/5 SC1 spricht. Die typische Temperatur des Reinigungsbadet betrug dabei 80 °C. Im Zuge der vor allen Dingen in den letzten Jahren realisierten starken Erhöhung der Integrationsdichte mikroelektronischer Bauteile auf der Siliciumoberfläche, wurde die Originalrezeptur Modifikationen unterzogen, um deren Reinigungswirkung an die nun geforderten Spezifikationen anzupassen. Gegenwärtig wird die SC1-Reinigung mit der Rezeptur 1/4/20 bei 50 °C durchgeführt, wobei ein starker Trend zu noch niedrigeren Temperaturen, z. B. 35 °C und darunter, sowie verdünnteren Reinigungslösungen, beispielsweise 1/1/48 und 1/1/80, besteht ^{[15], [16]}.

Die Hauptaufgabe der SC1-Reinigung bestand ursprünglich in der oxidativen und hydrolytischen Zerstörung von auf der Waferoberfläche adsorbierter Organika. Dabei handelt es sich u. a. um die sogenannten AMCs (Airborne Molecular Contaminants, welche hauptsächlich von Waferkassetten (Phthalate in Form von Weichmachern), Dichtungen (Silicone) und Menschen („Operator“) abgesondert werden ^[17]. Diese können hervorragend mit der amorphen, hochadsorptiven SiO₂-Oberfläche in Wechselwirkung treten. Mit fortschreitender Integrationsdichte der mikroelektronischen Bauelemente wurden jedoch partikuläre Verunreinigungen zu einem zunehmend dringenderen Problem und die effektive Größe als auch Anzahl auf der Oberfläche noch tolerierbarer Partikel sank dramatisch. Somit besteht heute die Hauptfunktion der SC1 in der Entfernung von Partikeln (den sogenannten „Killerpartikeln“) von der Waferoberfläche. Damit dieses Ziel effizient erreicht

werden kann, wird heutzutage standardmäßig Megaschall in die Lösung eingekoppelt, der zur Reinigungswirkung um ein Vielfaches beiträgt ^{[18], [19]}.

2.2.1 Mechanismus der Reinigung

Dadurch, dass in der SC1-Lösung H₂O₂ vorhanden ist, handelt es sich um eine oxidative Behandlung der Waferoberfläche. Die vom HF-Dip mit Wasserstoff terminierte Oberfläche wird in der SC1 zu SiO₂ oxidiert, welches, wenn es sich unmittelbar an der Grenzschicht zur Flüssigkeit befindet, in Form von Silanolen, die ihrerseits aufgrund des alkalischen pH-Wertes deprotoniert sein können, vorliegt (Gleichung 2-1). Die SiO₂-Deckschicht kann nun durch die Wirkung der sich in der Lösung ebenfalls befindenden Base NH₃, angeätzt werden. Das saure Oxid SiO₂ geht dabei in Form von Silicat in Lösung, wodurch das unterhalb des Oxides befindliche Silicium freigelegt wird (Gleichung 2-2). Dieses wird jedoch durch das H₂O₂ wieder schnell oxidiert, sodass sich in der Lösung ein Gleichgewicht zwischen Oxidation und Auflösung der Oxidschicht einstellt. Dabei ist die Ätzung oder die Auflösung der Oberfläche der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.



Die typische Ätzrate liegt hierbei bei 80 Å (10 min in 1/1/5 SC1) ^[20]. Die Ätzung der SiO₂-Deckschicht sorgt dafür, dass Partikel, welche auf der Oberfläche vorhanden sind, abgetragen werden. Die amorphe SiO₂-Schicht wird isotrop geätzt, wobei der auf dieser Schicht aufliegende Partikel als eine Art Maske fungiert. Er deckt seine Auflage-(Kontakt)fläche gegenüber dem Zutritt des Ätzmittels ab. Aus diesem Grund kann hier die Oberfläche nicht angegriffen werden. Die Ablösung des Partikels wird erst ermöglicht, indem das Ätzmittel die Kontaktfläche lateral angreifen kann und diese infolge des Ätzabtrages reduziert.

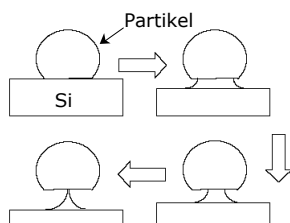


Abbildung 2-4: Schematische Darstellung des „Underetching“ eines Partikels ^[21].

Durch die Reduktion der Kontaktfläche vermindert sich die attraktive Van der Waals-Wechselwirkung. Die Deprotonierung der Oberfläche und das daraus resultierende negative ζ-Potential der Oberfläche ergänzt und fördert die Ablösung. Wenn das Partikel bei dem gegebenen pH-Wert ein ebenfalls negatives ζ-Potential besitzt, wird die Ablösung aufgrund der gleichnamigen elektrostatischen Wechselwirkung vereinfacht. Das Partikel wird in die Lösung

überführt, sobald die abstoßenden Kräfte größer werden als die Anziehungskräfte. In diesem Mechanismus greift die Wirkung des in die Lösung eingekoppelten Megaschalls vorteilhaft ein [22], [23], [24]. Der Ätzmechanismus, der den Partikelabtrag leistet, wird auch als „Underetch(ing)“ oder „Undercut“ bezeichnet.

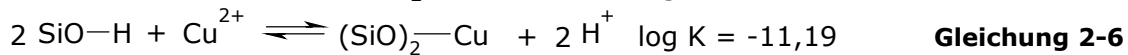
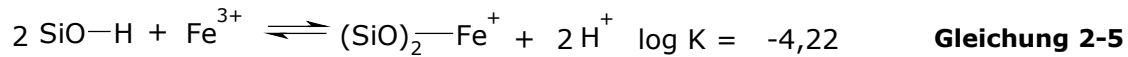
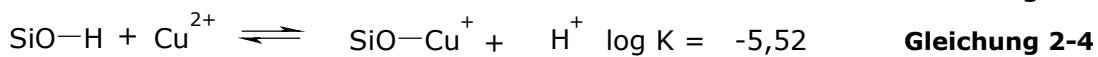
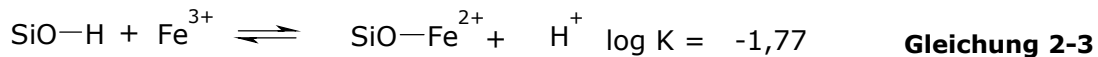
2.2.2 Nachteile bei der SC1-Reinigung

Aufgrund des Ätzens der SiO₂-Deckschicht und des fortschreitenden anisotropen Ätzens des darunter befindlichen Si kann es bei längerer Einwirkungsdauer und vor allen Dingen bei höheren Temperaturen des Reinigungsbadens zur Aufrauung der Oberfläche kommen [25]. Eine solche Aufrauung ist unerwünscht, da sie im elektrischen Betrieb zum Durchbruch und damit Ausfall des Transistors führen kann. Eine weitere große Gefahr ist die Kontamination der Siliciumoberfläche mit in den Prozesschemikalien enthaltenen Metallionen, insbesondere die der Übergangsmetalle, die sich im alkalischen Milieu der SC1-Lösung auf der Oberfläche niederschlagen können. Besonders kritisch ist in diesem Zusammenhang das sogenannte und ubiquitär verbreitete „Killerelement“ Fe. Im Allgemeinen bilden 3d-Übergangsmetalle Komplexe mit den Dotierstoffen (z. B. Fe-B-Komplexe), bilden Präzipitate im Silicium oder besetzen Gitterplätze und verdrängen das Silicium auf Zwischengitterplätze. Die Fremdstoffe führen zu Donor- und Akzeptorniveaus in der Bandlücke des Siliciums, welche die Lebensdauer der Ladungsträger im Silicium beeinflussen können [26], [27], [28], [29], [30], [31], [32], [33], [34]. Leckströme in Kondensatoren und Transistoren, veränderte Durchbruchspannungen des Gateoxides und Ladungsträgerrekombinationen sind die Folge. Eisenpräzipitate vernichten beispielsweise Minoritätsladungsträger, weil sie als Rekombinationszentren wirken, während das ebenfalls ubiquitär verbreitete Al das Wachstum von (thermischen) Oxidschichten beeinflusst und zu höheren Oxiddicken und der Bildung von negativen Ladungen im Oxid führt, die ebenfalls die Qualität des Gateoxids massiv beeinflussen können [35], [36], [37], [38]. Abschließend seien noch die Alkali- und Erdalkalimetallionen genannt. Letztere beeinflussen ebenfalls das Oxidwachstum, während insbesondere Na⁺ und wenig ausgeprägt K⁺ als mobile Ladungsträger im Oxid vorliegen können und deshalb ebenfalls unerwünschte Spurenstoffe sind [39]. Darüber hinaus können Alkalimetallionen das Wachstum thermischer Oxide beeinflussen und zu größeren Oxiddicken führen [40].

Infolge des alkalischen pH-Wertes wird die Abscheidung der Metallionen von den Löslichkeitsprodukten der Hydroxide kontrolliert. Somit sind die Metalle Fe und Al, die besonders schwerlösliche Hydroxide bilden, ausgeprägte Kontaminanten. Demgegenüber können Metalle, welche eine ausgeprägte Neigung zur Komplexbildung mit NH₃ besitzen, wobei insbesondere Cu, Zn und Ni zu nennen sind, durch Ammin-Komplexbildung teilweise oder ganz vor dem

Theoretischer Teil

Ausfällen bewahrt werden. Die Möglichkeit der Ausfällung der entsprechenden Hydroxide vermag jedoch das Kontaminationspotential allein nicht zu verdeutlichen. Die Siliciumoberfläche mit ihren in der Lösung teilweise deprotonierten Silanolgruppen (64 % bei pH 10) wirkt ähnlich einem Ionenaustauscher.



Die positiven Ionen werden von der negativ geladenen Oberfläche angezogen und können dort direkt oder im Austausch gegen Protonen chemisorbiert werden (Gleichung 2-3 bis Gleichung 2-6). Im Falle von Fe ($[\text{Fe}^{3+}] = 10$ ppbw]) setzt diese Chemisorption bereits bei einem pH-Wert von ~ 2 ein. Die Oberflächenbelegung kann dann höchstens einen Wert von etwa $5 \cdot 10^{14}$ Atome/cm² erreichen, was fast einer Monolage Silicium entspricht ^{[13], [14]}.

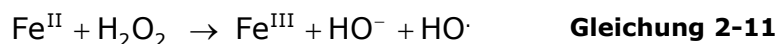
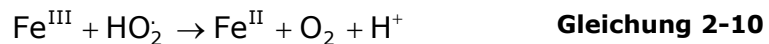
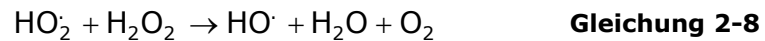
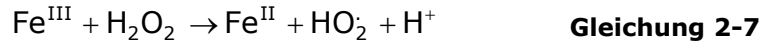
Das Chemisorptionsgleichgewicht kann nun durch die Beeinflussung oder Wahl der nachfolgend aufgeführten Parameter gestört und in die gewünschte Richtung verschoben werden.

- Der pH-Wert: eine Erhöhung der Protonenkonzentration verschiebt die Adsorptionsgleichgewichte auf die Seite der freien Metallionen.
- Die Konzentration von NH_4^+ : die Erhöhung der Konzentration der NH_4^+ -Ionen führt zu deren Chemisorption an der Oberfläche, wodurch für die Metalle weniger freie Plätze zur Verfügung stehen.
- Durch Zusatz eines Komplexbildners: der Zusatz eines geeigneten Komplexbildners führt zur Reduktion der Konzentration freier Metallionen, sodass diese nicht mehr an der Oberfläche chemisorbieren können.

Die erstgenannte Möglichkeit wird derzeit im Rahmen der RCA-Reinigungssequenz umgesetzt. Dabei handelt es sich um die sogenannte SC2-Reinigung, oder auch HPM, was einerseits für Standard Clean 2 oder andererseits Hydrochloric Acid Peroxide Mixture steht. Dieser Schritt folgt in der Regel auf die SC1-Behandlung, um die aus der SC1-Lösung auf der Siliciumoberfläche abgeschiedenen Metalle zu remobilisieren.

Eine Alternative blieb bisher unerwähnt, nämlich die Erhöhung der Reinheit der verwendeten Chemikalien, wie dies in den letzten Jahren parallel zur fortschreitenden Integrationsdichte praktiziert wurde. Die Erhöhung des Reinheitsgrades der Chemikalien (H_2O_2 : ein typischer Gesamtmetallgehalt beträgt 565 pptw ^[42]) ist mit einem sehr hohem Aufwand verbunden, der sich

im Preis des Produktes niederschlägt. Der vom Hersteller garantierte Reinheitsgrad kann zwar die gewünschten Spezifikationen sicherstellen, vor unkontrollierten Kontaminationen während der Fertigung, können diese aber keinen Schutz bieten.



Die metallischen Kontaminanten können nicht nur aus den Chemikalien, sondern auch aus den Fertigungsprozessen selbst kommen. Ein in die SC1-Lösung eingebrachter geeigneter Komplexbildner kann damit die Siliciumoberfläche vor solchen Kontaminationen schützen. Er bietet ebenfalls Schutz gegenüber einem weiteren großen Nebeneffekt, den die in der Lösung

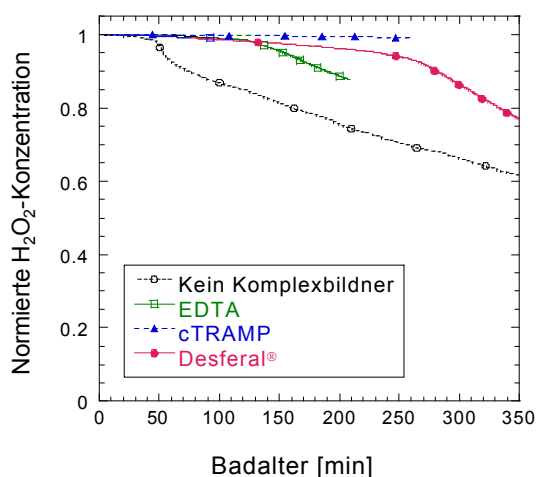


Abbildung 2-5: Lebensdauer von 1/4/20 SC1 bei 50 °C in Abhängigkeit von jeweils 1 ppbw Al, Fe, Cu, Zn und Cr sowie ausgewählter Komplexbildner ^[16].

vorhandenen Metalle induzieren. Übergangsmetalle mit mehreren redoxaktiven Formen katalysieren im Allgemeinen, und hier erneut insbesondere Fe und Cu, die Zersetzung des in der Lösung vorliegenden H₂O₂. Die Thermolyse von H₂O₂ wird einerseits bereits durch das alkalische Milieu katalysiert und andererseits durch höhere Reinigungstemperaturen begünstigt. Doch die Katalyse durch Fe ist um ein Vielfaches effizienter (Gleichung 2-7 bis Gleichung 2-10) ^[43]. So katalysiert ein Eisenion die Zersetzung von 6800 Molekülen

H₂O₂ in einer Sekunde ^[44]. Die homogene katalytische Zersetzung von H₂O₂ durch Fe ist unter dem Begriff *Haber-Weiss-Mechanismus* bekannt. Die am Fe in Form von römischen Zahlen dargestellten Exponenten der Reaktionsgleichungen 2-7, 2-10 sowie 2-11 geben jeweils die beteiligten Oxidationsstufen von Fe wieder. In diesem Zusammenhang kann es sich auch um Verbindungen von Fe, beispielsweise Koordinationsverbindungen, handeln. So erhöht der Chelatkomplex aus Fe(II) und EDTA bei der *Fenton-Reaktion* die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante gegenüber unkomplexiertem Fe(II) um den Faktor 90. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der durch Gleichung

Theoretischer Teil

2-8 beschriebenen Reaktion ist äußerst gering. Diese kann aber auf dem Umweg über den Redoxzyklus der Gleichung 2-10 und Gleichung 2-11 („Fenton-Reaktion“) kompensiert werden. Insgesamt entstehen während der katalysierten Thermolyse von H_2O_2 radikalische Intermediate und darüber hinaus kann neben dem „normalen“ auch hochreaktiver *Singulett-Sauerstoff* gebildet werden. Findet die Bildung dieser Produkte in der unmittelbaren Nähe der Waferoberfläche statt, dann kann diese mit geschädigt werden. Eine erhöhte Oberflächenrauigkeit ist meist die Folge ^[44]. Die kontinuierliche Abnahme der Konzentration von H_2O_2 ist die Folge dieses katalytischen Prozesses, was zu einer geringeren Lebensdauer des Reinigungsbades führt (Abbildung 2-5). Unterschreitet die Konzentration von H_2O_2 einen kritischen Wert, dann gewinnt die Ätzung der Oberfläche durch die Base im Reaktionsgeschehen die Oberhand, was zur Oberflächenfacettierung und damit auch erhöhter Oberflächenrauigkeit führen kann.

Etwas weniger problematisch bei der SC1-Reinigung ist, dass, insbesondere bei hoher Temperatur des Reinigungsbades, Verdampfungsverluste von NH_3 entstehen, die durch kontinuierliche Nachdosierung ausgeglichen werden müssen. Allerdings führen diese Verdampfungsverluste zu einer kontinuierlichen Abnahme der Konzentration von NH_3 , was sich in einer verminderten Ätzrate der SiO_2 -Deckschicht auswirken kann. Alternativ hierzu bietet sich die Verwendung weniger flüchtiger Basen, meist quartärer organischer Ammoniumhydroxide, wie beispielsweise die von TMAH (Tetramethylammoniumhydroxid) und Cholin (2'-Hydroxyethyl)-trimethylammoniumhydroxid an ^[45]. Beide können in sehr hoher Reinheit

bezüglich metallischer Kontaminanten hergestellt werden ^[46] – ein weiteres Vorteil. So wird beispielsweise eine auf TMAH basierende SC1-Reinigung bei der Siltronic AG durchgeführt, während bei der Infineon AG teilweise die auf Cholin basierende, und mit 2

ppmw EDTA versetzte, SC1-artige Reinigung Anwendung findet ^{[1], [47]}. Reinigungslösungen mit TMAH als Base werden als TPM, was für Tetramethylammoniumhydroxid-Wasserstoffperoxid-Mischung steht. Solche mit Cholin als Base, werden abgekürzt als NC bezeichnet, was New Clean bedeutet.

Mit dem Einsatz von Komplexbildnern kann die Abscheidung von schädlichen Metallionen auf der Waferoberfläche aus der SC1-Lösung unterbunden und kontrolliert werden. Die gezielte Anwendung geeigneter Verbindungen in der SC1-Lösung hat somit das Potential die Reinigungswirkung der SC1-Lösung mit der der SC2-Lösung zu kombinieren ^{[48], [49], [50], [51], [52], [53], [54], [55], [56]}. Als

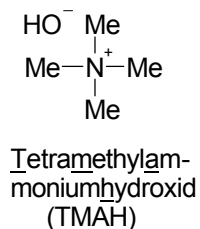
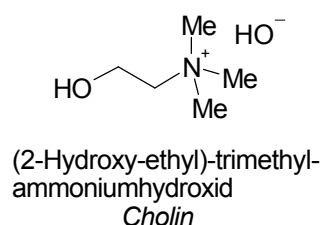


Abbildung 2-6: Strukturformeln typischer, in alkalischen Reinigungslösungen verwendeter Basen.

Konsequenz hieraus wäre es möglich, den auf die SC1-Reinigung folgenden SC2-Schritt einzusparen, woraus sich die im folgenden Abschnitt 2.2.3 dargelegten Vorteile ergäben.

Die neue einstufige, auf der SC1-Lösung basierende Reinigung, firmiert unter dem von IMEC geprägten Begriff *APM+*[®], wobei das „+“ für die zugesetzten Komplexbildner steht ^{[15], [57]}. Häufig wird hierzu synonym auch die Bezeichnung „*Single Chemistry Cleaning*“ verwendet.

2.2.3 Vorteile der modifizierten einstufigen RCA-Reinigung

Bei der klassischen SC1-Reinigung werden die zu reinigenden Wafer dem Reinigungsbad in Chargen typischerweise für zehn Minuten ausgesetzt. Danach werden sie einer Spülung, dem sogenannten Overflow Rinse (OFR), Overflow Dump Rinse (OFDR) oder Quick Dump Rinse (QDR) unterzogen, woraufhin die nächsten Prozessschritte folgen ^[58]. Insgesamt werden bei der RCA-Reinigung und den dazwischen erfolgenden Spülschritten große Mengen hochreinen Wassers und hochreiner Chemikalien verbraucht. Eine Fabrik, deren Fertigung auf 200 mm Wafern basiert, verbraucht typischerweise bis zu 7600 L Wasser pro Wafer ^[59]. Die Reinigungsbäder besitzen aufgrund der Akkumulation der Kontaminanten in den Bädern nur eine begrenzte Lebensdauer, sodass diese regelmäßig ausgetauscht werden müssen. Die Durchführung der gesamten RCA-Reinigungssequenz erfordert einen Zeitrahmen von einer Stunde und länger. In der Regel verläuft die Reinigung vollautomatisch in großen Reinigungsbänken, den sogenannten „Wet Benches“, die typischerweise eine Breite von acht bis zehn Metern haben und damit die insgesamt verfügbare Reinraumfläche erheblich beanspruchen. Der Trend der Waferprozessierung wird in der Zukunft immer mehr zu flexiblen und schnellen „*Single Wafer*“-Prozessen übergehen ^{[60], [61]}. Hier können die Komplexbildner einen nennenswerten Beitrag zur schnellen Prozessierung leisten.

Der Einsatz von Komplexbidnern in der SC1-Reinigung kann zu signifikanten Einsparungen bei der Herstellung integrierter Schaltkreise führen. Der wesentliche Vorteile besteht in der Einsparung des SC2-Schrittes und der Verlängerung der Lebensdauer des SC1-Bades (Abbildung 2-5), mit dem die weiteren sich ergebenden Vorteile verknüpft sind:

- Die exzellente Beseitigung von Partikeln und von auf der Oberfläche adsorbierter Organika (SC1-Funktion).
- Die Verhinderung der Abscheidung kritischer Metalle auf dem chemischen Oxid der SC1-Oberfläche (SC2-Funktion).
- Der reduzierte Verbrauch hochreiner und teurer Chemikalien, infolge der Einsparung des SC2-Schrittes und der Verlängerung der Badlebensdauer des SC1-Bades.

- Der reduzierte Verbrauch hochreinen Wassers.
- Der reduzierte Energieeinsatz.
- Die reduzierte Beanspruchung der Reinraumfläche.
- Die reduzierte Abfallentsorgung.
- Der Einsatz von Chemikalien mit geringeren Reinheitsansprüchen ist möglich.

2.3 Untersuchte Komplexbildner

2.3.1 Generelle Betrachtungen zur Komplexbildung

Als Donoratome kamen bei den Komplexbildnern aufgrund des Verwendungszwecks ausschließlich Sauerstoff und Stickstoffatome in Frage. Die große Gruppe der Komplexbildner mit schwefelhaltigen Donoren konnte wegen deren Oxidationslabilität nicht zum Einsatz gelangen. Die Verwendung schwefelhaltiger Donoren schloss sich weiterhin aufgrund der zu komplexierenden Metallionen aus. So wird beispielsweise Cu^{2+} von deprotonierten Thiolen zu Cu^+ reduziert.

Fe und Al sind gemäß dem *Pearson'schen Konzept* sehr harte Lewis-Säuren, welche demzufolge sehr stabile Verbindungen mit sehr harten Lewis-Basen bilden. Als sehr harte Lewis-Basen kommen in der wässrigen Koordinationschemie nur negativ geladene Sauerstoffdonoren in Betracht. Fe toleriert jedoch auch in einem stärkeren Maß die Komplexbildung durch Amminliganden, wie die zahlreichen Beispiele der Komplexbildung mit Poly(α -aminomethylencarbonsäuren) (z. B. EDTA und Analoge) zeigen. Al bildet zwar ebenfalls solche Komplexe, doch diese weisen eine deutlich niedrigere Komplexstabilitätskonstante auf. Vergleicht man die Fähigkeit zur Komplexbildung der beiden Metallionen mit stickstoffhaltigen Liganden und nimmt hierzu als Bezugspunkt die Komplexbildungskonstante mit NH_3 als archetypischen Stickstoffdonor, dann wird deutlich, dass die Affinität von Al zu NH_3 um den Faktor 1000 geringer ist als die von Fe (Tabelle 2-2). Als eher kleines Metallion bevorzugt Al darüber hinaus in Chelatkomplexen die Bildung sechsgliedriger (Chelat)Ringe zwischen dem Zentralion und den daran koordinierenden Donoren ^[62]. Demgegenüber bilden die meisten der in den beiden folgenden Abschnitten vorgestellten Komplexbildner, wie auch die häufig verwendeten Poly(α -aminomethylencarbonsäuren) und Poly(α -aminomethylenphosphonsäuren), fünfgliedrige Chelatringe mit den zu komplexierenden Metallionen.

Bei der Komplexbildung von Al macht sich weiterhin die im Vergleich zu Fe und anderen Metallionen beobachtete langsamere Komplexbildungskinetik nachteilig bemerkbar ^{[63], [64]}. Al neigt ebenfalls wie Fe zur ausgeprägten Bildung von Hydroxokomplexen, sodass bei pH-Werten größer drei (abhängig

von der formalen Metallionenkonzentration) ausschließlich solche in der Lösung anzutreffen sind. Bei Al unterliegen diese Hydroxospezies einer Kondensationsreaktion, in deren Verlauf die Bildung zwei- oder mehrkernige Komplexe unter Verdrängung von koordinativ gebundenem Wasser erfolgt („Olation“) ^[65]. Die Komplexierung mit Hilfe anderer Komplexbildner denn Wasser oder Hydroxidionen erfolgt über die Koordinierung der Komplexbildnermoleküle an isolierte Metallionen. Diese müssen demzufolge beim Al durch die Beeinflussung des Olationsgleichgewichtes zurückgebildet werden. Dieser Schritt kann geschwindigkeitsbestimmend sein, insofern er langsam gegenüber der eigentlichen Komplexierungsreaktion verläuft.

Metallion	log K ₁ (NH ₃)	log K ₁ (OH ⁻)	r [Å]	Z ² /r
Al ³⁺	0,80	9,01	0,57	15,79
Fe ³⁺	3,80	11,81	0,67	13,43
Zn ²⁺	2,20	5,00	0,80	5,00
Cu ²⁺	4,00	6,30	0,72	5,56
Ni ²⁺	2,70	4,10	0,78	5,13
Cr ³⁺	3,40	10,10	0,64	14,06

Tabelle 2-2: Vergleich der Komplexstabilitätskonstanten (jeweils für das erste Komplexbildungsgleichgewicht) der Ammin- und Hydroxokomplexe relevanter Metallionen. Des Weiteren sind die Ionenradien Priorität in Abhängigkeit von der Oxidationsstufe und das Verhältnis des Quadrats der Ionenladung Z zum Ionenradius Priorität gegeben ^{[66], [67]}.

Von den verbleibenden zu komplexierenden Metallionen ist Cr, mit deutlichem Abstand gefolgt von Cu, das „härteste“. Die Komplexierung von Cu, das im *Pearson'schen Konzept* eine mittlere Position zwischen sehr harten und sehr schwachen Lewis-Säuren einnimmt, toleriert in hohem Maße Stickstoffatome als potentielle Donoren. Beim Ni und Zn, die ebenfalls zur mittleren Form gehören, steigt diese noch an. Als vergleichsweise große Ionen sollten Cu, Ni und Zn, die Bildung von fünfgliedrigen Chelatringen in ihren Komplexen favorisieren.

2.3.2 Patentsituation

Aufgrund der in der Tabelle 2-3 dargelegten Patentsituation, die jedoch nicht den Anspruch auf Vollständigkeit erhebt, und in Übereinstimmung mit den im Abschnitt 1.2 bereits genannten Kriterien, kamen die in den beiden folgenden Abschnitten beschriebenen Komplexbildner zum Einsatz.

Die in den beiden folgenden Abschnitten beschriebenen Komplexbildner waren, aufgrund der durch die Tabelle 2-3 skizzierten Situation, fast ausschließlich aromatische Verbindungen, welche in zwei Gruppen unterteilt wurden.

Funktionelle Gruppe	Komplexbildner	Patentinhaber
Phosphonsäuren	Dequest [®] -artige z. B. cTRAMP [68]	Mitsubishi, Wako Siemens
Carbonsäuren	z. B. EDTA [69]	Mitsubishi, Toshiba, Siemens, Shiseido
Hydroxamsäuren	z. B. Desferal [®] [70]	Wako

Tabelle 2-3: Typische Stoffklassen von Komplexbildnern, die für die alkalische Reinigung von Halbleitersubstraten, insbesondere von Siliciumoberflächen, patentiert wurden.

2.3.3 Kommerziell erhältliche Verbindungen

Diese Gruppe umfasste die bekannten Verbindungen *3, 4-Dihydroxybenzoesäure (3,4-DHBS)* [71], [72], [73], *8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäure (8h_qsa)* [74], [75], [76], ein Oxinderivat, *Tiron* (Natriumsalz der 1, 2-Dihydroxybenzol-3, 5-sulfonsäure, Brenzkatechin-3, 5-disulfonsäure Dinatriumsalz), *DMHP* (1, 2-Dimethyl-3-hydroxypyridin-4(1H)-on) und *Desferal[®]*. Die Strukturen der genannten Verbindungen sind in der Abbildung 2-7 dargestellt. Die genannten Verbindungen wurden bei den SC1-Reinigungsexperimenten eingesetzt (Abschnitt 3.3). Wohingegen der Chelatbildner *Dequest[®] 2060s* (Abbildung 2-7) als Referenzsubstanz bei Versuchsreihen eingesetzt wurde, welche, die Eignung der Komplexbildner als Stabilisatoren für 30 % H₂O₂-Lösungen zu dienen, untersuchten (Abschnitt 3.4). *Dequest[®] 2060s* {in der Literatur auch als DETPMPA oder DTMPO abgekürzt, wobei ersteres für den Trivialnamen Diethylentriaminpentakis(methylenphosphonsäure) steht} wurde auch als zusätzlicher Komplexbildner bei den Oberflächenkonditionierungen vor den in Abschnitt 3.3 beschriebenen SC1-Reinigungsversuchen verwendet.

Die Chelatbildner der *Dequest[®]*-Reihe, hierbei insbesondere *Dequest[®] 2060s*, sind Verbindungen, welche industriell hergestellt und daher weitverbreitet sind. Ihr Anwendungsspektrum reicht von Stabilisatoren von H₂O₂ bei der Zellstoff- und Papierbleiche, über Inhibitoren der Kesselsteinbildung in Wasserkreisläufen, bis hin zur Anwendung als Komplexbildner in Waschmitteln und Industriereinigern [77], [78], [79].

Desferal[®] selbst war nicht Gegenstand der eigentlichen Untersuchung, sondern wurde aufgrund seiner guten Reinigungswirkung als Referenzsubstanz in den Experimenten mitverwendet [80]. Dessen Verwendung passte gut zu dem, im folgenden Abschnitt 2.3.4 dargelegten, thematischen Hintergrund, der die Verwendung der ausgewählten Komplexbildner so vielversprechend gestaltete. Die Beschreibung, die zur Verwendung der Komplexbildner motivierte, soll sich im Wesentlichen auf die (Kern)Gruppe der 3-Hydroxypyridin-4(1H)-on-Komplexbildner fokussieren. Zu den verbleibenden, kommerziellen Verbindungen sei auf die Literatur verwiesen.

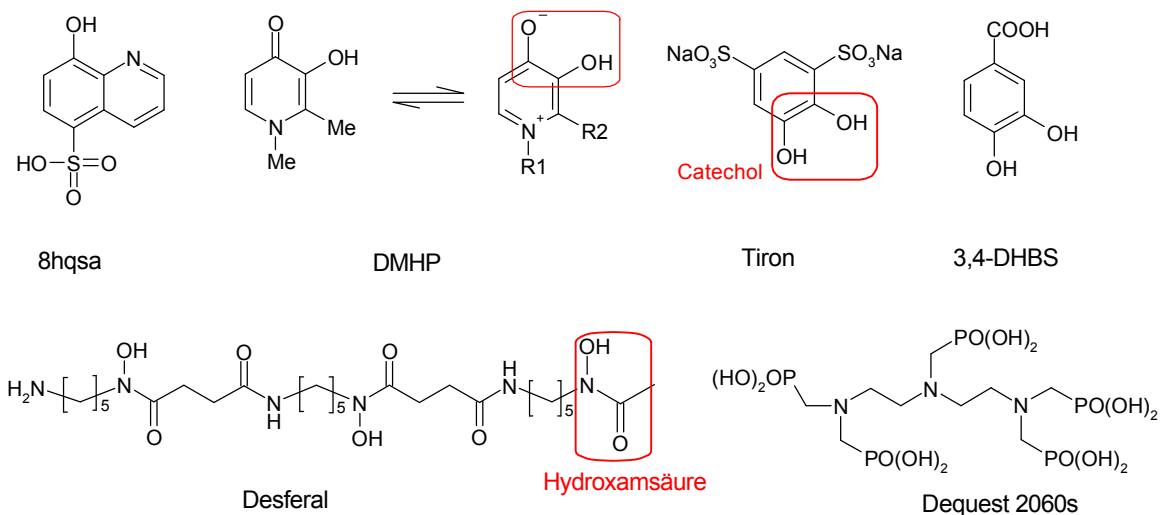


Abbildung 2-7: Strukturen der kommerziell erhältlichen Komplexbildner. Hervorgehoben sind die im Text des Abschnitts 2.3.4 erwähnten Catechol- und Hydroxamsäure-Funktionalitäten.

2.3.4 Synthetisierte Komplexbildner

Die 3-Hydroxypyridin-4(1H)-one, im Anschluss nur noch vereinfachend als „Pyridinone“ bezeichnet, haben in jüngster Vergangenheit großes Interesse, hervorgerufen. Der Schrittmacher ist hierbei hauptsächlich ihre potentielle medizinische Anwendbarkeit. Einige medizinische Einsatzmöglichkeiten werden im Folgenden kurz dargestellt. Dabei beruht ihre medizinisch relevante Wirksamkeit ausschließlich auf ihren komplexbildenden Eigenschaften.

Eine der bekanntesten Verbindungen aus dieser Gruppe ist das *DMHP*. *DMHP* ist häufig auch unter dem Pseudonym Deferriprone in der Literatur anzutreffen. *DMHP* wie auch *Desferal*[®] (Desferri-ferrioxamin B oder Desferrioxamin B, häufig auch als DFO abgekürzt) sind Gegenstand intensiver Untersuchungen, weil Letzteres als derzeit einziges wirkungsvolles Therapeutikum bei der sogenannten Chelat-Therapie zur Behandlung der β -Thalassämie (Mittelmeeranämie) appliziert wird^[81]. Synonym dafür steht die Cooley-Anämie (Thalassaemia major), die den schweren Krankheitsverlauf der Thalassämie bezeichnet. Dabei handelt es sich um eine genetisch bedingte quantitative Störung der (Hämo)Globinsynthese, die, bei von der Krankheit betroffenen Personen, regelmäßige Bluttransfusionen erforderlich macht.

Normalerweise sorgt der Eisenstoffwechsel im menschlichen Körper dafür, dass möglichst wenig freies Fe(II) verfügbar ist. Freies Eisen dient als Wachstumsfaktor für (pathogene) Mikroorganismen, kann aber auch als homogener Katalysator für die katalytische Zersetzung von H_2O_2 , der sogenannten *Fenton-Reaktion* (Gleichung 2-11), wirken. Das H_2O_2 entsteht in der Atmungskette. Die katalytische Zersetzung führt zur Bildung hochreaktiver Hydroxylradikale, die Zellbestandteile stark schädigen können. Die Schädigung

der Zelle durch reaktive Sauerstoffspezies wird als oxidativer Stress bezeichnet.

Die Gefahr bei regelmäßigen Bluttransfusionen besteht nun in einer Anreicherung des Eisens, da der menschliche Organismus nur über eine begrenzte Ausscheiderate verfügt. Geeignete Komplexbildner, wie beispielsweise *Desferal*[®], sollen nun helfen, Fe zu mobilisieren und aus dem Körper zu transportieren. *Desferal*[®] ist ein sogenanntes Siderophor („Eisenträger“, auch als Sideramine bezeichnet), welches von dem Schimmelpilz *Streptomyces pilosus* exprimiert wird [82], [83]. Siderophore (z. B. Desferrioxamine und Desferrichrome) sind Komplexbildner, genauer gesagt hocheffektive Chelatbildner, die von Mikroorganismen gezielt ausgeschieden werden, um schwerlösliches Fe(III) aus der Umwelt bioverfügbar zu machen [84]. Wenn sie von Pflanzen abgesondert werden, dann bezeichnet man sie als Phytosiderophore [85]. Siderophore besitzen im Wesentlichen drei verschiedene, bidentate, zur Koordination befähigte Strukturelemente: Catechole sowie Hydroxamsäuren (Abbildung 2-7) und α -Hydroxycarbonsäuren. Die meisten Siderophore besitzen jeweils drei dieser bidentaten Einheiten, wobei auch gemischte Strukturen möglich sind. Die hohe Selektivität und Spezifität der Siderophore für Fe macht sie auch technisch interessant.

Aufgrund seiner begrenzten Aktivität bei systemischer (intravenöser) Applikation und der, für die davon betroffenen Patienten verbundene Unannehmlichkeit einer regelmäßigen Anwendung, wird intensiv an einem, möglichst oral verabreichbaren, Ersatzstoff für *Desferal*[®] geforscht [86], [87], [88], [89], [90], [91], [92]. Eine diesbezüglich sehr erfolgversprechende Verbindungsklasse ist die der bereits erwähnten Pyridinone. Sie besitzen eine α -Hydroxyketo-Funktion, von der mesomere α -Dihydroxyformen formuliert werden können. Das verleiht ihnen eine starke strukturelle Ähnlichkeit mit den bereits oben erwähnten und häufig in Siderophoren angetroffenen Catecholen (Abbildung 2-7). Darüber hinaus ist die Hydroxylfunktion der Pyridinone acider als die der Catechole, womit diese bei niedrigem pH-Wert besser zur Koordination zur Verfügung steht. Andererseits sind die Eisenkomplexe der Catechole aufgrund der höheren Basizität der Catechole stabiler als die entsprechenden Komplexe der Pyridinone. Wichtige und intensiv untersuchte Vertreter dieser Klasse sind beispielsweise *DMHP* sowie *DEHP* (1, 2-Diethyl-3-hydroxypyridin-4(1H)-on). Sowohl *Desferal*[®] als auch die Pyridinone bilden sehr stabile Komplexe mit Fe und müssen aufgrund ihrer medizinischen Anwendung eine hohe Selektivität für Fe gegenüber den für Enzyme relevanten Spurenmetallen Cu und Zn besitzen [93], [94], [95].

Die Pyridinone haben in den letzten Jahren nicht nur starkes Interesse als potentieller Ersatzstoff für *Desferal*[®] in der Therapie der β -Thalassämie hervorgerufen. Daneben wird auch ihr potentieller Einsatz bei der Therapie von parasitären Erkrankungen wie etwa der in Lateinamerika weit verbreiteten

Chagaskrankheit, hervorgerufen durch *Trypanosoma cruzi* Epimastigoten, erwogen [96], [97], [98]. Die antibiotische Aktivität der Pyridinone beruht hier hierbei auf der Komplexbildung des für die Parasiten essentiellen Eisens. Bei der Behandlung der Alzheimer-Erkrankung, wobei in diesem Zusammenhang erhöhte Aluminiumkonzentrationen als auch Aluminium-Plaquetbildung (Alumosilikate) im Hirngewebe der betroffenen Patienten festgestellt werden konnten, könnten sie ebenso Anwendung finden [99]. Derzeit werden diese Symptome mit *Desferal*[®] therapiert, ohne dass die Beziehung zwischen Ursache und Wirkung vollständig geklärt ist. Ebenso fand *Desferal*[®], und findet vielleicht noch, Anwendung bei der Behandlung Dialyse bedingter erhöhter Aluminiumspiegel im Blut, die Enzephalopathie und Demenz bei Dialysepatienten hervorriefen [99], [100]. Die Synthese neuer kernmedizinischer Diagnostika {z. B. für Tumorscanning und Positronen Emission Tomographie (PET)} [101], [102], [103], [104], [105], [106], wird ebenso in der Literatur diskutiert, wie der Einsatz als Therapeutikum bei Erkrankungen in Verbindung mit eisenkatalysierten Gewebsschädigungen (oxidativer Stress). Im Falle der kernmedizinischen Diagnostika werden stabile Komplexe der Pyridinone mit den Isotopen ⁶⁷Ga und ¹¹¹In, bei der Anwendung für die PET mit ⁶⁸Ga, synthetisiert. Und letztlich sei noch eine der etwas exotischeren, in der Literatur diskutierte, potentielle Anwendung genannt: als Enthaarungsmittel bei der Gewinnung von Schafwolle [107], [108]. Ein natürliches Enthaarungsmittel, das bei australischen Schafen zum Wollverlust führt, konnte in der Aminosäure

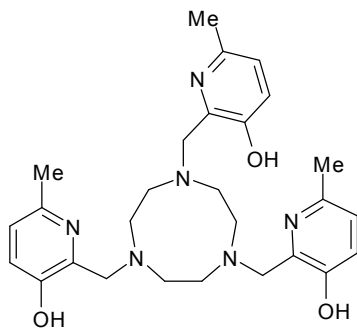


Abbildung 2-8: Struktur des Chelatbildners Pyrinan.

L-Mimosin, ebenfalls ein 3-Hydroxypyridin-4(1*H*)-on, identifiziert werden. Sie kommt in den Samen und Blättern einer Leguminose im Norden Australiens vor. Als Enthaarungsmittel stören sie beispielsweise die Priorität-Synthese in Wollfollikeln, der eine Störung, der bei der Priorität-Synthese involvierten Enzyme vorausgeht. Sie können die wichtigen Spurenelemente Cu und Zn komplexieren bzw. umkomplexieren, woraus die Inaktivierung der Enzyme resultiert.

Alle genannten Anwendungsbereiche machen sich die hervorstechendste Eigenschaft der Pyridinone, nämlich die, dass sie als Komplexbildner wirken, zu Nutze. Sie bilden mit den bei der Halbleiterreinigung relevanten Metallen Fe und Al sehr stabile 3:1-Komplexe, was sie für die Verwendung in den dort genutzten Reinigungslösungen interessant machte.

Das oben genannte Verhältnis beschreibt die Anzahl der Liganden, die benötigt werden, um ein gegebenes, meist dreiwertiges Zentralion vollständig zu komplexieren. Mit zweiwertigen Metallionen bilden die Pyridinone im Regelfall 2:1-Komplexe.

Die Abbildung 2-8 zeigt die Struktur einer intern als *Pyrinan* bezeichneten Verbindung. Es handelt sich, im Gegensatz zu den Pyridinonen, um einen Chelatbildner (N, N', N''-Tris(3-hydroxy-6-methyl-2-methylen)-1, 4, 7-triazacyclononan, in der Literatur auch TACN-HP oder TACN-MeHP genannt), der sich durch eine der höchsten bekannten Komplexstabilitätskonstanten mit Eisen auszeichnet ^{[110], [111]}. Das und die Tatsache, dass *Pyrinan* durch eine Einstufensynthese zugänglich war, machten die Verbindung attraktiv.

Die Komplexbildner konnten damit die primäre Forderung, stabile Komplexe mit einer hohen Komplexstabilitätskonstante zu bilden, erfüllen (Abschnitt 1.2.1). Eine weitere an die Komplexbildner geknüpfte Bedingung, eine weitestgehend toxikologische Unbedenklichkeit, sollte aufgrund des dargelegten Anwendungsspektrums gegeben sein. Zur einfachen toxischen Bewertung von *Desferal*[®] und *DMHP* wird auf die Literatur verwiesen ^[112].

2.4 Analytische Methoden

Bei den in der Arbeit zur Anwendung gelangten analytischen Methoden handelte es sich um Standardmethoden, die hier nicht näher dargestellt werden sollen.

Die Kontaminationsniveaus der gereinigten Siliciumoberflächen wurde mit Hilfe der Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse (TRFA, im Folgenden durch das aus dem Englischen stammende Akronym TXRF ersetzt), mit den beiden Varianten TXRF 8010, zur Analyse ganzer Siliciumsubstrate, und TXRF EXTRA IIA, zur Analyse eingetrockneter VPD-Proben, bestimmt ^{[113], [114]}.

Beim VPD-Verfahren (Vapour Phase Decomposition) handelt es sich um ein Standardverfahren die Oberflächenkonzentrationen von Metallen auf der Oberfläche von Siliciumwafern zu bestimmen (Abschnitt 2.4.1). Man erhält als Ergebnis einen Summenparameter, der die Gesamtkonzentration der einzelnen Metalle auf der Oberfläche angibt. Eine laterale Auflösung kann auf der Waferoberfläche nicht realisiert werden.

Die Graphitrohr-Atomabsorptionssspektrometrie (engl.: GF-AAS) wurde verwendet, um die Konzentration von Al in den VPD-Proben bestimmen zu können. Weiterhin gelangte sie in Kombination mit der TXRF EXTRA IIA zur Bestimmung der als „intrinsische Metallgehalte“ bezeichneten Kontaminationen der Komplexbildner zum Einsatz ^[115].

Die Gesamtstabilität von Lagerungsproben von H₂O₂ und von Reinigungslösungen, gemessen anhand der Konzentration von H₂O₂, wurde mit jodometrischen Titrations bestimmt.

Die Elektrospray-Ionisations-Massensspektrometrie (ESI-MS) wurde neben der routinemäßigen Synthesekontrolle zur qualitativen Bestimmung von Komplexbildnern in mit ihnen versetzten Proben von H₂O₂ verwendet.

Die Stabilität der Komplexbildner wurde mit Hilfe der UV/VIS-Spektroskopie anhand deren Konzentrationsbestimmung in Reinigungslösungen bestimmt ^[116]. Die UV/Vis-Bestimmungen sprechen im Gegensatz zu sonstigen bisher verwendeten Vorgehensweisen *direkt* auf die Anwesenheit des Komplexbildners in der Reinigungslösung an. Die Wirkung des Komplexbildners kann auch mit Hilfe eines *indirekten* Verfahrens, nämlich der vom (Reinigungs)Badalter (Verzögerungszeit nach dem Ansetzen der Reinigungslösung) abhängigen Oberflächenkonzentration eines bestimmten Metalls auf der Siliciumwaferoberfläche, ermittelt werden. Hierbei werden Siliciumsubstrate in Abhängigkeit des Badalters in eine sowohl mit als auch in eine zweite, ohne Komplexbildner versetzte, kontaminierte Reinigungslösung eingebracht, nach zehnminütiger Immersionsdauer entnommen und danach die Oberflächenkonzentration des Metalls bestimmt. Durch den Vergleich der beiden Testreihen und deren Oberflächenkonzentrationen kann entschieden werden, inwieweit der in der Lösung enthaltene Komplexbildner in Abhängigkeit des Badalters (noch) wirksam ist. Beim Fehlen einer Referenz-Testreihe (also ausschließlich die kontaminierte und mit Komplexbildner versetzte Lösung) kann die Wirksamkeit des Komplexbildners anhand der gemessenen Oberflächenkonzentration im Vergleich zu einem kritischen Standardwert beurteilt werden. Besitzen beide Serien vergleichbare Oberflächenbelegungen bzw. liegt die Oberflächenkonzentration im Bereich oder oberhalb des Standardwertes, dann hat der Komplexbildner seine gegenüber der Siliciumoberfläche vor Kontaminationen schützend wirkende Funktion verloren. Eine solche Testserie ist sehr material- und deshalb auch kostenintensiv. Durch die zahlreichen Handhabungsschritte ist das Risiko, verfälschte Analysenergebnisse aufgrund von Querkontaminationen hervorzubringen, beträchtlich. Andererseits erhält man nur einen Summenparameter, anhand dem die Wirksamkeit des Komplexbildners zu beurteilen ist. In der Praxis mag das eine ausreichende Information sein. Wenn man jedoch Kombinationen von Komplexbidnern zur Anwendung bringen möchte, ist die Kenntnis der individuellen Stabilitäten (Lebensdauern) der Komplexbidner zur Planung einer zielgerichteten Reinigung zweckmäßig. Ein weiteres *indirektes* Verfahren ist die von IMEC etablierte Methode, in einem speziellen Reaktor den Sauerstoffpartialdruck über den zu untersuchenden Reinigungslösungen in Abhängigkeit vom Badalter zu verfolgen ^[117]. Hierbei wird die Entscheidung über die Wirkung des der Reinigungslösung zugesetzten Komplexbildners anhand der normierten Zersetzungsrate von H₂O₂ getroffen. Überschreitet diese einen bestimmten kritischen Wert, dann hat der Komplexbildner seine Wirksamkeit verloren. Als Referenzwert kann beispielsweise die normierte Zersetzungsrate in Abhängigkeit von 1 ppbw in einer 1/4/20 SC1-Lösung verwendet werden. Eine direkte Verfolgung des Komplexbildners ist auch mit diesem Verfahren nicht möglich. Es kann nur die Wirkung auf die Lösung beurteilt werden. Ob der

Komplexbildner selbst noch die aktive Spezies in der Lösung ist, kann nicht bestimmt werden. Ein *direktes* Verfahren, wie die spektralphotometrische Quantifizierung durch UV/Vis-Messungen, kann dieses leisten. Darüber hinaus kann ein solches Verfahren leichter in bereits bestehende Reinigungsanlagen integrierbar sein.

2.4.1 Das VPD-Verfahren

Die Gesamtkontamination der Scheibenoberfläche kann durch ein der Analyse vorgeschaltetes Aufkonzentrierungsverfahren, der sogenannten Vapor Phase Decomposition (VPD)-Droplet Surface Etching/Droplet Collection (DSE/DC)-Technik (Abbildung 2-9) erfasst werden, bei welchem die Metallverunreinigungen der gesamten Scheibenoberfläche eingesammelt werden. Beim VPD-Schritt wird die Siliciumscheibe in einer Kammer HF-Dampf ausgesetzt, der das auf der Oberfläche vorhandene ca. 1 nm dicke natürliche („native“) Oxid oder ein entsprechend dickeres thermisches Oxid auflöst. Dadurch wird die ursprünglich Wasser anziehende (hydrophile) Oberfläche Wasser abstoßend (hydrophob). Beim Oxidauflösungsprozess entstehen H_2SiF_6 und Wasser. Das Wasser mit der darin gelösten H_2SiF_6 und den in und auf der Oxidschicht enthaltenen Metallen zieht sich zu kleinen Tröpfchen zusammen. Anschließend wird mit einem Wassertropfen von z. B. 200 μl Volumen, der etwas HF und H_2O_2 enthält, die gesamte Scheibenoberfläche mit einer automatischen Vorrichtung abgerollt.

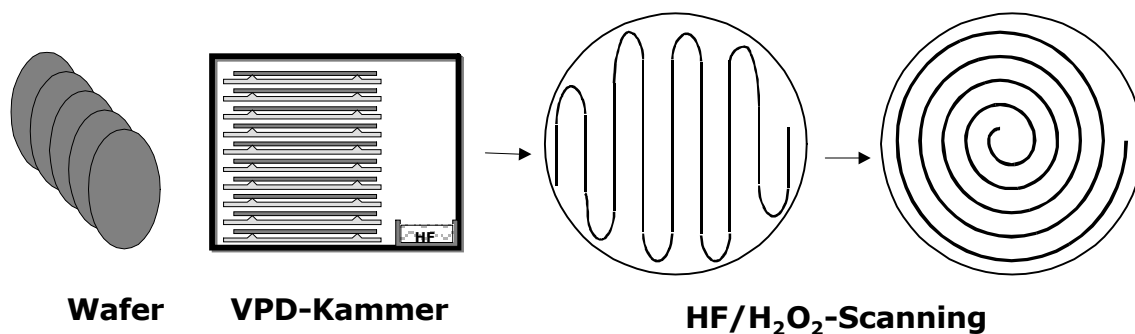


Abbildung 2-9: Schematische Darstellung des VPD-Prozesses.

Dabei werden die Verunreinigungen, vor allem die gelösten Metallionen, quantitativ im DSE-Tropfen eingesammelt. Definierte Volumina des Tropfens werden danach für die quantitative Analyse herangezogen. Für die TXRF-Messung wird durch Verdunsten des Wassers ein Rückstand erzeugt und von diesem ein Spektrum aufgenommen. Bei GF-AAS wird der Messung normalerweise nur ein Verdünnungsschritt vorgeschaltet. Bei beiden Methoden erfolgt die Quantifizierung durch Vergleichsmessung von Referenzproben, die eine bekannte Menge des zu bestimmenden oder eines vergleichbaren Elementes enthalten („Kalibrierung“). Durch die vorgeschaltete VPD-DSE/DC-Technik können die Nachweisgrenzen im Prinzip um Größenordnungen

verbessert werden: für 200 mm Scheiben um Faktor 628, für 300 mm Scheiben um den Faktor 1412 ^[118]. Aufgrund des Kontaminationsuntergrundes, der durch die Präparationsschritte und die Chemikalien in der Praxis gegeben ist, kann die Nachweisgrenze auf etwa 10^8 Atome/cm² gesenkt werden ^[119].

3. EXPERIMENTELLER TEIL

Sofern nicht anders vermerkt, wurden alle in den folgenden Abschnitten dargestellten Versuche und Präparationen mit Reinstwasser aus einer Millipore-Reinstwasseranlage durchgeführt. Sofern ebenfalls nicht abweichend gekennzeichnet, wurden alle im Folgenden vorgestellten Reinigungslösungen mit 30 % H₂O₂, Ashland Gigabit[®], und 29 % NH₃, Ashland Gigabit[®] angesetzt.

3.1 Synthese der Komplexbildner

Die in der Arbeit untersuchten Pyridinone wurden mit einigen Modifikationen entsprechend der, in der Literatur verfügbaren Synthesevorschriften, synthetisiert [87], [107]. Die Synthesevorschriften sowie entsprechenden Datensätze der Analytik sind detailliert im Anhang (Abschnitt 7.4) aufgelistet. Die Abbildung 3-1 gibt die Synthese der Pyridinone am Beispiel von *DEHP* wieder.

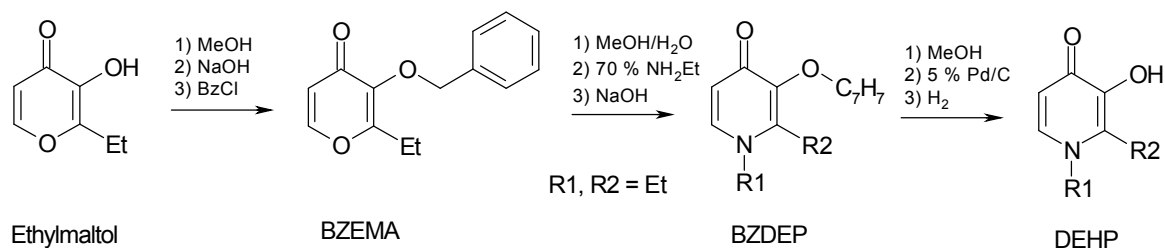


Abbildung 3-1: Syntheschema der Pyridinonkomplexbildner am Beispiel von DEHP.

Die dreistufige Synthese geht von Ethylmaltol (2-Ethyl-3-hydroxypyran-4-on) als Ausgangssubstanz aus. Die 3-Hydroxygruppe wurde zuerst als Benzylether geschützt. Anschließend wurden durch die Verwendung von einfachen n-Alkylaminen, n-Aminoalkoholen oder auch n-Aminosäuren eine ganze Reihe, mit am Ringstickstoff variierender Seitenkette, 3-Benzyloxy-2-ethylpyridinone, zugänglich gemacht. Nach Hydrogenolyse des Benzylethers konnten die freien 3-Hydroxypyridin-4(1H)-one erhalten werden. Die Modifikationen in der Seitenkette sollten zeigen, ob die Seitenkette einen Einfluss auf die Komplexbildung und -stabilität der Pyridinone, gemessen an deren Reinigungswirkung und Stabilität (Lebensdauer), ausüben konnten [109]. Darüber hinaus war hinsichtlich einer eventuellen, späteren patentrechtlichen Verwertung und Absicherung der Ansprüche, der, aus den mit den Pyridinonen erzielten Versuchsergebnisse, eine breite experimentelle Grundlage zweckmäßig.

In der Tabelle 3-1 sind die synthetisierten Pyridinone mit ihren intern verwendeten Kürzeln aufgelistet. Die beiden Reste R_1 und R_2 zeigen die Reste, gegen die die beiden Ethylgruppen von *DEHP* in der Abbildung 3-1 substituiert werden konnten. Eine weitere Änderung der Seitenkette am C-2-Ringatom war einerseits aufgrund der verfügbaren Edukte nicht möglich und hätte andererseits im Widerspruch zu den bereits erwähnten Anforderungen an die Komplexbildner gestanden (Abschnitt 1.2.1).

Kürzel	R_1	R_2	Kürzel	R_1	R_2
DMHP	-CH ₃	-CH ₃	HEMHP	-C ₂ H ₅ OH	-CH ₃
1-EMHP	-C ₂ H ₅	-CH ₃	HPMHP	-C ₃ H ₆ OH	-CH ₃
2-EMHP	-CH ₃	-C ₂ H ₅	ECMHP	-C ₂ H ₅ COOH	-CH ₃
DEHP	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	ECEHP	-C ₂ H ₅ COOH	-C ₂ H ₅
PMHP	-C ₃ H ₇	-CH ₃	P₃CMHP	-C ₃ H ₆ COOH	-CH ₃
PEHP	-C ₃ H ₇	-C ₂ H ₅	BCMHP	-C ₄ H ₈ COOH	-CH ₃
BMHP	-C ₄ H ₉	-CH ₃	P₅CMHP	-C ₅ H ₁₀ COOH	-CH ₃
BEHP	-C ₄ H ₉	-C ₂ H ₅	ESEHP	-C ₂ H ₅ SO ₃ H	-C ₂ H ₅

Tabelle 3-1: Tabelle der synthetisierten Pyridinonkomplexbildner mit den ihnen zugeteilten Akronymen.

Die Synthese des Chelatbildners *Pyrian* (Abbildung 3-2) war mittels einer einstufigen Mannich-Reaktion möglich. Die Synthesevorschrift von *Pyrian* ist im Anhang gegeben.

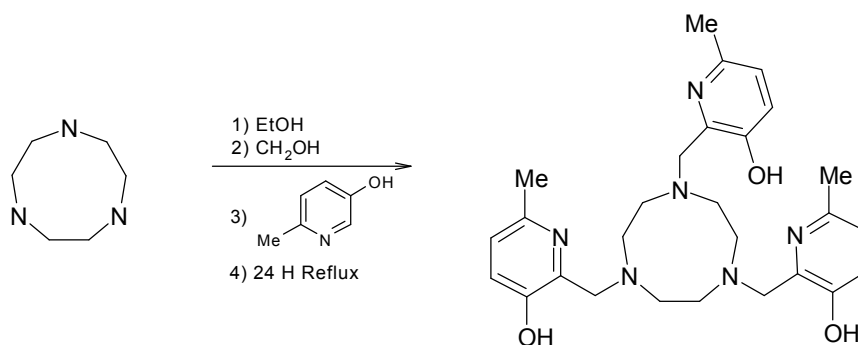


Abbildung 3-2: Syntheschema des Chelatbildners *Pyrian*.

3.2 Intrinsische Metallkontamination der Komplexbildner

Die Synthese der Komplexbildner sollte unter dem Aspekt, deren Metallkontamination („intrinsische Metallkontamination“ oder „intrinsischer Metallgehalt“) durch die Verwendung analysenreiner Edukte und in

Experimenteller Teil

Abhängigkeit der sonstigen Präparationsbedingungen so niedrig wie möglich zu halten, erfolgen. Typische Quellen für Metallkontaminationen (beispielsweise Metallspatel) mussten dabei so weit als möglich ausgeschlossen werden. Um die Kontamination durch die bei den Synthesen verwendeten Glasgeräte zu minimieren und eine Anreicherung von Kontaminanten in ihnen aus der Umwelt zu vermeiden, wurden sie nach ihrer Verwendung einer speziellen Reinigungssequenz unterzogen. Diese bestand im Wesentlichen aus einem Bad in einer tensidhaltigen Lösung, gefolgt von einem Säurebad, in dem sie aufbewahrt und anschließend nach dem Spülen mit Wasser im Trockenschrank getrocknet wurden (Abschnitt 7.4.1).

Trotz dieser Vorkehrungen war die Kontamination der Komplexbildner nicht vollständig zu unterbinden. Eine prominente Fehlerquelle wird im Folgenden kurz erläutert. Die Aufarbeitung nach der Hydrogenolyse der 3-Benzoyloxypyridinone erforderte es, damit der dabei verwendete und suspendierte Katalysator von der flüssigen Phase abgetrennt werden konnte und dabei nicht gleichzeitig die beim Abnutschen verwendete Glasfritte zusetzte, dass ein Filterbett über der Glasfritte eingesetzt wurde. Dazu bot sich das häufig verwendete Filtrierhilfsmittel Celite® (Kieselgur, Diatomeenerde) an. Es besteht zu etwa ~ 86 % bis 92 % aus SiO_2 , ~ 4 % Al_2O_3 und ~ 1 % Fe_2O_3 . Die verbleibenden Anteile entfallen auf CaO , Na_2O sowie K_2O . Die Verwendung von Celite® konnte später bei den intrinsischen Metallgehalten der Komplexbildner klar rekonstruiert werden und hatte überdurchschnittlich hohe Metallgehalte zur Folge. Der Austausch der Celite® gegen Cellulosepulver widerspiegelte sich in einem Sinken der intrinsischen Eisengehalte.

In mehreren Fällen wurde die Synthese der Pyridinonkomplexbildner in Gegenwart eines Hilfskomplexbildners vollzogen. Die Anwendung des Hilfskomplexbildners, im konkreten Fall EDTA, beschränkte sich auf die beiden letzten Syntheseschritte.

Die Aufarbeitung des Rohproduktes der Pyrinansynthese erwies sich anfänglich als schwierig. Aus diesem Grund wurden die ersten Rohprodukte mit Hilfe von HPLC auf einer C_{18} -RP-Phase getrennt und angereichert. Die mit der HPLC erhaltene Fraktion wurde für ein Reinigungsexperiment eingesetzt, aus dessen Ergebnis abgeleitet wurde, inwieweit die Anwendung von *Pyrinan* und damit die weitere Verfolgung dieser Verbindung sinnvoll erschien (Abschnitt 3.3.3.3, Abbildung 3-8 → *Pyrinan-I*).

Das Vermögen der Komplexbildner Siliciumoberflächen vor typischen metallischen Kontaminationen zu schützen, wurde in Abhängigkeit von, den SC1-Reinigungslösungen absichtlich zugesetzten, Metallionen untersucht. Idealerweise sollte die experimentelle Hintergrundkontamination bei allen Experimenten identisch sein, wenn auf gleichbleibende Präparation geachtet, die verwendeten Gerätschaften dem gleichen Reinigungsprozess unterworfen und nicht gegen andere Materialien ausgetauscht wurden. Eine weitere

Kontaminationsquelle könnten die Komplexbildner selbst sein. Die Analyse des intrinsischen Metallgehaltes der Komplexbildner sollte nun diesen zusätzlichen Beitrag des Komplexbildners quantifizierbar machen. Darüber hinaus konnte man versuchen, den intrinsischen Metallgehalt in Beziehung zur später erzielten Reinigungswirkung zu setzen, woraus gegebenenfalls eine positive Korrelation ableitbar gewesen wäre.

Die quantitative Bestimmung der metallischen Kontaminanten erfolgte im Falle von Al mit GF-AAS und im Falle der verbleibenden Elemente (theoretisch ab Na, praktisch ab P) mit TXRF EXTRA IIA. Letztere ist eine Multielementmethode, die es prinzipiell gestattet, mit einer Messung die meisten Elemente des Periodensystems quantitativ zu erfassen. Insbesondere die TXRF-Analytik ist sensibel gegenüber der Matrix des Analyten, da hier der Analyt in Form eines dünnen Filmes auf den Probenträger aufgebracht werden muss. Eine stark unebene, ungleichmäßige und kristalline Probenmatrix führt zur Beugung des anregenden Röntgenstrahls, was sich in einem sich verschlechternden Signal-Rausch-Verhältnis des Analyten äußert. Die Bedingungen für die Totalreflexion sind dann nicht mehr gegeben.

Komplexbildner	Al [ppmw]	Fe [ppmw]	Zn [ppmw]	Cu [ppmw]	Ni [ppmw]
Pyridinone	15,4 ± 2,9 (± 19 %)	12,3 ± 2,3 (± 18 %)	6,4 ± 0,8 (± 13 %)	0,8 ± 0,1 (± 18 %)	0,2 ± 0,04 (± 23 %)
Pyriman	9,8 ± 2,5 (± 26 %)	0,9 ± 0,1 (± 11 %)	2,9 ± 0,8 (± 28 %)	0,2 ± 0,05 (± 25 %)	0,4 ± 0,1 (± 25 %)
Kommerzielle	14,6 ± 6,9 (± 47 %)	2,4 ± 0,9 (± 38 %)	1,2 ± 1,1 (± 92 %)	0,4 ± 0,2 (± 50 %)	

Tabelle 3-2: *Mittlere intrinsische Metallgehalte der zwei untersuchten Komplexbildnerkategorien: Kommerzielle und Synthetisierte. Letztere ist unterteilt in die Pyridinone und den Chelatbildner Pyriman.*

Aus diesem Grund musste die organische Matrix der Komplexbildner mittels eines Aufschlusses möglichst quantitativ zerstört werden. Dazu wurden die Komplexbildner in einer speziellen Druckaufschlussapparatur aufgeschlossen (Abschnitt 7.5). Trotz des Ausschlusses war es in Einzelfällen jedoch nicht möglich die Matrix vollständig zu zerstören und damit der TXRF-Analyse zugänglich zu machen.

Tiron beispielsweise, bildete trotz des Aufschlusses einen großen Trocknungsrückstand auf dem Probenträger. Hierbei handelte es sich wahrscheinlich u. a. um Na₂SO₄, welches bei der vollständigen Zersetzung von *Tiron* entstehen und gezwungenermaßen kristallin nach der Eintrocknung des Analyten zurückbleiben sollte. Generell ist bekannt, dass aromatische

Verbindungen beim Aufschluss im Allgemeinen häufiger zu Problemen führen als Aliphatische ^[120].

Die Tabelle 3-2 zeigt, unterteilt nach den drei dargestellten Gruppen, die mittleren intrinsischen Metallgehalte der untersuchten Komplexbildner. In der Tabelle sind die Mittelwerte der Mittelwerte aufgelistet und die dazugehörige Gesamtstandardabweichung (Standardabweichung des Mittelwertes, Abschnitt 7.10.2) ^[121]. Die einzelnen Mittelwerte wurden mit Hilfe des Grubbs-Tests (P = 0,95) auf Ausreißer inspiziert ^{[122], [123]}. Anhand der tabellierten Werte wird offensichtlich, dass die kommerziellen Verbindungen bei fast allen untersuchten Metallen, ausgenommen des Aluminiums, geringere Gehalte besaßen als die synthetisierten Pyridinonkomplexbildner. Wobei insbesondere im Falle von Al die beiden Mittelwerte der Pyridinone und der Kommerziellen in der gleichen Größenordnung lagen, die Streuungen beider ungefähr gleich groß waren, sodass man hier letztlich von einem vergleichbaren Kontaminationsniveau ausgehen konnte. Die Aluminiumgehalte aller drei Gruppen bewegten sich im Prinzip in der gleichen Größenordnung. Die durchschnittlich niedrigsten Metallgehalte waren gemäß der Tabelle 3-2 dem Chelatbildner *Pyrinan* zuzuordnen. Die um durchschnittlich eine Größenordnung größeren intrinsischen Eisengehalte der Pyridinone gegenüber denen von *Pyrinan* sind auch ein Ausdruck der präparativ aufwendigeren Verfügbarkeit. Während *Pyrinan* im Wesentlichen über eine Einstufen-Synthese erhalten wurde, waren die Pyridinone mittels einer Dreistufen-Synthese zugänglich, die ihrerseits die Möglichkeit zusätzlicher Kontaminationsquellen eröffnete und damit die Metallakkumulationen bedingte.

3.3 SC1-Reinigungsserien mit Metallkontaminationen

3.3.1 Untersuchte Metalle

Während der SC1-Reinigung und daran anschließend bei der Bauelementeherstellung, und hier insbesondere bei den FEOL-Prozessschritten (Abschnitt 2.2) verursachen Metallkontaminationen immerwährende Probleme. Neben den einfachen Alkali- und Erdalkalimetallionen, die in diesem Kontext aber nicht näher betrachtet wurden, spielten vor allen Dingen die ubiquitär verbreiteten Metalle Aluminium und Eisen sowie Übergangsmetalle im Allgemeinen die Hauptrolle. Bei den Übergangsmetallen müssen vor allen Dingen die der dritten Periode hervorgehoben werden. Deshalb richtete sich der Fokus auf die folgenden „Monitorelemente“, die den Reinigungslösungen gezielt zugesetzt wurden, damit der Reinigungseffekt oder die Schutzwirkung der Komplexbildner in Abhängigkeit absichtlicher Kontaminationen gezielter und einfacher studiert werden konnte.

- Al³⁺
- Fe³⁺
- Ni²⁺
- Cr³⁺
- Cu²⁺
- Zn²⁺

Die Reinigungsversuche wurden in solche mit Eisen- und die mit Aluminiumkontaminationen als Leitelement unterschieden, was sich aus der, aber nicht ausschließlich, unterschiedlichen Analytik ergab. In beiden Fällen wurden jedoch auch die verbleibenden, oben aufgelisteten Metallionen mitverfolgt (Cr jedoch nur bei den Reinigungsexperimenten mit Al). Die Unterteilung beider Versuchsreihen ist in den anfangs unterschiedlich definierten Zielsetzungen und versuchstechnischen Unterschieden zu suchen.

3.3.2 Generelle Vorgehensweise

Die Experimente wurden, um die Gefahren unbeabsichtigter Kontaminationen zu minimieren, unter einer Laminarstrombox durchgeführt. Die Analytik der Substrate bzw. der VPD-Proben erfolgte ebenfalls unter Laminarstromboxen. Um das Kontaminationsrisiko durch den Menschen zu minimieren, wurden alle Arbeiten in speziellen Reinraumanzügen durchgeführt. Die Verwendung hochreiner Chemikalien und Lösungsmittel sollte die Kontamination aus den Prozessmedien minimieren und die Bedingungen den industriellen Gegebenheiten anpassen. Alle verwendeten Siliciumsubstrate wurden zuvor einem variablen Konditionierungsschritt unterworfen. Die Reinigungsversuche mit gezielter **Eisenkontamination** (Versuchsserie „**Fe**“) wurden mit Waferbruchstücken (im Anschluss nur noch als „Bruchstücke“ bezeichnet) der Kantenlänge von zwei cm durchgeführt. Diese Bruchstücke

Metallion	Konzentration [mol/L]
Al	3,71*10 ⁻⁸
Fe	1,79*10 ⁻⁸
Zn	1,53*10 ⁻⁸
Cu	1,57*10 ⁻⁸
Ni	1,70*10 ⁻⁸
Cr	1,92*10 ⁻⁸

Tabelle 3-3: Stoffmengenkonzentration der Kontaminanten (jeweils 1 ppbw).

Wurden zu Beginn einer Konditionierung bestehend aus einer ¼/20 SC1-Reinigung bei 70 °C unterzogen. Als Reinigungs- sowie Kontaminationsgefäße kamen solche aus PFA zum Einsatz. Die Bruchstücke wurden auf speziellen „Trägern“ aus PTFE gehandhabt. Alle Reinigungen wurden bei **70 °C** durchgeführt, wozu Wasser in dem Reaktionsgefäß, welches sich seinerseits in einem Wasserbad

befand, vortemperiert wurde und nachdem eine ausreichend hohe Ausgangstemperatur vorlag, erfolgte die Zugabe der erforderlichen Volumina

Experimenteller Teil

NH_3 , H_2O_2 , Multielementstandard und des Komplexbildners, um eine $\frac{1}{4}/20$ **SC1** (Volumenanteile: $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$) zu erhalten. Der Multielementstandard wurde durch die Entnahme entsprechender Volumina aus AAS-Metallstandards der zu untersuchenden Metalle, Mischen der Aliquote und anschließender Verdünnung mit verdünnter HNO_3 präpariert. Direkt im Anschluss fand die Immersion der Bruchstücke statt. Die Reinigung dauerte standardmäßig **10 Minuten**. Abweichende Reinigungszeiten (Tauchzeiten) werden gesondert gekennzeichnet (Abbildung 3-3). Unmittelbar an die Behandlung in der SC1-Lösung schloss sich ein kurzes Wasserbad („Wasserdip“) und die Trocknung im Stickstoffstrom an.

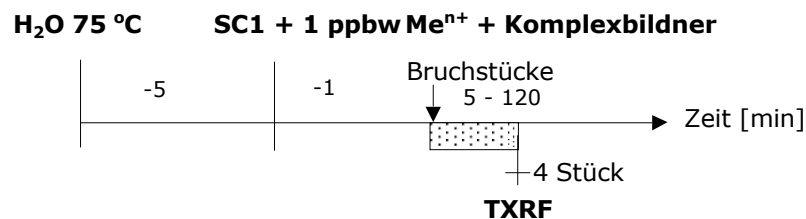


Abbildung 3-3: Schematische Darstellung des Ablaufs der SC1-Reinigungsexperimente der Fe-Serie.

Die Reinigungsversuche gliederten sich in folgende Unterpunkte:

- a) Bestimmung der Referenzwerte:
 - Oberflächenkontamination der Substrate nach ausschließlicher SC1-Reinigung (experimentelle „Hintergrundkontamination“)
 - Oberflächenkontamination der Substrate nach Zusatz von jeweils 1 ppbw der Kontaminanten mit Hilfe des eigens präparierten Multielementstandards (im Folgenden als „Multi“ bezeichnet)
 - Oberflächenkontamination der Substrate in Abhängigkeit von 100 ppmw der zugesetzten Komplexbildner
- b) Bestimmung der Oberflächenkontamination nach Kontamination mit 1 ppbw Multielementstandard in Gegenwart von **100 ppmw**, bei der Versuchsserie „Al“ zusätzlich mit **300 ppmw**, des zu untersuchenden Komplexbildners
- c) siehe Punkt b), jedoch mit variierenden Immersionszeiten

Für alle zu bestimmenden Parameter wurden zwischen vier und fünf Bruchstücke eingesetzt. Die Oberflächenbelegung wurde mit TXRF 8010-Messungen direkt bestimmt. Hierzu war es notwendig die Bruchstücke mit Hilfe eines speziell gefertigten Suszeptors (Abbildung 7-1) in den Strahlengang und die Messkammer einzuschleusen. Auf jedem Bruchstück wurden drei Punkte gemessen, sodass insgesamt genügend Messwerte vorlagen, um einen aussagekräftigen Mittelwert zu bilden. Die Wirksamkeit der Komplexbildner wurde anhand der Differenz der Oberflächenkonzentrationen in Abhängigkeit

des Multielementstandards mit und ohne Zusatz der Komplexbildner (Referenzwert) beurteilt.

Die Komplexbildner wurden, wie auch die Kontaminanten, mit identischen Massenkonzentrationen eingesetzt, einem in der Halbleiterbranche gängigen Konzentrationsmaß (Tabelle 3-3). Das hatte zur Folge, dass erstens unterschiedliche Stoffmengenkonzentrationen vorlagen und zweitens die beobachteten Reinigungsleistungen nicht direkt untereinander vergleichbar waren bzw. die untersuchten Verbindungen bezogen auf ihre Konzentration eine unterschiedliche Wirksamkeit besaßen.

Die Reinigungsversuche mit gezielter **Aluminiumkontamination** (Versuchsserie „Al“) wurden mit ganzen Wafern durchgeführt, wobei für jeden Messpunkt zwei Wafer verwendet wurden. Im Prinzip wurden die gleichen Chemikalien und sonstigen Gerätschaften sowie Vorsichtsmaßnahmen, wie bereits zuvor beschrieben, verwendet bzw. eingehalten. Als Reaktionsgefäße dienten bei diesen Versuchen Kunststoffbehälter aus Polypropylen. Die Wafer wurden zuvor ebenfalls einer Konditionierung unterworfen. Die Sequenz dieses Prozesses ist im Anhang (Abschnitt 7.7.1) gegeben. Es wurden Reinigungen mit **100 ppmw** und **300 ppmw** Komplexbildner durchgeführt. Die Erhöhung der Komplexbilderkonzentration sollte der vermuteten langsameren Komplexbildungskinetik der Aluminiumkomplexe Rechnung tragen.

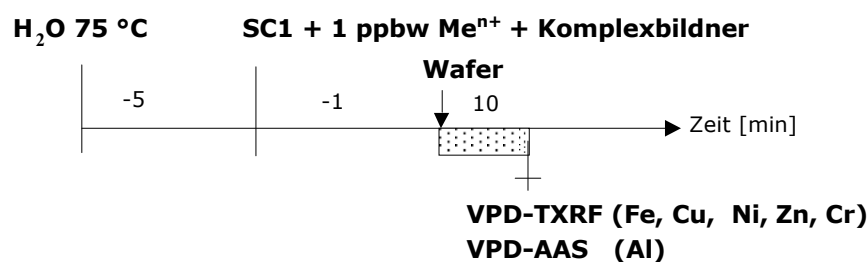


Abbildung 3-4: Schematische Darstellung des Ablaufs der SC1-Reinigungsexperimente der Al-Serie.

Wie auch aus der Abbildung 3-4 ersichtlich, wurden die Metalle von der Waferoberfläche mit Hilfe des sogenannten VPD-DSE/DC-Verfahrens eingesammelt. Als Ätzlösung wurde eine Mischung aus 0,5 % HF und 1 % H_2O_2 verwendet. Der VPD-Tropfen wurde geteilt, Aliquote wurden entnommen und mit GF-AAS und TXRF EXTRA IIA untersucht, um die in der Ätzlösung eingesammelten Metalle zu bestimmen. Die Reinigungseffizienz der Komplexbildner wurde, wie bereits oben erwähnt, beurteilt.

3.3.3 Reinigung und absichtliche Kontamination des Bades mit Eisen

3.3.3.1 Referenzwerte ohne Komplexbildnerzusatz

Als erstes wird das Augenmerk auf die „Hintergrundkontamination“ der Bruchstücke gerichtet. Es handelte sich hierbei um das Kontaminationsniveau, dessen Quellen allein die Prozesschemikalien und die Handhabung der Proben sein konnten. Den verwendeten SC1-Reinigungsbädern wurden sowohl keine Metallkontaminationen als auch keine Komplexbildner zugesetzt. Die Tabelle 3-4 zeigt die durchschnittliche Oberflächenkonzentration der „Monitorelemente“ aller im Folgenden betrachteten Experimente (13). Die Spalten mit den Titeln MW, SD und T repräsentieren den jeweiligen Mittelwert aus den Mittelwerten der Einzelerperimente, die Standardabweichung (SD, Abschnitt 7.10.3) beziehungsweise den zufälligen Fehler (des Mittelwertes) T mit 95 %iger statistischer Wahrscheinlichkeit, wobei letzterer häufig auch als Vertrauensbereich (VB) bezeichnet wird ^[124]. Die relative Streuung wird durch die relative Standardabweichung, auch Variationskoeffizient genannt, und den relativen zufälligen Fehler T ausgedrückt. Die Mittelwerte der Oberflächenkonzentrationen der Einzelerperimente wurden mit Hilfe des Grubbs-Tests (P = 0,95) auf Ausreißer überprüft ^{[122], [123]}. Die letzte Spalte der Tabelle 3-4 gibt an, wie viele Mittelwerte der Einzelversuche vorlagen.

Me	MW 1	SD	T	rel. Streuung		Anzahl
				S	T	
	[10 ¹¹ Atome/cm ²]					
Fe	5,81	± 1,24	± 0,75	± 21 %	± 13 %	13
Zn	2,56	± 0,87	± 0,58	± 35 %	± 23 %	11
Cu	2,69	± 0,52	± 0,35	± 19 %	± 13 %	11
Ni	3,67	± 1,19	± 0,99	± 32 %	± 27 %	8

Tabelle 3-4: Experimentelle Hintergrundkontamination nach zehnmütiger Behandlung in SC1.

Man erkennt, dass die Mittelwerte der Oberflächenbelegungen der einzelnen Versuche und der einzelnen Elemente (mit der Ausnahme von Zn) zwischen 20 % und 35 % um den jeweiligen Mittelwert aus allen Versuchen streuten. In diesem Zusammenhang fallen die Streuungen von Zn und Ni auf. Während für Ni ein dem Cu ähnliches Verhalten erwartet wurde, war die Streuung jedoch doppelt so groß (Streuung von T). Sie konnte bei Ni auf die vergleichsweise wenigen Messpunkte zurückgeführt werden. Die größere Streuung der Zinkbelegungen wurde als Ausdruck der größeren Ubiquität des Metalls gewertet. Fe, welches noch weiter als Zn verbreitet ist, zeigte eine geringere

Streuung als Zn, sodass man die vergleichsweise hohe des Zinks auch als Indikator für zufällige Kontaminationen werten konnte.

Die Oberflächenkonzentrationen von Cu, Ni und Zn waren zwischen dem Faktor 1,5 bis 2 niedriger als die von Fe. Das ist in allen drei Fällen der Bildung von Amminkomplexen in SC1 zuzuordnen. Die Bruttokomplexstabilitätskonstanten der Tetramminkomplexe nehmen von Cu ($\beta_4[\text{CuL}_4] = 12,03$) über Zn ($\beta_4[\text{ZnL}_4] = 8,70$) zu Ni ($\beta_4[\text{NiL}_4] = 7,47$) ab ^[125]. Diese Stabilitätsreihenfolge kann qualitativ die geringere Oberflächenkonzentration von Cu im Vergleich zu Ni verdeutlichen, die fast gleich große von Zn allerdings nicht. Von den genannten Metallionen liegen jedoch noch hydrolytische Spezies vor, welche im gekoppelten Komplexbildungsgleichgewicht mit den entsprechenden Amminkomplexen vorliegen. So besitzt der Hydroxozink-Komplex eine höhere Komplexbildungskonstante als die entsprechenden Komplexe von Cu und Ni. Bei Cu und Ni lagen bei den Einzelexperimenten insgesamt weniger Messpunkte vor, die außerdem einer höheren Streuung als die von Fe und Zn unterworfen waren, da die zu bestimmenden Konzentrationen näher an der jeweiligen Nachweisgrenze (Abschnitt 7.7.1.1) lagen ^[126].

Die durchschnittliche experimentelle SC1-Hintergrundkontamination wurde gemäß Tabelle 3-4 hauptsächlich durch Fe bestimmt. Danach folgten die restlichen Metalle, die in der folgenden Reihe mit abnehmender Bedeutung angeordnet sind:

Fe > Ni > Cu > Zn

Die Tabelle 3-5 zeigt die durchschnittliche Oberflächenkonzentration aller Experimente nach Kontamination mit 1 ppbw Multielementstandard. Die Mittelwerte der Einzelexperimente wurden mit Hilfe des Grubbs-Tests ^{[122], [123]} (P = 0,95) auf das Vorliegen von Ausreißern geprüft.

Me	MW 2	SD	T	rel. Streuung		Anzahl
				S	T	
	[10 ¹¹ Atome/cm ²]					
Fe	17,03	± 2,01	± 1,21	± 12 %	± 7 %	13
Zn	5,15	± 2,12	± 1,28	± 41 %	± 25 %	13
Cu	2,34	± 0,43	± 0,31	± 18 %	± 13 %	10
Ni	3,24	± 0,59	± 0,38	± 18 %	± 12 %	12

Tabelle 3-5: Oberflächenkonzentration nach zehnminütiger Kontamination mit 1 ppbw Multielementstandard aus SC1.

Für Eisen erhielt man einen typischen Wert zwischen 1*10¹² Atome/cm² bis 2*10¹² Atome/cm². Die Belegungen und damit auch die Streuungen für Cu

Experimenteller Teil

und Ni waren im Prinzip identisch mit jenen für unkontaminierte SC1-Lösungen. Hier wurde der Effekt der Ammin-Komplexbildung bei Cu und Ni offensichtlich. Die Vermutung, dass sich Ni ähnlich dem Cu verhalten sollte, wurde hier bestätigt. Die Streuung der Nickelbelegungen reduzierte sich, weil hier einerseits mehr Messpunkte, die andererseits in einem schmalen Konzentrationsbereich verteilt waren, vorlagen. Die Streuung von Zn blieb im Prinzip gleich und unterstrich damit das bereits oben Erwähnte. Die Ammin-Komplexbildung kam auch hier zum Tragen, wenn auch weniger stark ausgeprägt als das bei Cu der Fall war. Hier kann festgehalten werden, dass sich die durchschnittliche Belegung annähernd verdoppelt hatte, obgleich die Streuungen mit und ohne Zusatz des Multielementstandards so groß waren, dass eine erhebliche Überlappung beider Streubereiche gegeben war. Die Prüfung auf Identität und Vergleich der beiden Mittelwerte der Mittelwerte der SC1-Hintergrundkontamination und desjenigen nach Kontamination mit 1 ppbw Multielementstandard mit Hilfe des nichtparametrischen Wilcoxon-Tests (Abschnitt 7.10.1) zeigte statistisch untermauert das bereits Erwähnte (Tabelle 3-6) ^{[127], [128], [129]}. Es wurde eine Irrtumswahrscheinlichkeit von 5 % gewählt. Das bedeutet, dass die Wahrscheinlichkeit P einen Fehler (1. Art) zu begehen beidseitig jeweils 2,5 % beträgt, oder umgekehrt, dass die Aussage, ob die beiden Mittelwerte übereinstimmen oder nicht mit 95 %iger statistischer Wahrscheinlichkeit ($P = 0,95$) getroffen werden kann.

Me	MW 1	MW 2	Wilcoxon-Test
	SC1-Hintergrund [10 ¹¹ Atome/cm ²]	1 ppbw Multi	MW 1 = MW 2 ? beidseitig P(0,95)
Fe	6,07	17,03	NEIN
Zn	2,51	5,15	NEIN
Cu	2,69	2,34	JA
Ni	3,67	3,24	JA

Tabelle 3-6: Vergleich der mittleren Oberflächenkonzentrationen der untersuchten Kontaminanten in Abhängigkeit der o. g. Versuchsbedingungen unter Zuhilfenahme des Wilcoxon-Tests.

Die untersuchten Metalle nahmen somit die nachstehende Reihenfolge mit fallender Gewichtung als Kontaminanten in Erscheinung zu treten ein:

Fe > Zn > Ni > Cu

3.3.3.2 Referenzwerte mit Komplexbildnerzusatz

Die folgende Abbildung 3-5 zeigt die Oberflächenkonzentrationen von Fe, Zn, Cu und Ni in Abhängigkeit von jeweils 100 ppmw zugesetztem Komplexbildner nach zehnminütigem Eintauchen in SC1. Die schwarzen durchgezogenen Linien symbolisieren die durchschnittliche SC1-Hintergrundkontamination aus allen Versuchen (13), die gepunkteten Linien repräsentieren die zugehörigen Standardabweichungen der Einzelversuche um den Mittelwert (Werte s. Tabelle 3-4). Die auf der Abszisse aufgetragenen Komplexbildner sind in den folgenden Diagrammen einer sich nicht offensichtlich erschließenden Gliederung unterworfen. Im ersten Drittel erscheinen die kommerziellen Komplexbildner, während auf die beiden verbleibenden Drittel die (selbst)synthetisierten Verbindungen entfallen. Dieser Teil ist so gruppiert, dass zuerst die Verbindungen auftreten, die der Kategorie „Komplexbildner“ (namentlich die Pyridinone) zuzuordnen sind, und schließlich die Verbindung *Pyriman*, Kategorie „Chelatbildner“, aufgetragen ist. Die Pyridinone sind so angeordnet, dass die Kettenlänge der Seitenkette der Position 1 des Ringes (Stickstoffatom), als übergeordnetes Kriterium und untergeordnet die Modifikation in der Seitenkette an der Ringposition 2, von links nach rechts zunimmt. Zur Unterscheidung des bei den Experimenten verwendeten DMHP mit dem, welches selbst synthetisiert wurde, wurde das kommerzielle Produkt als *DMHP-A* bezeichnet. Die Verbindungen *DMHP-A* und *DMHP* (synthetisiert) sind direkt nebeneinander angeordnet, damit sich beide besser vergleichen lassen. Verschiedene Chargen eines Komplexbildners sind zur besseren Unterscheidung mit einer am Ende des Namens mit Bindestrich angefügten römische Ziffer gekennzeichnet (z. B. *1-EMHP-I*, im Gegensatz dazu wurde von Tiron die gleiche Charge verwendet).

Im Falle von Fe deutete sich durch den Zusatz der Komplexbildner eine leichte Reduzierung der Oberflächenkonzentration, gemessen am durchschnittlichen SC1-Hintergrund, an. Bei den Zinkwerten sah man, dass die beiden Komplexbildner *DMHP* und *DMHP-A* zu sehr starken Abweichungen führten. Eine entweder teilweise Zerstörung des Komplexbildners, oder die niedrigere Komplexstabilitätskonstante der Zinkkomplexe ($\beta_2[\text{ZnL}_2] = 13,53$) im Vergleich zu denen aus Eisen, konnten in diesem Fall die erhöhte Zinkabscheidung begünstigen. Außerdem besaßen die kommerziellen Komplexbildner einen durchschnittlich geringeren intrinsischen Zinkgehalt als die synthetisierten Pyridinone, sodass deren unterschiedliche Wirksamkeit als Indikator hierfür erachtet werden konnte. Das Gesagte war auch auf die Verbindung *1-EMHP-I* und untergeordnet auf *2-EMHP* zutreffend, die ihrerseits auch einen überdurchschnittlichen intrinsischen Zinkgehalt besaßen. Hinsichtlich der Zinkkontaminationen erzielten die kommerziell erhältlichen Komplexbildner eine bessere Wirkung als die (selbst)synthetisierten.

Experimenteller Teil

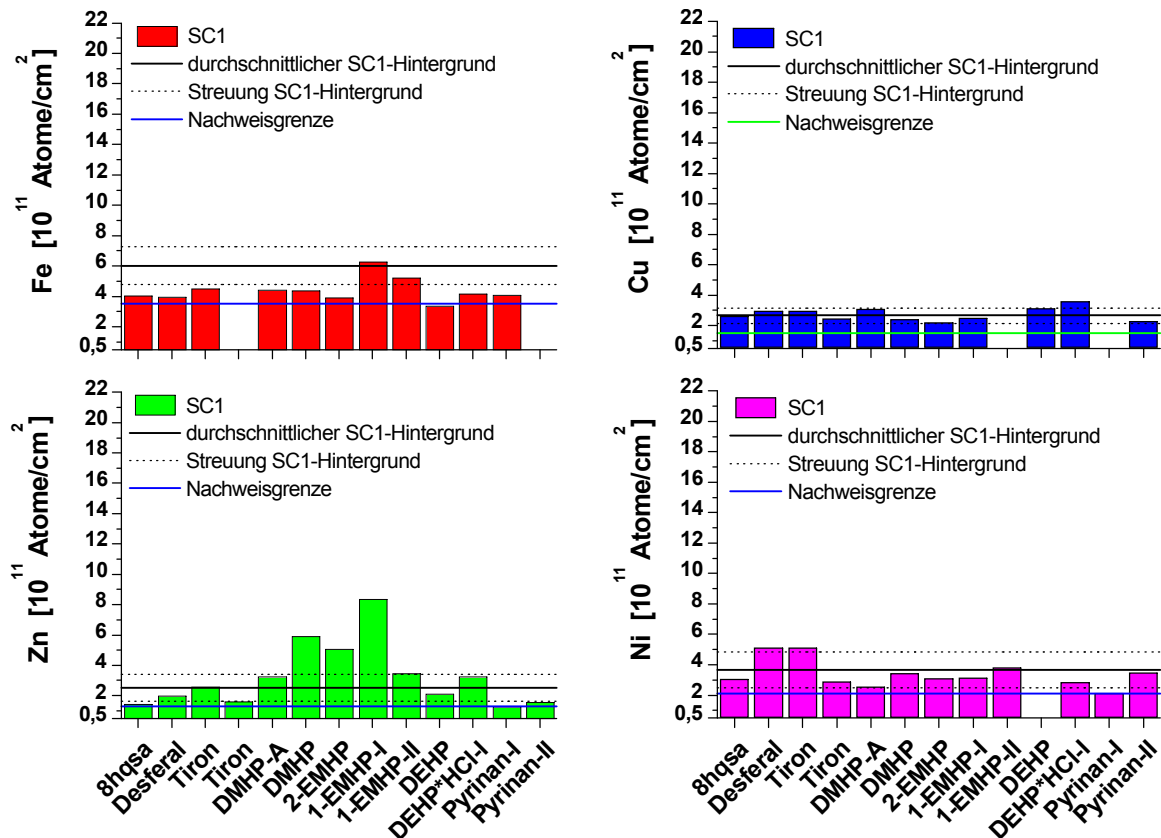


Abbildung 3-5: Oberflächenkonzentrationen nach zehnminütiger Behandlung in SC1 mit 100 ppmw verschiedener Komplexbildner.

Die Cu- und Ni-Kontaminationen wurden, wie es zu erwarten war, von der Anwesenheit der Komplexbildner nicht signifikant beeinflusst. Darüber hinaus unterlagen die einzelnen Messwerte für Cu und Ni, aufgrund ihrer Nähe zur jeweiligen Nachweisgrenze, einer höheren Streuung als beispielsweise die Oberflächenkonzentrationen von Fe.

Insgesamt konnte man also festhalten: *das Einbringen eines der untersuchten Komplexbildner in der gewählten Konzentration führte, von den beiden Ausnahmen abgesehen, im Vergleich zu den durchschnittlichen SC1-Hintergrundkontaminationen nicht zu einem signifikanten Anstieg der durchschnittlichen Oberflächenkonzentrationen der Siliciumbruchstücke.*

In den beiden folgenden Abbildungen symbolisieren die gelben Säulen die Oberflächenkonzentrationen auf den Bruchstücken nach dem Zusatz von 100 ppmw der zu untersuchenden Komplexbildner. Die in den gelben Säulen eingetragenen Zahlen geben die prozentuale Ab- bzw. Zunahme der jeweiligen Oberflächenbelegung gegenüber den SC1-Hintergrundkontaminationen wieder. Die anderen Säulen (rot, grün, blau und magentafarben) repräsentieren die SC1-Hintergrundkontaminationen der jeweiligen Elemente (d. h. ohne Komplexbildnerzusatz). Fehlende Säulen stehen für fehlende (nicht detektierte) bzw. unterhalb der jeweiligen Nachweisgrenze liegende Messwerte.

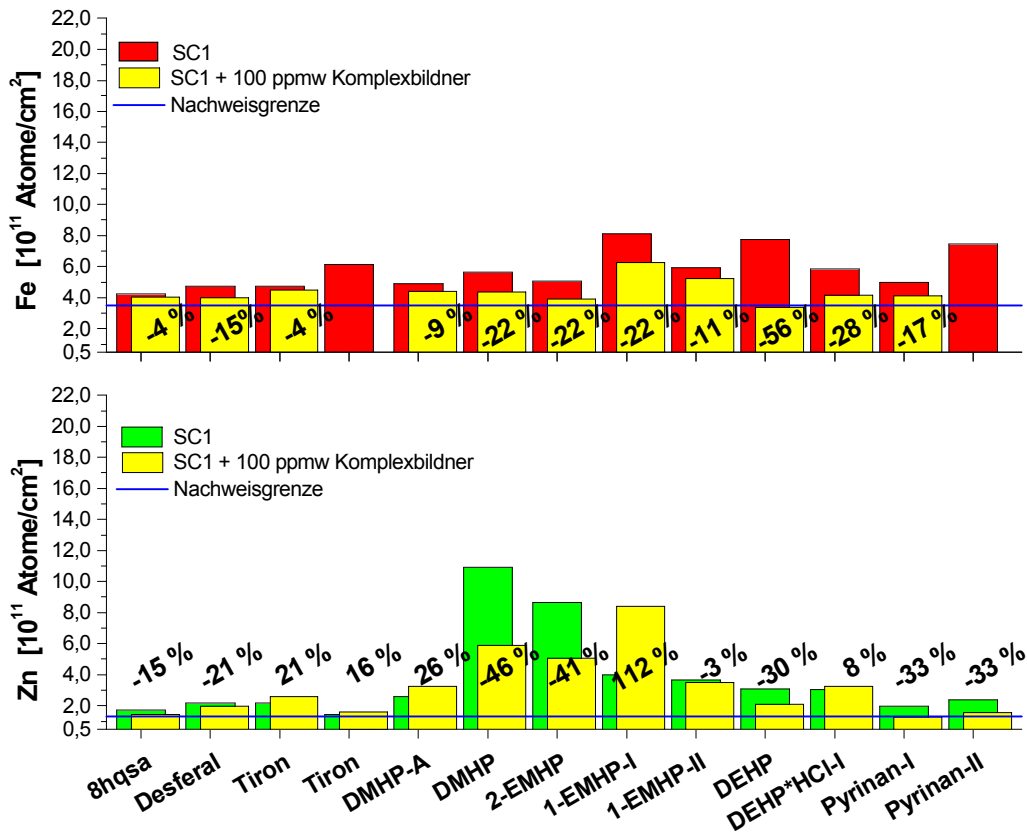


Abbildung 3-6: Oberflächenkonzentrationen von Fe (oben, rot) und Zn (unten, grün) in Abhängigkeit von zehnmütiger Behandlung in SC1 ohne und mit 100 ppmw diverser Komplexbildner (gelb).

In vielen Fällen konnte im Vergleich zur SC1-Hintergrundkontamination eine leichte Reduktion der Oberflächenkonzentration erkannt werden. Am ausgeprägtesten war dieser Effekt bei den Eisen- bzw. den Zinkwerten. Außer *Desferal*[®] ($\beta_1[\text{FeHL}] = 30,6$) führten alle verwendeten Komplexbildner zu einer Reduktion der Eisenbelegung im Vergleich zu den jeweiligen Referenzen. Das Spektrum der verwendeten Pyridinonkomplexbildner ergab im Mittel eine 25 %ige Reduktion der Oberflächenkonzentration von Fe. Selbst die Pyridinonkomplexbildner *1-EMHP-I* ($\beta_3[\text{FeL}_3] = 37,7$) und *2-EMHP* sowie der Chelatbildner *Pyrinan-I* (Abschnitt 3.2), die einen überdurchschnittlichen intrinsischen Eisengehalt besaßen, erzielten hier durchweg positive Ergebnisse. Weniger günstig schien sich die Verwendung von *8hgsa* ($\beta_2[\text{FeL}_2] = 22,8$), *Desferal*[®] und in einem Fall von *Tiron* ($\beta_3[\text{FeL}_3] = 46,9$) auszuwirken. Allerdings lagen auch in diesen Fällen die SC1-Referenzbelegungen zum Teil deutlich niedriger als bei den vergleichbaren Experimenten.

Bei den Zinkbelegungen war der Trend zur Reduktion der Oberflächenkonzentration bereits deutlich weniger ausgeprägt und es waren teilweise signifikant negative Effekte, sprich Erhöhung des Kontaminationsniveaus, zu beobachten. Die Pyridinonkomplexbildner verhielten sich hier uneinheitlich: einer teilweisen deutlichen Reduktion (*DMHP*, *2-EMHP*) stand eine erhebliche Kontamination der Substratoberfläche gegenüber (*1-EMHP-I*). Die Reinigungswirkung von *DMHP* ($\beta_2[\text{ZnL}_2] = 13,53$)

Experimenteller Teil

und 2-EMHP ging jedoch ihrerseits von Oberflächen mit einem deutlich ausgeprägteren Kontaminationsniveau der Referenzproben aus, sodass in diesen Fällen ein positiver Effekt leichter evident war, als wenn eine insgesamt geringere Hintergrundkontamination den Bezugspunkt stellte. Das in Erscheinung treten von 1-EMHP-I als Zinkkontaminationsquelle wurde dessen überdurchschnittlichen Zinkgehalt zugeordnet. Bemerkenswert waren auch das relativ gute Abschneiden von DEHP und DEHP*HCl, wobei ersteres einen 1-EMHP-I vergleichbaren intrinsischen Zinkgehalt besaß. Da sich beide Verbindungen (DEHP und 1-EMHP-I) hinsichtlich Zn konträr verhielten, konnte auf eine bevorzugte Komplexbildung von Zn durch DEHP ($\beta_3[\text{ZnL}_3] = 18,91$; $\beta_2[\text{ZnL}_2] = 13,79$), was sich aber nicht in dessen Komplexbildungskonstanten widerspiegelt, oder auf eine schnellere oxidative Zersetzung von 1-EMHP-I rückgeschlossen werden. Schließlich war bei der Verwendung von Pyrinan ein deutlicher Trend zur Reduktion der Zinkbelegungen erkennbar, obwohl Pyrinan-I über einen eine Größenordnung über dem Durchschnitt liegenden intrinsischen Zinkgehalt besaß. Hier deutete sich möglicherweise bereits an, dass Pyrinan unter den vorliegenden Bedingungen ein guter Komplexbildner für Zn war.

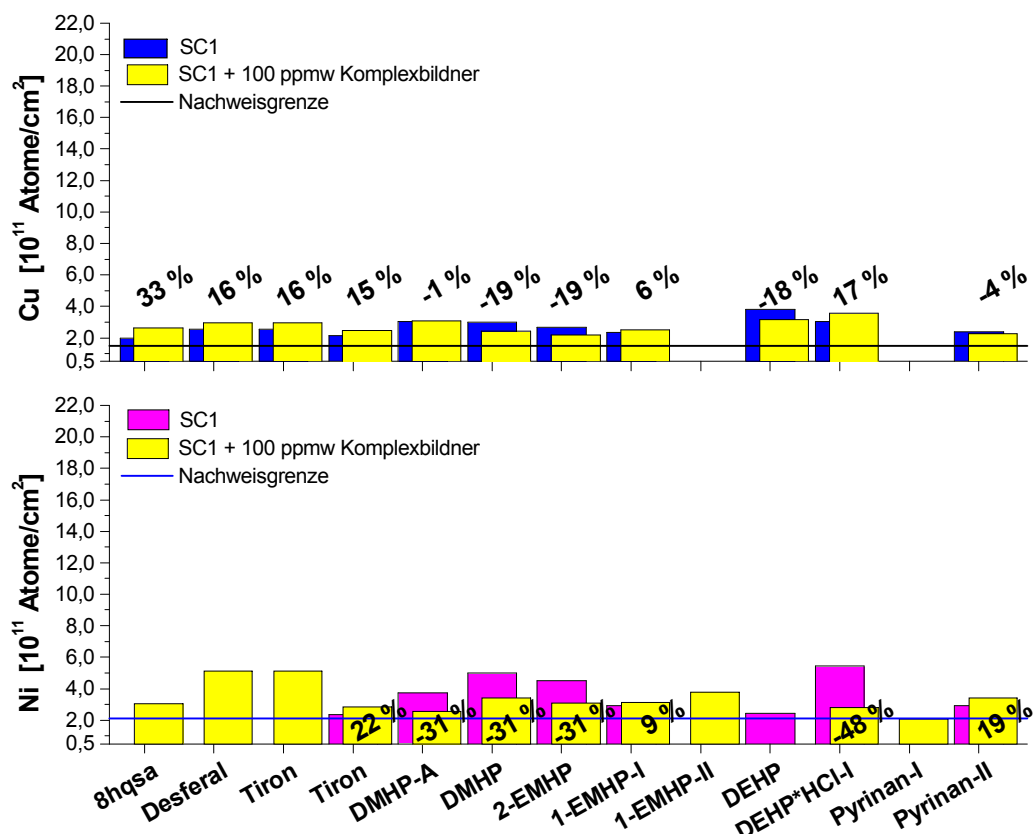


Abbildung 3-7: Oberflächenkonzentrationen von Cu (oben, blau) und Ni (unten, magentafarben) in Abhängigkeit von zehnmütiger Behandlung in SC1 ohne und mit 100 ppmw diverser Komplexbildner (gelb).

Bei Cu waren wenig ausgeprägte Tendenzen zu erkennen. Die Pyridinonkomplexbildner führten im Mittel zu einer ~ 5 %igen Reduktion der

Oberflächenkonzentration. Selbst die überdurchschnittlich mit Cu kontaminierten Komplexbildner *DMHP* ($\beta_2[\text{CuL}_2] = 19,61$) und *Pyriman-I* traten hier nicht als Kontaminationsquellen in Erscheinung. Umgekehrt zeigten die mit einem deutlich geringeren intrinsischen Kupfergehalt behafteten kommerziellen Verbindungen kein, von den anderen Verbindungen hervorzuhobendes, positives Verhalten. Insgesamt waren die Messwerte für Cu mit größeren Messfehlern behaftet, sodass in diesem Bereich eine eindeutige Zu- oder Abnahme der Oberflächenkonzentration schwierig zu beurteilen war. Bei *8hgsa* war der Trend zu erkennen, dass die Verbindung sich als Kontaminationsquelle verhalten könnte, obschon es eine vergleichsweise hohe Komplexbildungskonstante ($\beta_2[\text{CuL}_2] = 21,9$) für Cu besitzt. Wie aus der Abbildung 3-7 hervorgeht, lagen alle Messwerte mit Komplexbildnerzusatz um den Mittelwert der SC1-Hintergrundkontamination und dessen Streuung gruppiert (Tabelle 3-4).

Die Nickelkonzentrationen wurden von den Pyridinonkomplexbildnern im Mittel um $\sim 20\%$ gesenkt. Die restlichen Verbindungen, *Pyriman*, *Desferal*[®] ($\beta_1[\text{NiHL}] = 10,90$), *Tiron* ($\beta_2[\text{NiL}_2] = 14,90$) und *8hgsa* ($\beta_2[\text{NiL}_2] = 16,77$; $\beta_3[\text{NiL}_3] = 22,93$) verhielten sich unter den Versuchsbedingungen als Kontaminationsquellen. Die im Mittel stärkere Beeinflussung der Nickelkonzentrationen war zum einen Ausdruck der um fünf Größenordnungen geringeren Bruttokomplexstabilitätskonstante des Tetramminnickelkomplexes ($\beta_4[\text{NiL}_4] = 7,47$) gegenüber der des entsprechenden Kupferkomplexes ($\beta_4[\text{CuL}_4] = 12,03$). Somit konnten hier zusätzliche Komplexbildner effizienter um Ni als Zentralion wettbewerben. Andererseits ist aber die Affinität der verwendeten Komplexbildner zu Ni generell geringer ausgeprägt als die zu Cu. Und letztlich gilt auch hier das zur Situation von Cu abschließend bemerkte.

3.3.3.3 Reinigung mit Komplexbildnern in Gegenwart von Eisen

Im Folgenden soll die Reinigung von Siliciumsubstraten und die Eignung der Komplexbildner, die in Abschnitt 3.3.1 aufgelisteten und gezielt zugesetzten Kontaminanten von der Oberfläche fern zu halten, genauer betrachtet werden. Wie aus den Referenzversuchen deutlich wurde, sind die Komplexbildner während der zehninütigen Immersion der Siliciumsubstrate selbst keine nennenswerten Kontaminationsquellen. Untersucht wurde das Reinigungsverhalten bzw. die Oberflächenbelegung in Abhängigkeit von 1 ppbw Multielementstandard und 1 ppbw Multielementstandard mit 100 ppmw Komplexbildner. In den Abbildungen repräsentieren die gelben Säulen die Oberflächenkonzentrationen der Metalle nach Behandlung mit den Komplexbildnern. Fehlende Säulen weisen auf nicht detektierte Oberflächenkonzentrationen hin. Die in den Säulen eingetragenen Werte geben die prozentuale Ab- bzw. Zunahme der jeweiligen Oberflächenbelegung gegenüber dem (Referenz)Wert mit 1 ppbw Multielementstandard an.

Experimenteller Teil

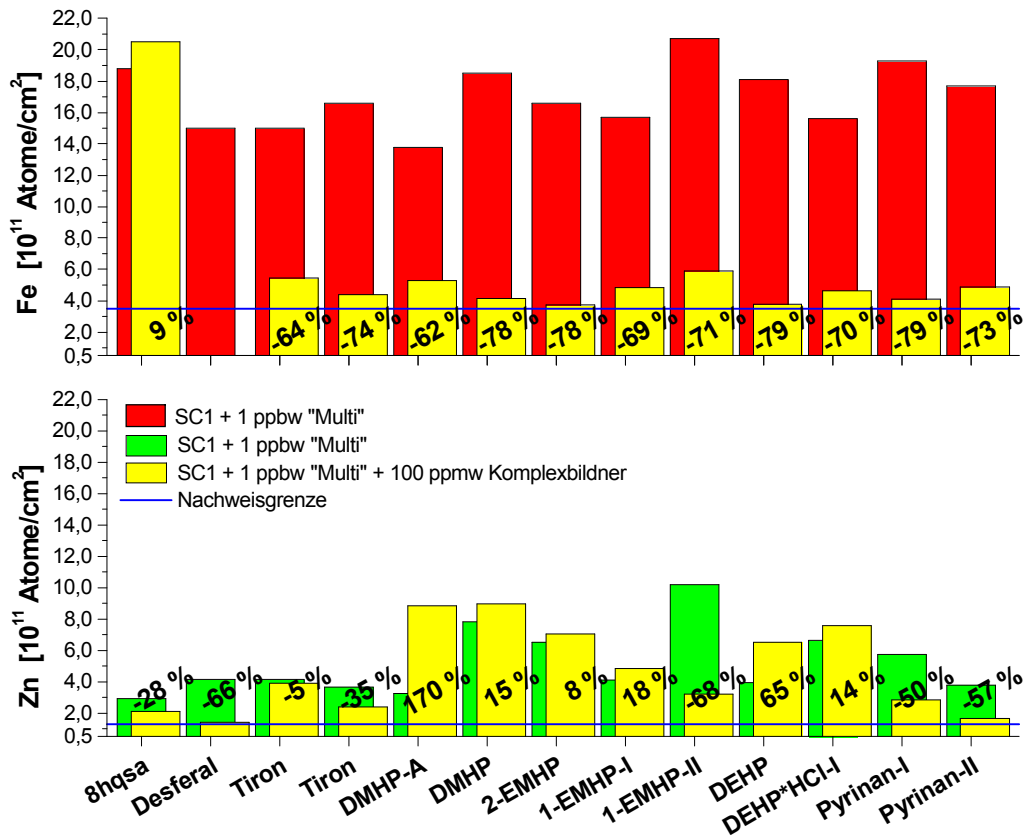


Abbildung 3-8: Oberflächenkonzentrationen von Fe (oben, rot) und Zn (unten, grün) nach zehnmütiger Behandlung in SC1 in Abhängigkeit von 1 ppbw Multielementstandard und im Vergleich zu der in Abhängigkeit von 1 ppbw Multielementstandard und 100 ppmw verschiedener Komplexbildner (gelb).

Somit geht aus der Abbildung 3-8 eindeutig hervor, dass alle eingesetzten Komplexbildner, ausgenommen von *8hgsa* ($\beta_2[\text{FeL}_2] = 22,8$), in der Lage waren, die behandelten Siliciumoberflächen gegenüber der Deposition von Fe zu schützen. Die Nichteignung von *8hgsa*, gemessen an den restlichen Komplexbildnern, hatte sich bereits im Abschnitt 3.3.3.2 angedeutet. Alle positiv bewerteten Verbindungen zeigten ein prozentual ähnliches Wirkungsspektrum. Im Falle von *Desferal*[®] ($\beta_1[\text{FeHL}] = 30,6$) konnte kein Fe mehr auf der Oberfläche detektiert werden. Die erzielten Oberflächenkonzentrationen lagen sämtlich, ausgenommen derer von *8hgsa*, im Bereich der durchschnittlichen SC1-Hintergrundkontamination oder noch darunter.

Bei Zn zeigten die kommerziellen Komplexbildner eine deutlich bessere Wirkung als die synthetisierten Pyridinone. Die Pyridinone riefen in allen Fällen, ausgenommen den Versuch mit *1-EMHP-II*, eine zusätzliche Kontamination hervor. Die Kontaminationen waren von den individuellen Komplexstabilitätskonstanten der Zinkkomplexe abhängig, die sich bei allen getesteten Pyridinonen jedoch in der gleichen Größenordnung bewegen. Da die Kontaminationsniveaus relativ stark streuten, lag der Schluss nahe, dass, neben den Komplexbildnern als Quelle, die jedoch bereits in Vorversuchen ausgeschlossen werden konnte (Abschnitt 3.3.3.2), unsystematische

Kontaminationen in Frage kamen. Besonders frappant war in diesem Zusammenhang die Kontamination bei *DMHP-A* gegenüber der von *DMHP*: die Kontamination von *DMHP-A* überstieg die von *DMHP* um, prozentual gesehen, das Zehnfache. Die sich im Durchschnitt der jeweils betrachteten Komplexbildnergruppen befindenden intrinsischen Metallgehalte von *DMHP* und *DMHP-A* konnten dieses Ergebnis allerdings nicht plausibel machen (Tabelle 3-2). Eine externe Kontaminationsquelle war sehr wahrscheinlich. Die bei den Referenzwerten beobachtete Zinkkontamination durch *1-EMHP-I* wurde reproduziert, der beobachtete positive Einfluss von *2-EMHP*, mit ebenfalls überdurchschnittlichem intrinsischem Zinkgehalt, jedoch nicht. Vielversprechend waren die Ergebnisse von *Pyrinan*. In beiden Versuchen wurde die Zinkkonzentration, trotz, dass *Pyrinan-I* einen überdurchschnittlichen intrinsischen Zinkgehalt besaß, um die Hälfte reduziert. Dieses Verhalten deutete sich bereits als Trend bei den SC1-Referenzen mit Komplexbildnerzusatz (ohne Multielementstandard) an (Abbildung 3-6). Auf die Darstellung eines der Abbildung 3-7 entsprechenden Diagramms für Cu und Ni wurde verzichtet.

Die Oberflächenkonzentrationen von Cu und Ni wurden von den untersuchten Komplexbildnern weder signifikant positiv noch negativ beeinflusst. Alle detektierten Oberflächenkonzentrationen lagen sowohl nach der Kontamination mit 1 ppbw Multielementstandard als auch nach der Reinigung mit Hilfe der Komplexbildner in Gegenwart von ebenfalls 1 ppbw Multielementstandard im Bereich der durchschnittlichen experimentellen SC1-Hintergrundkontamination.

3.3.3.3.1 Reihenfolge der Wirksamkeit der Komplexbildner

Rechnete man die verwendeten Massenkonzentrationen der Komplexbildner in die betreffenden Stoffmengenkonzentrationen um und definierte aus dem Verhältnis der prozentual reduzierten Oberflächenkontamination von Fe^1 zur eingesetzten Konzentration der Komplexbildner (in mmol/L) einen „Effizienzquotienten“, dann ergab sich die in der Tabelle 3-7 dargestellte Situation.

Im Falle von *Desferal*[®] wurde die prozentuale Reduktion im Vergleich zur Referenzbelegung derart abgeschätzt, um unter die Nachweisgrenze von $3,5 \cdot 10^{11}$ Fe-Atome/cm² zu gelangen.

Als Bezugselement wurde Fe gewählt, weil hier die deutlichsten Auswirkungen der Komplexbildnerzugabe zu verzeichnen waren. Somit zeigt die Tabelle 3-7 eindeutig, dass der Komplexbildner *Desferal*[®] ($\beta_1[\text{FeHL}] = 30,6$) unter den gegebenen Bedingungen deutlich am effektivsten war, gefolgt von *Pyrinan* ($\beta_1[\text{FeL}] = 49,98$) und *Tiron* ($\beta_3[\text{FeL}_3] = 46,9$). Frühere experimentelle Ergebnisse von *Desferal*[®] konnten damit reproduziert werden [57].

¹ im Vergleich zu den Referenzwerten nach Kontamination mit 1 ppbw Multielementstandard

Komplexbildner	c [mmol/L]	Reduktion [%]	„Effizienz“
8hqsa	0,44	-9	-20
DMHP-A	0,72	62	86
1-EMHP-I	0,65	69	105
DMHP	0,72	78	108
1-EMHP-II	0,65	71	108
2-EMHP	0,65	78	119
DEHP	0,60	79	132
DEHP*HCl	0,49	70	142
Tiron	0,32	64	201
Tiron	0,32	74	232
Pyrinan-II	0,20	73	359
Pyrinan-I	0,20	79	389
Desferal®	0,18	77	426

Tabelle 3-7: „Effizienz“ der eingesetzten Komplexbildner (100 ppmw) die Oberflächenkontamination von Siliciumoberflächen durch Fe in Gegenwart von 1 ppbw Multielementstandard gegenüber den Referenzversuchen mit 1 ppbw Multielementstandard in SC1 zu reduzieren. Die Komplexbildner sind in der Tabelle nach zunehmender „Effizienz“ angeordnet.

Die Reihenfolge spiegelt auch die Abnahme der individuellen Komplexstabilitätskonstanten der jeweiligen Komplexe mit Fe wieder, wobei die Stellung von *Desferal*® aber im Widerspruch zu eben Festgestelltem ist. An die drei wirksamsten Komplexbildner schließt sich *DEHP*HCl* ($\beta_3[\text{FeL}_3] = 36,74$), mehr oder weniger dicht gefolgt von den restlichen Pyridinonen, an. Das Spektrum der Pyridinone könnte der individuellen intrinsischen Metallkontamination in Kombination mit den absichtlich zugesetzten Kontaminanten zugeordnet werden, obgleich ein Einfluss der intrinsischen Metallgehalte auf das Kontaminationsverhalten durch die Komplexbildner anhand der im Abschnitt 3.3.3.2 dargestellten Versuche eigentlich ausgeschlossen werden konnte. Eine unterschiedliche Oxidationsbeständigkeit der einzelnen Pyridinone erscheint in diesem Zusammenhang plausibel, zumal die jeweiligen Komplexstabilitätskonstanten der Fe(III)-Komplexe aller Pyridinone vergleichbar sind.

Unter Bezugnahme auf die oben getroffene Definition der „Effizienz“ konnte man die folgende Ordnung (mit von links nach rechts) abnehmender Wirksamkeit der Komplexbildner aufstellen:



Eine analoge Reihe, welche die Wirksamkeit gegenüber der in der Lösung vorliegenden Zinkkontaminationen beschreibt, führte mit einer Ausnahme zu dem bereits oben gezeigten Ergebnis. Der Komplexbildner *1-EMHP* hatte nun die Position von *DEHP*HCl* eingenommen.

3.3.3.3.2 Einfache Stabilitätsbetrachtung der Komplexbildner

Von fast allen getesteten Komplexbildnern wurde die vom Badalter abhängige Stabilität und damit verbunden deren vom jeweiligen Badalter abhängige Zunahme der Oberflächenkontamination der Kontaminanten, untersucht. Hierzu wurden SC1-Lösungen, wie im Abschnitt 3.3.2 beschrieben, hergestellt, die Bruchstücke aber nicht nach der zehnminütigen Behandlung, sondern nach x Minuten aus dem Bad entnommen („Badalter“). Bei *Pyrimin* wurde davon leicht abweichend vorgegangen: die SC1-Lösung wurde für x Minuten vorgewärmt und dann wurden die Bruchstücke einer zehnminütigen Behandlung unterzogen („Badalter + Tauchzeit“). Im Kommenden werden aber nur die Ergebnisse für die effektivsten Verbindungen (ausgenommen *Desferal*[®]), *Pyrimin-II*, *Tiron* und *DEHP*HCl*, dargestellt.

In den Abbildungen 3-9, 3-11 und 3-13 stehen die roten Säulen für die Eisenbelegung in Abhängigkeit von dem Behandlungs-(Bad)alter (die Skalierung der Ordinate ist nun logarithmisch), während die zyanfarbenen Säulen die prozentuale Reduzierung der Oberflächenkonzentration gegenüber dem Referenzwert angeben. Die Referenzwert wird durch die fett eingezeichnete schwarze Horizontale symbolisiert, die der Oberflächenkonzentration von Fe nach Kontamination mit 1 ppbw Multielementstandard entspricht. Die Beeinflussung der Oberflächenkonzentrationen der Elemente Cu, Zn und Ni sind jeweils in einer Grafik mit ihrer prozentualen Veränderung als Funktion des Badalters zusammengefasst.

Die Abbildung 3-9 zeigt die Eisenbelegungen in Abhängigkeit der Bad- und Tauchzeit des Komplexbildners *Pyrimin-II*. Die sehr gute Reinigungswirkung, die sich bereits in der Abbildung 3-8 andeutete, wurde hier reproduziert. *Pyrimin-II* konnte die Eisenkonzentration über den ganzen untersuchten Zeitraum um mehr als 60 % gegenüber dem Referenzwert ($1,77 \cdot 10^{12}$ Atome/cm²) ohne Komplexbildner senken. Die Konzentrationen von Fe lagen damit für jeden Zeitpunkt unterhalb der durchschnittlichen SC1-Hintergrundkontamination (Abbildung 3-6 und Tabelle 3-4). Die Oberflächenbelegung von Fe steigt absolut mit zunehmendem Badalter leicht an. Die relative Zunahme zwischen dem Zeitpunkt 20 Minuten und 120 Minuten beträgt 40 %, wobei aber anzumerken ist, dass alle Messwerte, außer dem für 120 Minuten, mit einem großen Messfehler behaftet sind. Dieser Trend konnte einerseits die zunehmende Zersetzung des Komplexbildners widerspiegeln, andererseits aber auch dessen sehr hohe Komplexstabilitätskonstante mit Fe ($\beta_1[\text{FeL}] = 49,98$). Bei dem

Experimenteller Teil

Zeitabhängigkeitsversuch von *Pyrinan-I*, der im Ablauf den folgenden Experimenten gleich, wurde dessen Stabilität zwischen einem Badalter von 60 Minuten und 120 Minuten liegend bestimmt.

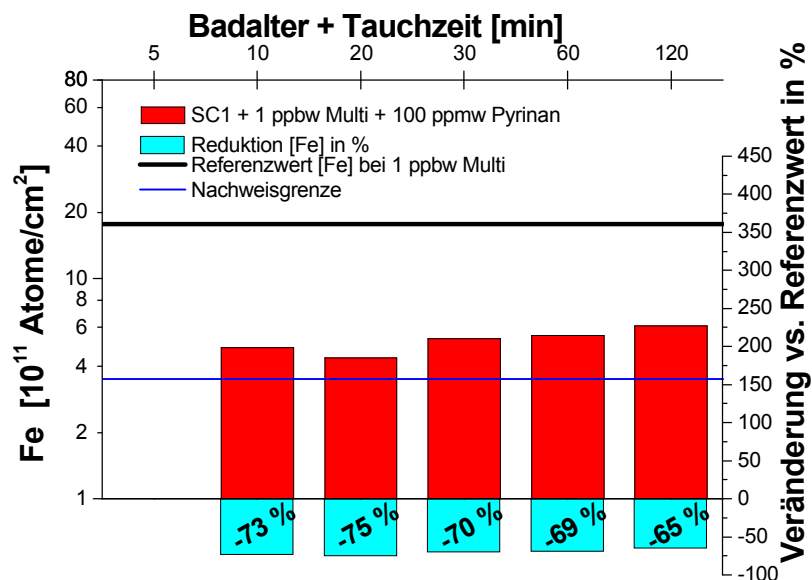


Abbildung 3-9: Oberflächenkonzentrationen von Fe in SC1 in Abhängigkeit von 100 ppmw Pyrinan-II und des Badalters. Es wurde mit 1 ppbw Multielementstandard kontaminiert.

In der Abbildung 3-10 sind die prozentualen Reduktionen der verbleibenden drei Elemente Cu, Zn und Ni gezeigt. Hier wird deutlich, dass *Pyrinan* auf die Belegung mit Cu keinen nennenswerten positiven, aber auch keinen negativen Einfluss hatte. Im Falle von Ni zeigte sich nach 30 Minuten ein Anstieg der Kontamination von unter der Nachweisgrenze liegend auf das 1,5-fache des Referenzwertes, entsprechend einer 50 %igen Steigerung des Kontaminationsniveaus. Diese Zunahme war jedoch unsystematisch, da sich bei den folgenden Messpunkten diese hohe Zunahme nicht bestätigte. Man konnte es allenfalls als Trend werten, dass die Oberflächenkonzentration von Ni nach längerem Badalter, infolge möglicher Zerstörung des Komplexbildners zuzunehmen, begann.

Demgegenüber beeinflusste *Pyrinan-II* die Oberflächenkonzentration von Zn wesentlich. Wie sich bereits aus der Abbildung 3-5 und der Abbildung 3-6 entnehmen ließ, führte die Anwendung von Pyrinan zur Halbierung der Zinkbelegungen im Vergleich zu solchen mit 1 ppbw Multielementstandard versetzten SC1-Lösungen. Dieses Ergebnis reproduzierte sich hier. In Abhängigkeit von dem Badalter konnte festgehalten werden, dass nach einer „Inkubationsphase“ von 30 Minuten die Belegung deutlich anzusteigen begann. Hier machte sich scheinbar die Zersetzung des Komplexbildners bemerkbar, der für Zn eine um Größenordnungen geringere Komplexstabilitätskonstante besitzt als beispielsweise für Fe. Dadurch war die Zinkbelegung sensibler gegenüber den in der Lösung möglicherweise

stattfindenden Konzentrationsänderungen infolge oxidativer Zersetzung des Komplexbildners.

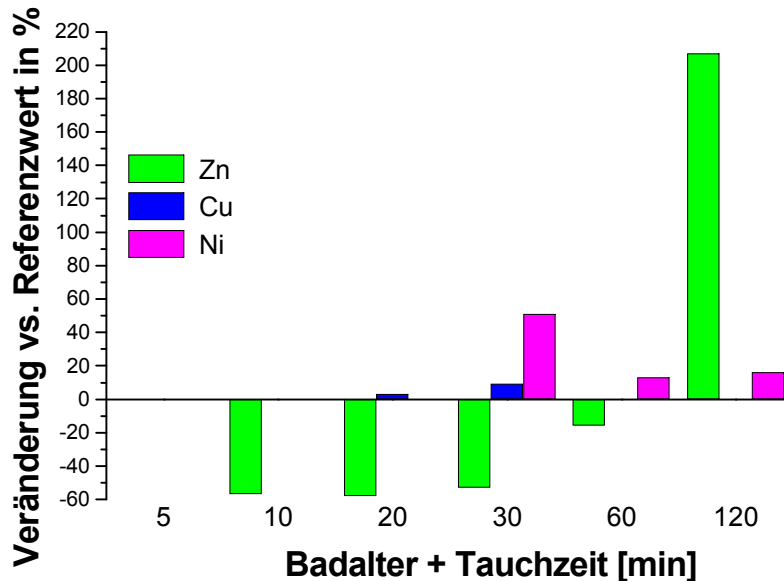


Abbildung 3-10: Prozentuale Veränderung der Oberflächenkonzentrationen von Zn (grün), Cu (blau) und Ni (magentafarben) nach variabler Badalterung vor der Immersion in Abhängigkeit von 1 ppbw Multielementstandard und 100 ppmw Pyrinan-II gegenüber dem Referenzwert. Fehlende Balken repräsentieren nicht detektierte Konzentrationen.

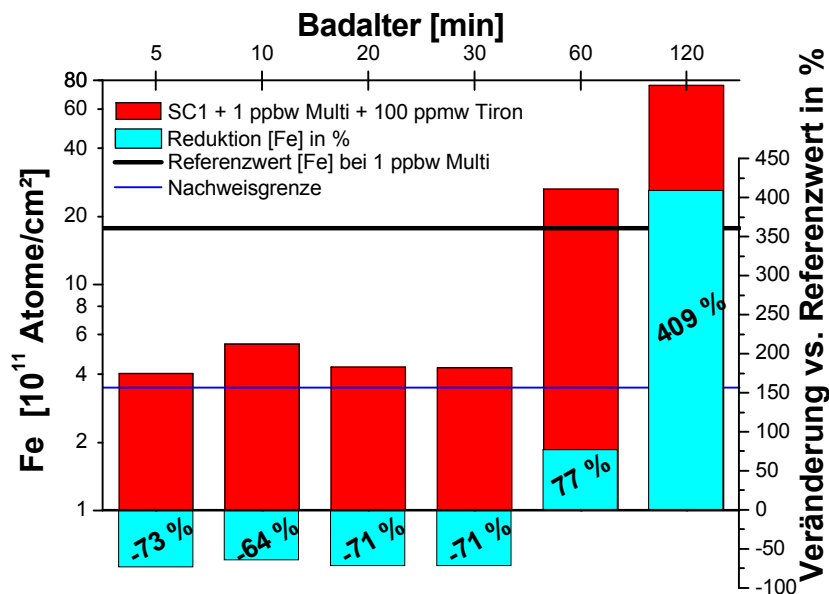


Abbildung 3-11: Oberflächenkonzentrationen von Fe in SC1 in Abhängigkeit von 1 ppbw Multielementstandard und 100 ppmw Tiron und der Immersionsdauer (Badalter).

Aus der Abbildung 3-11 wird deutlich, dass Tiron die Siliciumoberfläche über einen Zeitraum von mindestens 30 Minuten effektiv vor Eisenkontamination (Referenzwert: $1,5 \cdot 10^{12}$ Atome/cm²) schützen konnte. Weiterhin zeigte sich (Tabelle 3-4 und Abbildung 3-5 bzw. Abbildung 3-6), dass die Oberflächenkonzentration von Fe in diesem Zeitraum nicht über die SC1-

Experimenteller Teil

Hintergrundkontamination bzw. über das Kontaminationsniveau, welches *Tiron* bei zehnminütiger SC1-Behandlung selbst mitbrachte, anstieg. Andererseits ist nach einem Badalter von 60 Minuten ein signifikanter Anstieg der Belegung erkennbar. Der Anstieg musste der Zersetzung des Komplexbildners zugeschrieben werden: Fe wurde nun nicht mehr von *Tiron* in Lösung gehalten. Dazu kam noch das Fe, welches im Komplexbildner gebunden vorlag, sodass dieser nach seiner Zersetzung oder teilweisen Inaktivierung zur Kontamination beitrug.

Die Abbildung 3-12 zeigt die prozentuale Veränderung der Oberflächenkonzentrationen der verbleibenden Metalle Cu, Zn und Ni gegenüber den Referenzwerten (siehe Tabelle 3-4 und Abbildung 3-5 und Abbildung 3-7) nach Kontamination mit 1 ppbw Multielementstandard. Die beiden letzten Säulen für die Zinkwerte sind aus Gründen der Übersichtlichkeit abgeschnitten, ihre prozentuale Änderung ist jedoch hervorgehoben. Man sieht, wie auch bereits bei der zehnminütigen Standardbehandlung im vorangegangenen Abschnitt 3.3.3.3, dass der positive Einfluss von *Tiron* auf die Konzentrationen von Cu ($\beta_2[\text{CuL}_2] = 25,49$) und Ni ($\beta_2[\text{NiL}_2] = 14,90$) nicht ausgeprägt war. Im Gegenteil, *Tiron* schien eher als Kontaminationsquelle für Cu zu dienen. Dieses Verhalten war einerseits als Ausdruck der geringeren Komplexbildungskonstanten mit Cu im Vergleich zu der mit Fe ($\beta_3[\text{FeL}_3] = 46,9$) zu werten und andererseits in der fortschreitenden Zersetzung zu suchen.

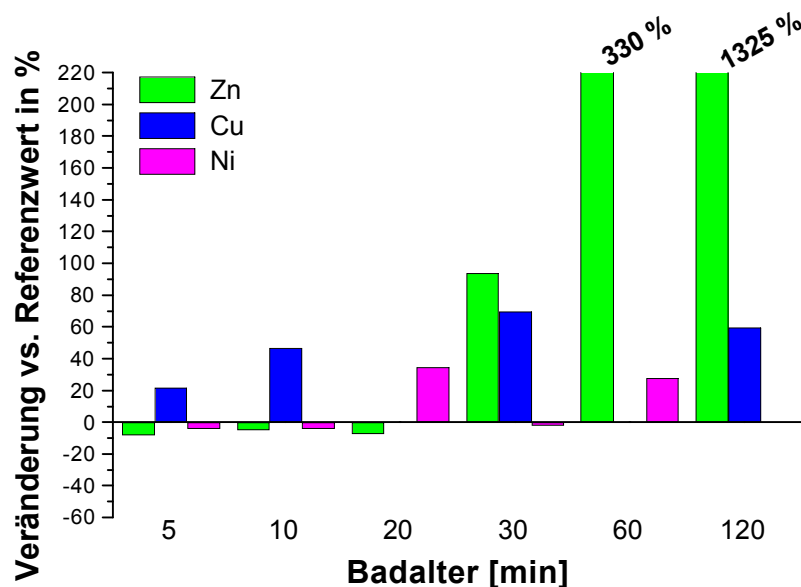


Abbildung 3-12: Prozentuale Veränderung der Oberflächenkonzentrationen von Zn (grün), Cu (blau) und Ni (magentafarben) nach variabler Immersionsdauer in Abhängigkeit von 1 ppbw Multielementstandard und 100 ppmw *Tiron* gegenüber dem Referenzwert. Fehlende Balken repräsentieren nicht detektierte Konzentrationen.

Allenfalls gegenüber Zn ($\beta_2[\text{ZnL}_2] = 18,52$) wirkte *Tiron* geringfügig: aber in keinem Fall der drei betreffenden Immersionsdauern (5, 10 und 20 Minuten) war die Reduktion größer als 10 %. Demgemäß wurde der Effekt als

vernachlässigbar erachtet. Der starke Konzentrationsanstieg von Zn nach 20, respektive 30 und 60 Minuten, war einerseits als Ausdruck stark fortschreitender Zersetzung des Komplexbildners zu bewerten, konnte andererseits aber auch durch eine äußere Kontaminationsquelle erzwungen worden sein.

Die folgenden beiden Grafiken zeigen den identischen Versuch für den Komplexbildner *DEHP*HCl-I*. Die Abbildung 3-13 gibt die Oberflächenkonzentrationen von Fe wieder, während Abbildung 3-14 die Werte für die verbleibenden Metalle Cu, Zn und Ni zeigt. Aus den Eisenwerten geht hervor, dass *DEHP*HCl-I* ($\beta_3[\text{FeL}_3] = 36,74$) einen ähnlich guten Reinigungseffekt, bei fast identischen Referenzbelegungen ($1,56 \cdot 10^{10}$ Atome/cm²), wie *Tiron* und *Pyrinan-II* erzielte. Auffällig ist die zeitliche Abhängigkeit: es schützte das Silicium auch noch nach 60 Minuten gegenüber Eisenkontaminationen. Andererseits war die Konzentration von *DEHP*HCl-I* auch um den Faktor 1,5 größer als die von *Tiron*, was leicht die scheinbar längere Lebensdauer plausibel zu machen vermochte. Nach einem Badalter von 120 Minuten war aber auch dieser Komplexbildner vollständig inaktiv.

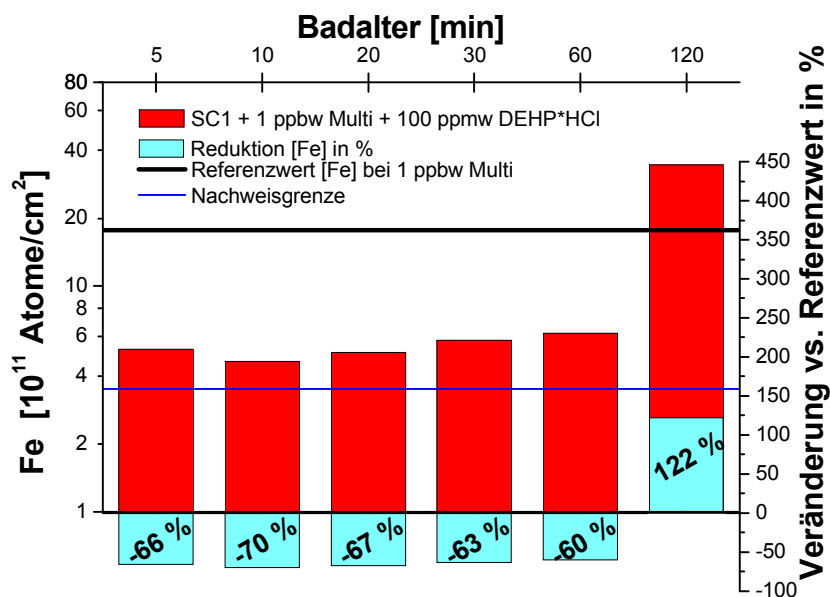


Abbildung 3-13: Oberflächenkonzentrationen von Fe in SC1 in Abhängigkeit von 1 ppbw Multielementstandard und 100 ppmw DEHP*HCl-I und dem Badalter (Immersiondauer).

In einem dem mit *Pyrinan-I* gleichenden Zeitabhängigkeitsexperiment mit dem Komplexbildner *DEHP*HCl-II* konnte eine Stabilität, die zwischen einem Badalter von 30 bis 50 Minuten lag, bestimmt werden. Identische Zeitabhängigkeitsversuche mit *DMHP* und *2-DMHP* offenbarten eine vergleichbare Stabilität, währenddessen *DMHP-A* und *1-EMHP-I* bereits nach einer Immersiondauer von 30 Minuten einen signifikanten Anstieg der Oberflächenkonzentration von Fe zeigten. Die geringere finale Eisenbelegung (halb so groß wie die im Falle von *Tiron*) war ebenso ein Indikator für die

Experimenteller Teil

längere Lebensdauer, wie auch für die geringere intrinsische Metallkontamination.

Die Wirksamkeit von *DEHP*HCl-I* gegenüber den verbleibenden Metallen war nicht besonders ausgeprägt. Es war zu Beginn ein leichter Einfluss auf die Belegungen von Cu und Ni zu erkennen. Deren Oberflächenkonzentrationen stiegen nach einem Badalter von 20 Minuten tendenziell an. Hier gilt aber, dass sowohl die Referenzwerte als auch die Werte nach der Reinigung mit einem großen Messfehler behaftet waren. Gegenüber Zink war *DEHP*HCl-I* nicht besonders wirksam. Es schien zu Beginn leicht als Kontaminationsquelle zu agieren, später stieg auch hier Zinkbelegung, möglicherweise infolge der Zerstörung des Komplexbildners, an. Die frühere Abscheidung von Zn gegenüber der von Fe ist auch ein Ausdruck für die Komplexstabilitätskonstanten beider Metallionen. Die Selektivität gegenüber Fe ist um ein Vielfaches höher, sodass sie in Verbindung mit der in der Lösung stattfindenden Zerstörung des Komplexbildners die frühere und höhere Kontamination des Siliciums durch Zn erklären könnten.

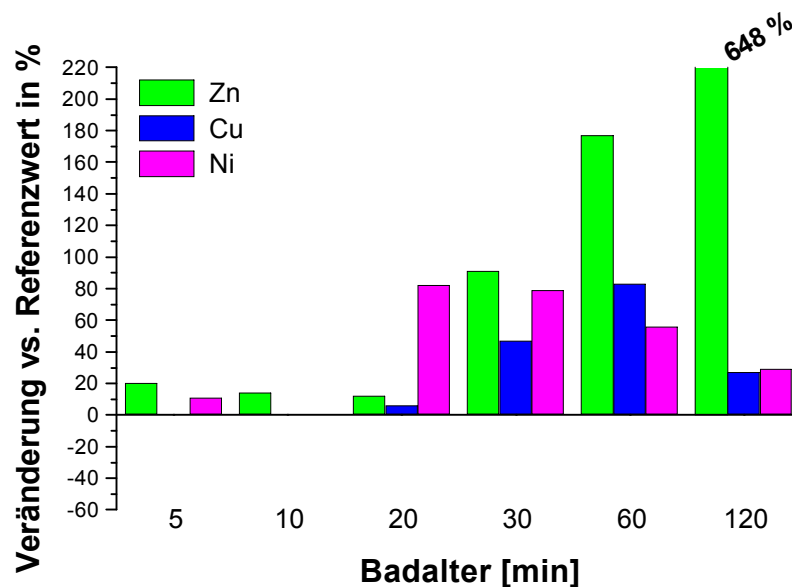


Abbildung 3-14: Prozentuale Veränderung der Oberflächenkonzentrationen von Zn (grün), Cu (blau) und Ni (magentafarben) nach variabler Immersionsdauer in Abhängigkeit von 1 ppbw Multielementstandard und 100 ppmw *DEHP*HCl-I* gegenüber dem Referenzwert. Fehlende Balken repräsentieren nicht detektierte Konzentrationen.

3.3.3.4 Zusammenfassung

Werden die Reinigungsergebnisse tabellarisch zusammengefasst, indem für jedes betrachtete Element die durchschnittliche Oberflächenkonzentration nach der Anwendung der Komplexbildner gebildet und dabei die strukturellen Unterschiede sowie die unterschiedlichen Affinitäten zu den Metallionen nivelliert werden, so gibt die Tabelle 3-8 Auskunft über die durchschnittlich erzielte Reinigungswirkung.

Me	1 ppbw Multi.	100 ppmw Kom. & 1 ppbw Multi.	Wilcoxon-Test
	MW 1 [10 ¹¹ at/cm ²]	MW 3 [10 ¹¹ at/cm ²]	MW 1 = MW 3 ? beidseitig P(0,95)
Fe	17,24	5,97	NEIN
Zn	5,01	4,72	JA
Cu	2,39	2,58	JA
Ni	3,19	3,32	JA

Tabelle 3-8: Durchschnittliche Oberflächenkonzentration nach SC1-Reinigung in Gegenwart von 1 ppbw Multielementstandard und 100 ppmw Komplexbildner im Vergleich zu den durchschnittlichen Belegungen nach Kontamination mit 1 ppbw Multielementstandard.

Mittels Vergleich auf Basis des nichtparametrischen Wilcoxon-Tests ^{[127], [128], [129]} (Abschnitt 7.10.1) konnte festgestellt werden, dass die Mittelwerte der Mittelwerte der Oberflächenkonzentrationen der Referenzwerte und die der Reinigungsversuche von Zn, Cu und Ni identisch waren – die von Fe jedoch nicht. Das bedeutete, dass, wenn die beiden Mittelwerte der Mittelwerte von Cu und Ni identisch waren, und andererseits auch diejenigen der durchschnittlichen experimentellen SC1-Hintergrundkontamination mit denen nach Kontamination mit 1 ppbw Multielementstandard, dann waren die Oberflächenbelegungen von Cu und Ni nach der Reinigung mit 100 ppmw Komplexbildnern gleich der durchschnittlichen Hintergrundkontamination von SC1. Hieraus ließ sich statistisch gesichert schlussfolgern, dass die verwendeten Komplexbildner unter den gegebenen Bedingungen keinen signifikanten Einfluss auf die Oberflächenkonzentration der betrachteten Metalle, Cu und Ni, als auch im Mittel auf die von Zn, ausübten. Demgegenüber wirkten sie gut gegenüber dem in die SC1-Lösung eingebrachten Kontaminanten Fe.

Zusammengefasst lässt sich somit folgendes festhalten:

- a) Die durchschnittliche Oberflächenkonzentration von Fe wurde während der zehnminütigen Immersionsdauer nach Anwendung der Komplexbildner im Vergleich zum Referenzwert um den Faktor drei reduziert. Die durchschnittliche Oberflächenkonzentration von Fe lag nach der Anwendung der Komplexbildner im Bereich des durchschnittlichen experimentellen SC1-Hintergrundes, in Einzelfällen sogar deutlich darunter.
- b) Die durchschnittlichen Oberflächenkonzentrationen von Cu und Ni wurden innerhalb der zehnminütigen Behandlung mit Anwendung der Komplexbildner im Vergleich zum Referenzwert nicht reduziert. Demgegenüber war bei Zn ein Trend zu geringfügig reduzierter

Experimenteller Teil

Oberflächenbelegung erkennbar. Die Streuungen beider Vergleichswerte von Zn, Cu und Ni glichen einander. Die Komplexbildner konnten im Allgemeinen keinen entscheidend positiven Effekt auf die Oberflächenkonzentrationen der o. g. Elemente unter den gewählten experimentellen Bedingungen erzielen.

Daran anknüpfend lässt sich weiterhin zusammenfassend festhalten, dass:

- c) die Wirksamkeit der Komplexbildner (gemäß der Definition der „Effizienz“) sich mit abnehmender Komplexbildungskonstante für Fe verminderte, wobei *Desferal*[®] ganz offensichtlich eine Sonderstellung zukam.
- d) fast alle Komplexbildner, unabhängig von der jeweiligen Struktur, eine prozentuale Reduktion der Oberflächenbelegung von Fe im Vergleich zum Referenzwert von durchschnittlich 70 % erzielen konnten.
- e) die Reinigungswirkungen bezüglich Fe, Cu und Ni nicht zwingend mit den intrinsischen Metallgehalten der Komplexbildner korrelierten.
- f) die Komplexbildner mit überdurchschnittlichem intrinsischem Metallgehalt während der zehninütigen Immersion nicht zwingend als (zusätzliche) Kontaminationsquelle in Erscheinung traten.
- g) die Komplexbildner die Siliciumoberfläche in einem Zeitrahmen von bis zu 120 Minuten wirksam vor Eisenkontaminationen schützen konnten.
- h) Die Unterschiede der Badlebensdauer, neben Konzentrationseffekten, unterschiedlicher chemischer Stabilität zuzuordnen sein mussten.
- i) alle untersuchten Pyridinonkomplexbildner prinzipiell vergleichbar wirksam („effizient“) waren.

3.3.4 Reinigung und absichtliche Kontamination des Bades mit Aluminium

Wie bereits im Abschnitt 3.3.3 werden vor den Reinigungsexperimenten die Referenzwerte vorgestellt.

3.3.4.1 Referenzwerte ohne Komplexbildnerzusatz

In der folgenden Tabelle sind die durchschnittlichen Oberflächenkonzentrationen der „Monitorelemente“ aller Experimente (5, zwei Wafer pro Versuch) zusammengestellt, die erhalten wurden, wenn ganze Wafer einer unmodifizierten SC1-Lösung ausgesetzt wurden. Die Messwerte wurden mit Hilfe des Grubbs-Tests ($P = 0,95$) auf Ausreißer überprüft ^[122], ^[123]. In den folgenden Tabellen sind, wie bereits auch im Abschnitt 3.3.3.1, die

Mittelwerte der Mittelwerte (MW) der Einzelexperimente sowie die Standardabweichung der einzelnen Mittelwerte (SD, Abschnitt 7.10.3) zusammengefasst. Aus diesen beiden Angaben konnte mit Hilfe der *Student'schen* t-Verteilung der zufällige Fehler T berechnet werden ^[124].

Die in der Tabelle 3-9 erfassten Kontaminationsniveaus konnten (auch Abschnitt 3.3.3.1) nur aus den verwendeten Prozesschemikalien, der Wafer- bzw. Probenhandhabung herrühren. Die Streuungen der einzelnen Metalle waren denen der Eisenkontaminationsexperimente vergleichbar. Die letzte Spalte der Tabelle 3-9 gibt an, wie viele Mittelwerte im Einzelnen vorlagen.

Me	MW 4 [10 ¹¹ Atome/cm ²]	SD	T	rel. Streuung		Anzahl
				SD	T	
Al	25,57	± 6,75	± 4,83	± 26 %	± 19 %	10
Fe	6,88	± 1,89	± 2,35	± 28 %	± 34 %	5
Zn	11,23	± 3,94	± 2,82	± 35 %	± 25 %	10
Cu	0,37	± 0,18	± 0,13	± 48 %	± 34%	10
Ni	0,57	± 0,22	± 0,17	± 38 %	± 29 %	9
Cr	0,01	± 0,007	± 0,006	± 60 %	± 55 %	7

Tabelle 3-9: Hintergrundbelegung der verwendeten Wafer nach zehnmütiger Immersion in SC1.

Auffällig war die geringere Streuung von Al im Vergleich zu der von Cu oder Ni. Die Oberflächenkonzentration des ubiquitären Elements ist, wie auch die von Fe, sehr sensibel gegenüber Kontaminationen aus der Umwelt. Die durchschnittliche Oberflächenkonzentration von Al war um den Faktor vier höher als die von Eisen. Ebenfalls sehr auffällig war das relativ hohe Kontaminationsniveau von Zn, welches um den Faktor fünf höher war als jenes der Eisenreinigungsversuche (Tabelle 3-4). Der Verdacht einer systematischen Kontaminationsquelle lag damit nahe. Die Oberflächenkonzentration von Zn hätte vergleichbar denen von Cu und Ni sein sollen (Abschnitt 3.3.3.1). Die Oberflächenbelegung von Ni unterlag einer dem Cu vergleichbaren Streuung. Cr schien, gemäß Tabelle 3-9, als Kontaminant keine große Rolle zu spielen. Damit wurde die durchschnittliche Hintergrundkontamination der SC1 hauptsächlich von Al, gefolgt von den restlichen Metallen, geordnet nach abnehmender Oberflächenkonzentration, bestimmt:

$$\mathbf{Al > Zn > Fe > Ni > Cu \gg Cr}$$

Die Tabelle 3-10 zeigt die durchschnittliche Oberflächenkonzentration nach Kontamination mit 1 ppbw Multielementstandard aus SC1. Auch hier wurden

Experimenteller Teil

die einzelnen Messwerte mit dem Grubbs-Test ($P = 0,95$) auf Ausreißer überprüft ^{[122], [123]}. Für Fe erhielt man, wie bei den vorhergehenden Reinigungsversuchen auch, den typischen Wert zwischen $1 \cdot 10^{12}$ Atome/cm² bis $2 \cdot 10^{12}$ Atome/cm², welcher in sehr guter Übereinstimmung mit dem aus Tabelle 3-5 steht. Damit war die durchschnittliche Belegung von Fe nach Kontamination mit 1 ppbw Multielementstandard aus SC1 um den Faktor 2,8 höher als die durchschnittliche SC1-Hintergrundkontamination (vergleichbar zum Ergebnis in Abschnitt 3.3.3.1). Sehr hohe Werte, verglichen mit denen aus Tabelle 3-5, erhielt man für Zn. Hier war die Belegung um den Faktor 3,4 höher als die in Tabelle 3-5 gezeigte Oberflächenkonzentration.

Me	MW 5 [10 ¹¹ Atome/cm ²]	SD	T	rel. Streuung		Anzahl
				SD	T	
Al	58,20	± 12,40	± 8,87	± 21 %	± 15 %	10
Fe	19,40	± 2,11	± 1,51	± 11 %	± 8 %	10
Zn	17,66	± 9,62	± 6,88	± 55 %	± 39 %	10
Cu	0,32	± 0,15	± 0,12	± 49 %	± 37 %	9
Ni	0,42	± 0,18	± 0,13	± 44 %	± 31 %	10
Cr	0,006	± 0,002	± 0,001	± 29 %	± 24 %	8

Tabelle 3-10: Oberflächenkonzentrationen auf Wafern nach zehninütiger Kontamination mit 1 ppbw Multielementstandard aus SC1.

Cr spielte, gemessen an den Oberflächenkonzentrationen der verbleibenden Metalle, als Kontaminant aus SC1 keine nennenswerte Rolle. Die Kontaminationsniveaus von Cu und Ni blieben im Wesentlichen identisch mit denen der durchschnittlichen SC1-Hintergrundkontamination. Allerdings unterlagen die Oberflächenkonzentrationen beider Elemente einer hohen Streuung. Und schließlich zur Oberflächenkonzentration von Al: sie lag um den Faktor zwei höher als die durchschnittliche SC1-Hintergrundkontamination und um den Faktor drei höher als das durchschnittliche Niveau von Fe nach Kontamination mit 1 ppbw Multielementstandard. Letzteres lässt sich mit der höheren Konzentration des Kontaminanten Al erklären. Somit ergab sich die folgende, nach abnehmender Bedeutung als Oberflächenkontaminant, geordnete, Reihe:

$$\mathbf{Al > Fe > Zn > Ni > Cu \gg Cr}$$

Die Prüfung der Mittelwerte der Mittelwerte der Tabelle 3-9 und der Tabelle 3-10 mit dem bereits erwähnten nichtparametrischen Wilcoxon-Test (Abschnitt 7.10.1) ergab ^{[127], [128], [129]}, dass die Mittelwerte von Al und Fe vor und nach

der Kontamination nicht übereinstimmten, während die der restlichen Metalle (Zn, Cu, Ni und Cr) gleich waren.

Me	MW 4	MW 5	Wilcoxon-Test MW 4 = MW 5 ? beidseitig P(0,95)
	SC1-Hintergrund [10 ¹¹ Atome/cm ²]	1 ppbw Multi	
Al	25,57	58,20	NEIN
Fe	6,88	19,40	NEIN
Zn	11,23	17,66	JA
Cu	0,37	0,32	JA
Ni	0,57	0,42	JA
Cr	0,01	0,006	JA

Tabelle 3-11: Vergleich der mittleren Oberflächenkonzentrationen der untersuchten Kontaminanten in Abhängigkeit der o. g. Versuchsbedingungen unter Zuhilfenahme des Wilcoxon-Tests.

3.3.4.2 Referenzwerte mit Komplexbildnerzusatz

Die beiden Abbildungen 3-15 und 3-16 zeigen die Oberflächenkonzentrationen der „Monitorelemente“ aus SC1 in Abhängigkeit von jeweils 100 ppmw Komplexbildnerzusatz. Die in den folgenden Abbildungen dargestellten Oberflächenkonzentrationen sind die Mittelwerte aus jeweils zwei kontaminierten bzw. gereinigten Wafern. Die auf der Abszisse aufgetragenen Komplexbildner besitzen eine, wie bereits im Abschnitt 3.3.3.2 erläuterte, Ordnung. Die in beiden Grafiken eingezeichneten durchgehenden Horizontalen symbolisieren die für jedes untersuchte Element durchschnittlichen SC1-Hintergrundniveaus. Die gepunkteten Horizontalen geben den Bereich der zugehörigen Streuungen wieder (Tabelle 3-9). Aus der Abbildung 3-15 wird ersichtlich, dass die jeweiligen Oberflächenkontaminationen von Al im Vergleich zu dem Referenzwert (durchschnittliche SC1-Hintergrundkontamination) durch fast alle Komplexbildner, mit der Ausnahme von *Pyriman-II*, reduziert wurden. *Pyriman-II* trug vielmehr deutlich zur Kontamination bei. Aus den Daten ist ersichtlich, dass es sich nur auf Eisen- und Zinkkontaminationen positiv auswirkte. Besonders auffällig war die Wirkung von *PEHP*, welches die niedrigste Belegung von Al erzielte. Die Oberflächenkonzentration befand sich um den Faktor fünf unterhalb des Referenzwertes (durchschnittliche SC1-Hintergrundkontamination). Darauf folgte *Tiron* ($\beta_3[\text{Al}_3] = 40$), welches zu einer Oberflächenkonzentration, die um den Faktor 2,6 niedriger als die durchschnittliche SC1-Hintergrundkontamination war, führte.

Experimenteller Teil

Beim Eisen verhielt sich die Situation ähnlich: die Oberflächenkonzentrationen waren bei *Pyrimin-II* ($\beta_1[\text{FeL}] = 49,98$) und *Tiron* ($\beta_3[\text{FeL}_3] = 46,9$) erwartungsgemäß besonders niedrig. *Pyrimin-II* erreichte eine Reduktion um den Faktor drei verglichen mit dem Referenzwert; *Tiron* ebenso. *PEHP* wirkte sich, gemessen an der durchschnittlichen Hintergrundkontamination, nicht positiv auf die Oberflächenkonzentration von Fe aus. *3,4-DHBS* ($\beta_3[\text{FeL}_3] = 42,52$) führte zu einer Erhöhung der Belegung und war in diesem Fall als Kontaminationsquelle zu erachten. *1-EMHP-III* führte im Mittel zu einer Reduzierung der Oberflächenbelegung um den Faktor 1,6 (oder 40 %) gegenüber dem Referenzwert.

Die Zinkwerte waren einer größeren Streuung unterworfen. Sie verhielten sich von relativ unbeeinflusst, *3,4-DHBS* ($\beta_2[\text{ZnL}_2] = 12,68$) und *1-EMHP-III*, bis zur Halbierung der Oberflächenkonzentration im Falle von *Pyrimin-II* und *Tiron* ($\beta_2[\text{ZnL}_2] = 18,52$).

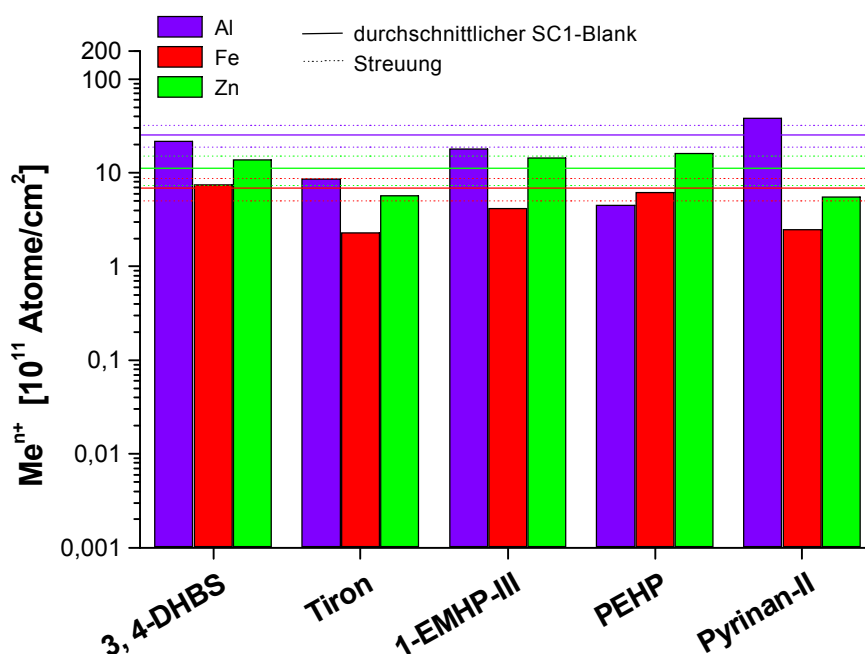


Abbildung 3-15: Oberflächenkonzentrationen von Al (violett), Fe (rot) und Zn (grün) in Abhängigkeit von 100 ppmw verschiedener Komplexbildner im Vergleich zur durchschnittlichen Hintergrundkontamination nach zehnminütiger Behandlung in SC1.

Die Oberflächenkonzentrationen der verbleibenden Elemente Cu und Ni waren wie erwartet durchschnittlich zwei, die von Cr sogar vier Größenordnungen, geringer als die Oberflächenbelegungen von Al. Sie alle waren teilweise erheblichen Streuungen unterworfen. Die meisten Messwerte lagen im oder in der Nähe des Streubereichs der durchschnittlichen SC1-Hintergrundkontamination, sodass es schwierig war eine eindeutig positive Wirkung der Anwendung der Komplexbildner zu bestätigen. Damit verhielt sich die Situation analog zu den Referenzen der im Abschnitt 3.3.3.2 geschilderten Eisenreinigungsexperimente (Versuchsserie „Fe“).

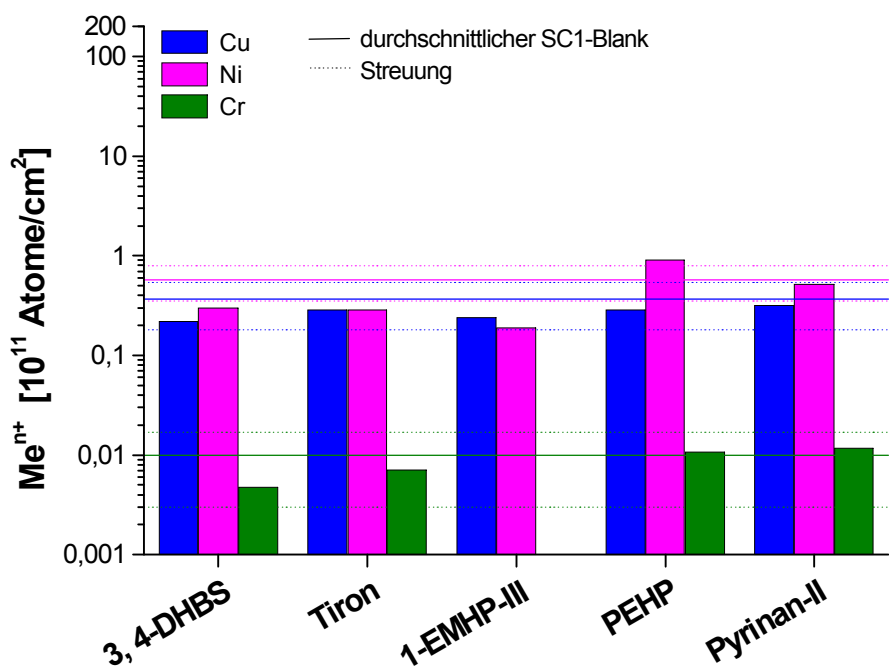


Abbildung 3-16: Oberflächenkonzentrationen von Cu (blau), Ni (magentafarben) und Cr (oliv) in Abhängigkeit von 100 ppmw verschiedener Komplexbildner im Vergleich zur durchschnittlichen Hintergrundkontamination nach zehnminütiger Behandlung in SC1.

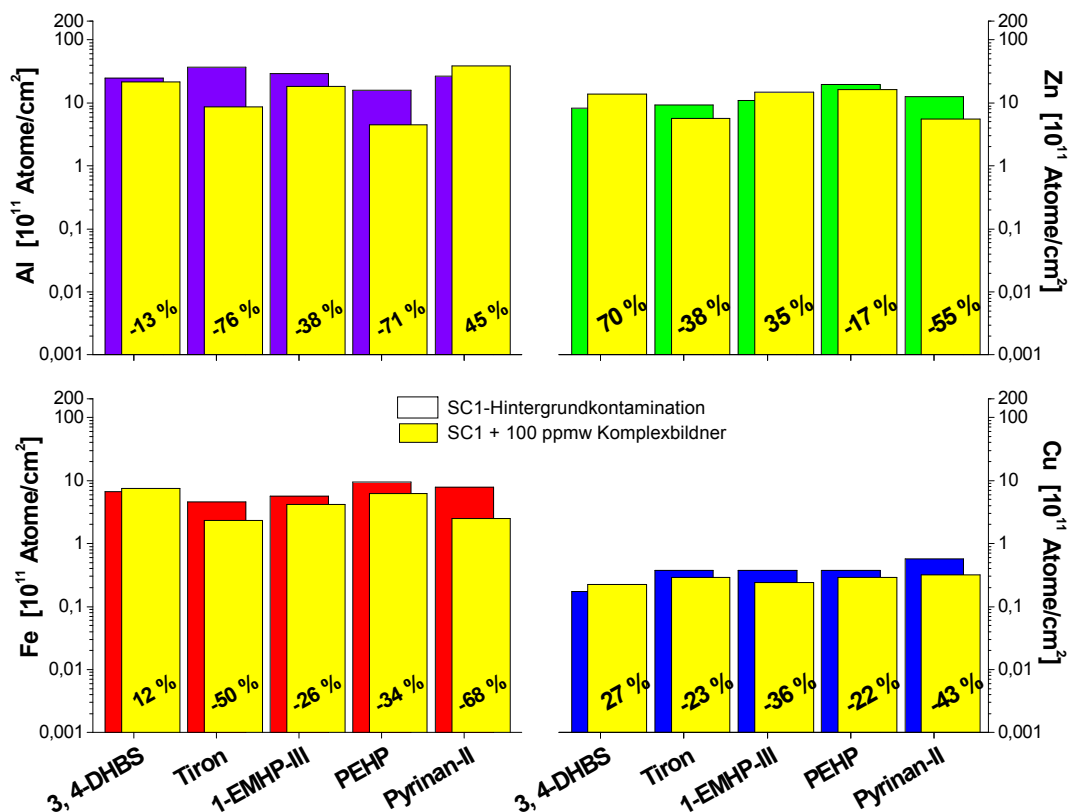


Abbildung 3-17: Oberflächenkonzentrationen von Al (links oben, violett), Fe (links unten, rot), Zn (rechts oben, grün) und Cu (rechts, unten) in Abhängigkeit von 100 ppmw Komplexbildner im Vergleich zur Hintergrundkontamination in SC1.

Die Abbildungen 3-17 bis 3-18 entsprechen im Wesentlichen den Abbildungen 3-15 und 3-16, nur dass hier die individuellen SC1-

Experimenteller Teil

Hintergrundkontaminationen in Beziehung zu den Werten nach Einwirkung von 100 ppmw Komplexbildner gesetzt sind. Die gelben Säulen repräsentieren die Oberflächenkonzentration des jeweiligen Elements in Abhängigkeit von 100 ppmw des Komplexbildners. Die schwarzen, schräg gestellten, sich in den gelben Säulen befindenden Zahlen entsprechen den prozentualen Veränderungen der Oberflächenbelegungen nach Anwendung der Komplexbildner im Vergleich zu den Referenzwerten.

Bei den Aluminiumwerten deutete sich wie auch bei den Eisenwerten an, dass fast alle Komplexbildner die Oberflächenkonzentrationen im Vergleich zu den Hintergrundkontaminationen zu reduzieren vermochten. Die Verbindung *3,4-DHBS* ($\beta_3[\text{AlL}_3] = 38,35$) zeigte in beiden Fällen keine signifikante Wirkung. Demgegenüber fielen, wie bereits zuvor, die Komplexbildner *Tiron* ($\beta_3[\text{AlL}_3] = 40$) und *PEHP* als besonders wirksam auf. Alle untersuchten Verbindungen führten zu einer durchschnittlich 30 %igen Reduktion der Oberflächenkonzentrationen von Al.

Bei Fe war eine ähnliche Tendenz zu erkennen: hier lag die durchschnittliche Reduktion ebenfalls bei 30 %. Hier waren, wie auch im Abschnitt 3.3.3.3, *Tiron* ($\beta_3[\text{FeL}_3] = 46,9$) und *Pyridin-II* ($\beta_1[\text{FeL}] = 49,98$) besonders wirksam. Auch hier stellte sich *PEHP* als nicht außergewöhnlich wirksam gegenüber Fe heraus. Das gegenüber Eisenkontaminationen besonders wirksame *Pyridin-II* führte bei Al zur deutlichen Erhöhung der Oberflächenbelegung.

Bei den Oberflächenkonzentrationen von Zn war erkennbar, wie bereits erwähnt, dass die Messwerte der Hintergrundkontaminationen im Vergleich untereinander eine stärkere Streuung aufwiesen als beispielsweise die Eisenwerte. Am extremsten verhielten sich hier die Verbindungen *3,4-DHBS* und *Pyridin-II*. *3,4-DHBS* ($\beta_2[\text{ZnL}_2] = 12,68$) führte zu einer nennenswerten Konzentrationserhöhung, während *Pyridin* die Oberflächenbelegung zu halbieren vermochte. Das Verhalten der Pyridinonkomplexbildner war nicht einheitlich: während *1-EMHP-III* die Waferoberfläche zusätzlich kontaminierte, schützte *PEHP* diese geringfügig. Es konnte sich der unterschiedliche intrinsische Metallgehalt oder eine nicht gleichmäßige Oxidationsbeständigkeit in Verbindung mit einer deutlich geringeren Komplexstabilitätskonstanten für Zn gegenüber denen für Al und Fe auswirken. *PEHP* besaß einen überdurchschnittlichen intrinsischen Zinkgehalt, *1-EMHP-III* jedoch nicht (Tabelle 3-2). Dieses Muster stimmte nicht mit dem der Reinigungsversuche überein.

Die Messwerte der Oberflächenkonzentrationen von Cu waren mit einem größeren Messfehler behaftet als die der bereits genannten Elemente. Aus diesem Grund wurde den prozentualen Änderungen der Oberflächenkonzentrationen auf den Wafern bei Exposition in komplexbildnerhaltiger SC1 gegenüber denen ohne Komplexbildner keine große Bedeutung zugemessen. Darüber hinaus wurde bereits im Abschnitt 3.3.3.3 festgestellt, dass die dort untersuchten Komplexbildner keine

signifikante Reduktion der Oberflächenkontamination durch Cu erzielen konnten.

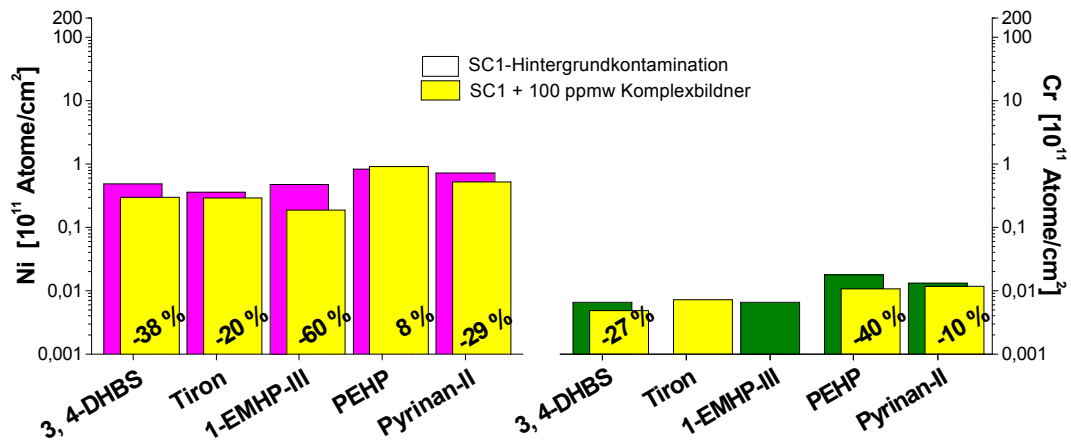


Abbildung 3-18: Oberflächenkonzentrationen von Ni (links, magentafarben) und Cr (rechts, oliv) in Abhängigkeit von 100 ppmw Komplexbildner im Vergleich zur Hintergrundkontamination in SC1.

Das zu den Kupfermesswerten der Abbildung 3-17 festgestellte, traf auch auf die Messwerte der Oberflächenkonzentrationen von Ni und Cr der Abbildung 3-18 zu.

Zusammenfassend ließ sich feststellen, dass, von extremen Einzelfällen abgesehen, mit den untersuchten Komplexbildnern, wie auch bereits im Abschnitt 3.3.3.2 dargestellt, nicht das Risiko verbunden war, dass diese während der zehnmütigen Immersion der Wafer in SC1 als nennenswerte Kontaminationsquellen in Erscheinung traten. Vielmehr erzielten die Komplexbildner bei den relevanten Metallen Al und Fe eine durchschnittlich 30 % geringere Oberflächenkonzentration als die durchschnittliche SC1-Hintergrundkontamination.

3.3.4.3 Reinigung mit Komplexbildnern in Gegenwart von Aluminium

Im vorliegenden Abschnitt werden die Reinigungsversuche in Abhängigkeit absichtlicher Kontamination der Reinigungslösungen mit 1 ppbw Multielementstandard, wobei Al als Hauptkontaminant fungierte, und in Abhängigkeit hinzugefügter Komplexbildner untersucht. Deren Eignung, Aluminiumkontaminationen zu vermeiden bzw. zu minimieren, sollte bestimmt werden. Die folgenden Grafiken zeigen die Mittelwerte der Oberflächenbelegungen von jeweils zwei Wafern in Abhängigkeit von 1 ppbw des Multielementstandards als Bezugswert im Vergleich mit denen, die gleichzeitig mit 1 ppbw Multielementstandard und Komplexbildner behandelt wurden. Hier symbolisieren die gelben Säulen die Oberflächenkonzentration in Abhängigkeit von 1 ppbw Multielementstandard sowie dem Zusatz von **100 ppmw** Komplexbildner, während die grauen Säulen für die Einwirkung von 1 ppbw Multielementstandard mit **300 ppmw** der zu untersuchenden Verbindungen stehen.

Experimenteller Teil

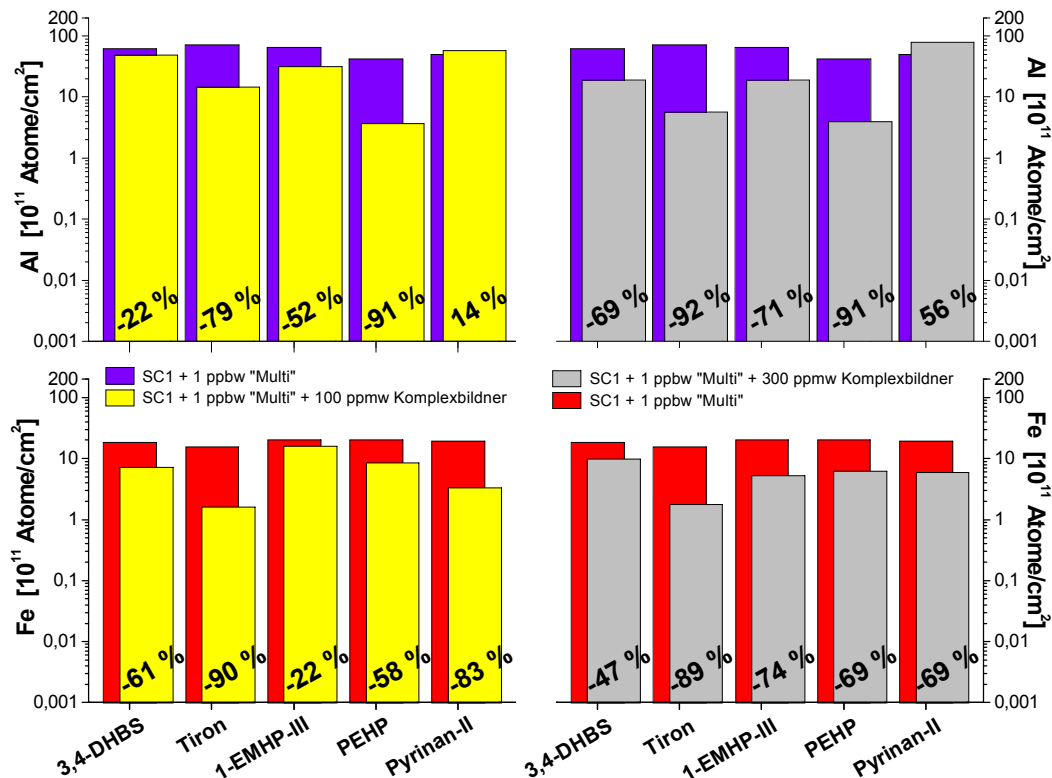


Abbildung 3-19: Oberflächenkonzentrationen von Al (violett, oben) und Fe (rot, unten) nach Kontamination mit 1 ppbw Multielementstandard im Vergleich zur Oberflächenbelegung in Abhängigkeit von 1 ppbw Multielementstandard mit 100 ppmw (gelb) bzw. 300 ppmw (grau) Komplexbildner in SC1.

Die Messwerte zeigen, dass 100 ppmw 3,4-DHBS die Oberflächenbelegung von Al ($\beta_3[\text{AlL}_3] = 38,35$) im Vergleich zum Referenzwert nicht nennenswert reduzieren konnte. Dagegen führte die Anwendung von 300 ppmw zu einer Reduktion um den Faktor drei. In Analogie zu den Beobachtungen bei den Referenzwerten konnte hier erneut festgestellt werden, dass die beiden Komplexbildner *Tiron* und *PEHP* die Waferoberfläche am wirkungsvollsten vor Aluminiumkontaminationen schützen konnten. Die Wirksamkeit von *Tiron* ($\beta_3[\text{AlL}_3] = 40$) war, wie die von 3,4-DHBS und fast allen verbleibenden Komplexbildnern, konzentrationsabhängig. Im Fall von *PEHP* wurde diese Konzentrationsabhängigkeit nicht beobachtet: sowohl bei Anwendung von 100 ppmw als auch von 300 ppmw war eine Reduktion um den Faktor elf gegenüber dem Vergleichswert erzielt worden. Die strukturell ähnliche Verbindung *1-EMHP-III* ($\beta_3[\text{AlL}_3] = 32,17$) ergab mit der Konzentration von 300 ppmw nur eine Reduktion um den Faktor sechs. *Pyridin-II* verhielt sich hier erneut als eine leichte Kontaminationsquelle (Abbildung 3-17). Die zusätzliche durch *Pyridin-II* hervorgerufene Kontamination der Waferoberfläche durch Al kann durch die einerseits in der Lösung ablaufende Zerstörung des Komplexbildners oder andererseits der Konkurrenz um Adsorptionsplätze gekennzeichnet sein. Als sehr effektiver Komplexbildner für Fe kann *Pyridin-II* Fe aus den in der Lösung stattfindenden

Adsorptionsgleichgewichten entfernen und dadurch dem gleichzeitig in der Lösung vorhandenen Al mehr freie Adsorptionsmöglichkeiten zur Verfügung stellen, wodurch dessen Oberflächenkonzentration anwachsen sollte. Das setzt voraus, dass *Pyriman-II* mit Al keine stabilen Komplexe zu bilden vermag. Bei der Konzentration von 300 ppmw nahm die Oberflächenkonzentration von Al auf das 1,5-fache des Referenzwertes zu. Hier bestätigte sich der Verdacht, dass *Pyriman-II* als zusätzliche Kontaminationsquelle agierte: je höher die Konzentration von *Pyriman* in der Reinigungslösung war, umso stärker nahm die Oberflächenbelegung von Al bei der Reinigung zu.

Alle Komplexbildner konnten die Waferoberfläche vor Kontaminationen durch Fe schützen. Bei einer Konzentrationserhöhung der Komplexbildner in der Reinigungslösung sollte es auch zu einer Reduktion der Eisenbelegung im Vergleich zu den jeweiligen Referenzwerten kommen. Diese einfache Annahme konnte jedoch nicht für alle Verbindungen bestätigt werden. *Tiron* ($\beta_3[\text{FeL}_3] = 46,9$) konnte beispielsweise die Waferoberfläche mit der Konzentration von 100 ppmw sehr wirksam vor Fe schützen, sodass die Konzentrationserhöhung auf 300 ppmw keine signifikante Zunahme mehr erzielen konnte. In beiden Fällen lag die Oberflächenkonzentration etwa um den Faktor vier unter der durchschnittlichen experimentellen Hintergrundkontamination aus SC1. Die Verbindungen *3,4-DHBS*, *1-EMHP-III* und *PEHP* zeigten deutlich die bereits erwähnte Konzentrationsabhängigkeit. Mit der Konzentration von 100 ppmw wirkte *1-EMHP-III* ($\beta_3[\text{FeL}_3] = 37,7$) gegenüber der Kontamination durch Fe deutlich schlechter als bei den Eisenreinigungsexperimenten im Abschnitt 3.3.3.3. Hierbei handelte es sich jedoch um unterschiedliche Chargen, bei denen *1-EMHP-I* einen überdurchschnittlichen intrinsischen Eisengehalt besaß, während *1-EMHP-III* sogar einen eher unterdurchschnittlichen Eisengehalt aufwies. Sobald die Konzentration auf 300 ppmw erhöht wurde, zeigte es eine *PEHP* vergleichbare Wirksamkeit. Es konnte die Oberflächenkontamination um den Faktor vier gegenüber dem Referenzwert reduzieren, während *PEHP* die Oberflächenkonzentration um den Faktor drei, bei fast identischer Referenzbelegung, senken konnte. Die Oberflächenkonzentrationen lagen in beiden Fällen im Bereich des durchschnittlichen SC1-Hintergrundes. Hieraus ist ersichtlich, dass die beiden Pyridinone (*1-EMHP-III* und *PEHP*) bei gleicher Massenkonzentration deutlich weniger wirksam waren als *Tiron*. Die beobachtete schlechte Wirksamkeit von 100 ppmw *1-EMHP-III* könnte auch einer nachträglichen Kontamination der VPD-Proben zugerechnet werden. *Pyriman-II* zeigte schließlich, dass dessen Anwendung in SC1 die Kontamination der Waferoberfläche durch Fe sehr gut reduzieren konnte. Mit 100 ppmw wurde eine Reduktion um den Faktor sechs, mit 300 ppmw jedoch nur noch eine Minderung um den Faktor drei im Vergleich zum Referenzwert erwirkt. Die Oberflächenbelegung nach der Einwirkung von 100 ppmw *Pyriman* betrug die Hälfte der durchschnittlichen Hintergrundkontamination in SC1. Diese Beobachtungen stehen im Widerspruch zu dem umseitig beschriebenen

Experimenteller Teil

Phänomen. Sollte die Zunahme der Oberflächenkonzentration von Al an die effektive Komplexbildung von Fe gekoppelt sein, dann hätte die Oberflächenbelegung von Al bei der Konzentrationserhöhung von 100 ppmw auf 300 ppmw nicht bei gleichzeitiger Zunahme der Oberflächenkonzentration von Fe zunehmen dürfen. Aus diesem Grund wurde die Halbierung der Wirksamkeit bei Verdreifachung der Konzentration der, in Konkurrenz zur Komplexbildung ablaufenden, oxidativen Zerstörung des Komplexbildners in SC1 zugeschrieben. Diese Schlussfolgerung steht in Übereinstimmung mit dazu parallel stattgefundenen HPLC/MS-Untersuchungen, welche die Bestimmung der Stabilität ausgewählter Komplexbildner als Stabilisatoren für H_2O_2 in 30 % H_2O_2 zum Ziel hatten ^[137].

Die folgende Abbildung 3-20 zeigt die Oberflächenbelegungen des Elements Zn in Abhängigkeit von 1 ppbw Multielementstandard in SC1 sowie zum Vergleich diejenigen in Abhängigkeit von 1 ppbw Multielementstandard und der Komplexbildner.

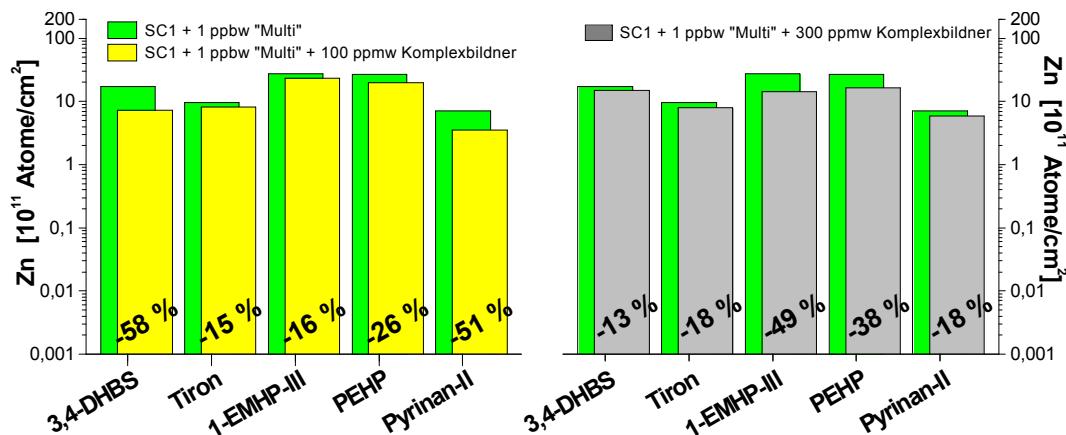


Abbildung 3-20: Oberflächenkonzentrationen von Zn (grün) nach Kontamination mit 1 ppbw Multielementstandard im Vergleich zur Oberflächenbelegung in Abhängigkeit von 1 ppbw Multielementstandard mit 100 ppmw (gelb) bzw. 300 ppmw (grau) Komplexbildner in SC1.

Die Konzentrationen von Zn als auch die von Cu wurden von den Komplexbildnern gegenüber den Referenzwerten insgesamt wenig beeinflusst. In einzelnen Fällen wurde die Zinkbelegung um die Hälfte gegenüber dem betreffenden Referenzwert reduziert, wie beispielsweise bei *3,4-DHBS* ($\beta_2[\text{ZnL}_2] = 12,68$), *Pyrinan-II*, mit jeweils einer Konzentration von 100 ppmw, und bei *1-EMHP-III* mit einer Konzentration von 300 ppmw. Von *Pyrinan-II* war schon von den Eisenreinigungsversuchen (Abschnitt 3.3.3.3) bekannt, dass es der Waferoberfläche einen teilweisen Schutz gegenüber der Kontamination durch Zn bietet. Die reduzierte Wirksamkeit von *Pyrinan-II* bei Anwendung von 300 ppmw könnte durch eine nachträgliche Kontamination des Analyten plausibel gemacht werden. Gleiches sollte für *3,4-DHBS* zutreffen, da man im Allgemeinen eine Steigerung der Wirksamkeit mit der Zunahme der Konzentration erwarten würde, so wie das im Fall von *1-EMHP-III* beobachtet wurde. Generell erzielten beim Zink alle untersuchten

Komplexbildner eine Reduktion der Oberflächenkonzentration bezogen auf die jeweiligen Referenzwerte. Doch diese war meistens wenig ausgeprägt, sodass sich kein zwingend positiver Effekt daraus ableiten ließ.

Bei den Kupferwerten war kein signifikanter Einfluss der Komplexbildner zu beobachten. Die durchschnittliche Oberflächenkonzentration von Cu lag nach Kontamination mit 1 ppbw Multielementstandard um den Faktor 200 unter dem Durchschnitt von Zn. Aus der Tabelle 3-11 geht hervor, dass die durchschnittliche experimentelle SC1-Hintergrundkontamination von Cu als auch die nach Kontamination mit 1 ppbw Multielementstandard im gleichen Bereich lagen. Die Anwendung von 100 ppmw bzw. 300 ppmw Komplexbildner änderte an dieser Situation nichts Grundlegendes. Die geringfügigen Änderungen der Oberflächenkonzentrationen nach Anwendung der Komplexbildner im Vergleich zu den jeweiligen Referenzwerten lagen innerhalb der Streuung der durchschnittlichen Oberflächenkonzentration nach Kontamination mit 1 ppbw Multielementstandard aus SC1.

Die Nickel- wie auch die Chrombelegungen wurden durch die Anwendung der Komplexbildner ebenfalls nicht signifikant beeinflusst. Die Einzelwerte lagen nach der Anwendung der Komplexbildner im Streubereich der durchschnittlichen SC1-Hintergrundkontaminationen der genannten Elemente.

3.3.4.3.1 Reihenfolge der Wirksamkeit der Komplexbildner

In Analogie zu der Definition des „Effizienzquotienten“ der Versuchsserie „Fe“ im Abschnitt 3.3.3.3.1 kann auch hier die Reinigungsleistung zahlenmäßig verdeutlicht werden.

Komplexbildner	c [mmol/L]		Reduktion [%]				„Effizienz“			
	ppmw		Al		Fe		Al		Fe	
	100	300	100	300	100	300	100	300	100	300
3,4-DHBS	0,65	1,95	22	69	61	47	34	35	94	24
Tiron	0,32	0,96	79	92	90	89	248	96	283	93
1-EMHP	0,65	1,95	52	71	22	74	80	36	34	38
PEHP	0,55	1,65	91	91	58	69	165	55	105	42
Pyriman	0,20	0,70	-14	-56	83	69	-69	-92	409	113

Tabelle 3-12: „Effizienz“ der eingesetzten Komplexbildner die Waferoberfläche vor Kontaminationen durch Al und Fe in SC1 zu schützen. Als „Effizienz“ oder „Effizienzquotient“ wurde die prozentuale Reduktion bezüglich des Referenzwertes durch die eingesetzte Konzentration (in mmol/L) des Komplexbildners definiert. Die letzte Dezimalstelle der Konzentration ist gerundet. Die besonders gekennzeichneten Zellen zeigen jeweils den „effektivsten“ Komplexbildner der vier Versuchsreihen.

Experimenteller Teil

Die doppelt umrahmten Zellen der Tabelle 3-12 zeigen den jeweils wirksamsten Komplexbildner für die Kontaminanten Al und Fe. Unter Zuhilfenahme der „Effizienz“ konnten nun für Al und Fe Reihenfolgen (ohne Chargenkennung) zunehmender Reinigungswirkung (oder Schutzfunktion) der untersuchten Komplexbildner in Abhängigkeit der beiden, zum Einsatz gekommenen Konzentrationen, aufgestellt werden.

Al

100 ppmw: Pyrinan < 3,4-DHBS < 1-EMHP < PEHP < Tiron

300 ppmw: Pyrinan < 3,4-DHBS < 1-EMHP < PEHP < Tiron

Fe

100 ppmw: 1-EMHP < 3,4-DHBS < PEHP < Tiron < Pyrinan

300 ppmw: 3,4-DHBS < 1-EMHP < PEHP < Tiron < Pyrinan

Beim Vergleich der Reihenfolgen für Al und Fe fällt die Position von *Pyrinan-II* auf. Es wechselte seine Position in diesen beim Übergang von Al zu Fe extrem. Daraus ließ sich ableiten, dass *Pyrinan-II* unter den gegebenen Bedingungen als Komplexbildner für Al nicht geeignet war. Ebenso konnte man aus der Stellung von dem catecholischen *3,4-DHBS* den Schluss ziehen, dass es als Komplexbildner für Al und Fe weniger geeignet war als das parallel untersuchte Catechol *Tiron* oder die Pyridinone. *Tiron* nimmt in allen Reihenfolgen entweder die Position an erster oder an zweiter Stelle ein. Daraus schlussfolgernd konnte abgeleitet werden, dass sich *Tiron* als Komplexbildner sowohl für Fe als auch für Al sehr gut eignete.

3.3.4.4 Zusammenfassung

Die durchschnittliche Oberflächenbelegung² nach der Behandlung der Wafer in SC1 mit 1 ppbw Multielementstandard und in Abhängigkeit der beiden gewählten Komplexbildnerkonzentrationen wurde gebildet. Dadurch nivellierten sich die auf einen Kontaminanten besonders gut ansprechenden Komplexbildner mit den weniger wirksamen. Die Reinigungsergebnisse sind in der Tabelle 3-13 zusammengefasst.

² Bei den Aluminiumwerten ohne *Pyrinan-II*.

Me	SC1-Hintergrund	1 ppbw Multi.	Komplexbildner & 1 ppbw Multi.		Wilcoxon-Test (P = 0,95)	
			100 ppmw	300 ppmw	MW 5 = MW 6 ?	MW 5 = MW 7 ?
	MW 4	MW 5	MW 6	MW 7	[10 ¹¹ Atome/cm ²]	
Al	25,57	58,20	24,63	10,93	NEIN	NEIN
Fe	6,88	19,40	7,96	5,46	NEIN	NEIN
Zn	11,23	17,66	12,39	12,53	JA	NEIN
Cu	0,37	0,32	0,30	0,30	JA	JA
Ni	0,57	0,42	1,53	1,04	JA	JA
Cr	0,01	0,006	0,006	0,006	JA	JA

Tabelle 3-13: Durchschnittliche SC1-Hintergrundbelegungen und die durchschnittlichen Oberflächenkonzentrationen nach Kontamination mit 1 ppbw Multielementstandard im Vergleich zu den durchschnittlichen Oberflächenbelegungen in Abhängigkeit von 1 ppbw Multielementstandard mit 100 ppmw bzw. 300 ppmw Komplexbildner in SC1.

Durch Vergleich der durchschnittlichen Belegungen nach Kontamination mit 1 ppbw Multielementstandard mit denen nach der Reinigung in Gegenwart von Komplexbildnern konnte mit Hilfe des nichtparametrischen Wilcoxon-Tests (Abschnitt 7.10.1) ^{[127], [128], [129]} festgestellt werden, dass:

- a) die Mittelwerte für Fe und Al nach Anwendung der Komplexbildner im Bereich der durchschnittlichen Hintergrundkontamination in SC1 lagen.

Mit 300 ppmw Komplexbildner war die durchschnittliche Belegung von Al sogar um den Faktor 2,5 niedriger. Die Reduktion der Oberflächenbelegung von Fe profitierte im Vergleich zu den Referenzwerten im Mittel nur untergeordnet von der Konzentrationserhöhung der Komplexbildner. Hier musste jeweils der Einzelfall berücksichtigt werden. Die Reduktion der Oberflächenkonzentration von Al war dagegen stark an die Konzentration der Komplexbildner gekoppelt: die Verdreifachung der Konzentration reduzierte die Belegung im Mittel um den Faktor 2,5.

- b) die Oberflächenbelegungen von Zn bei der Anwendung von 100 ppmw bzw. 300 ppmw der Komplexbildner scheinbar leicht reduziert wurden.

Allerdings konnte im Mittel keine erhöhte Wirksamkeit mit der Verdreifachung der eingesetzten Komplexbildnerkonzentration erkannt werden.

Die beiden Mittelwerte lagen im Bereich der sehr hohen durchschnittlichen SC1-Hintergrundkontamination (Tabelle 3-13).

Die Streuungen waren derart groß, sodass bei deren Berücksichtigung im Mittel bei 100 ppmw Komplexbildner kein signifikanter Effekt beobachtet werden konnte, was durch die Tabelle 3-13 zum Ausdruck gebracht wird. Demgegenüber stimmten bei 300 ppmw Komplexbildner die zu vergleichenden mittleren Oberflächenkonzentrationen nicht mehr überein (Tabelle 3-13).

- c) die untersuchten Komplexbildner auf die Oberflächenkonzentrationen von Cu, Ni und Cr im Mittel keinen positiven Einfluss ausübten.

Die mittleren Oberflächenkonzentrationen in Abhängigkeit von 1 ppbw Multielementstandard und von 1 ppbw Multielementstandard mit den Komplexbildnern waren identisch. Somit waren die mittleren Oberflächenbelegungen wiederum gleich den durchschnittlichen SC1-Hintergrundkontaminationen (Tabelle 3-13).

Weiterhin wurde bei den Referenzwerten bereits festgestellt, dass bei zehninütiger Immersion der Wafer in der komplexbildnerhaltigen SC1-Lösung die Komplexbildner selbst keine signifikanten Quellen für die untersuchten Kontaminanten darstellten. Darüber hinaus konnte man für die Reinigungsversuche der Versuchsserie „Al“ die Punkte e) und f) der Zusammenfassung der Versuchsserie „Fe“ reklamieren (Abschnitt 3.3.3.4). Die „Effizienzreihenfolge“ der untersuchten Komplexbildner widerspiegelte im Falle von Fe, dass die zwei wirksamsten Verbindungen, nämlich *Pyridin* und *Tiron*, auch die höchsten Komplexstabilitätskonstanten mit Fe besitzen. Dieser Zusammenhang konnte bei Al nicht mehr beobachtet werden. Hier besitzen *Tiron* und *3,4-DHBS* die höchsten Komplexstabilitätskonstanten. In der Reihenfolge der wirksamsten Komplexbildner nahmen sie jedoch die Extrempositionen ein: *Tiron* der wirksamste, *3,4-DHBS* dagegen der zweitschlechteste Komplexbildner.

3.4 Langzeitstabilisierung von Wasserstoffperoxid

Neben der Reduzierung und Vermeidung von metallischen Abscheidungen auf Siliciumoberflächen kommt geeigneten Komplexbildnern noch eine weitere Aufgabe zu, die bisher im Abschnitt 1.2.1 nur kurz Erwähnung fand. Die Stabilisierung des in der SC1-Lösung vorliegenden H_2O_2 gegenüber der Thermolyse, die u. a. von Übergangsmetallionen katalysiert wird (Abschnitt 2.2.2).

Das Potential der Komplexbildner Metallionen in Lösung zu halten ist in SC1-Lösungen untersucht worden (Abschnitt 3.3). Die eingangs erwähnte Industriekooperation, die durch ihre an die Komplexbildner gestellten

Forderungen, die Auswahl derselben geprägt hatte, machte, aufgrund der projektierter Aktivitäten der Kooperationspartner, die Bestimmung der Langzeitstabilität der Komplexbildner in 30 % H_2O_2 notwendig (Abschnitt 1.1). Idealerweise sollten diese hinreichend stabil sein (bei Raumtemperatur \geq sechs Monate), um hochkonzentrierte Lösungen von H_2O_2 gegenüber der von Übergangsmetallionen (z. B. Fe und Cu) katalysierten Thermolyse von H_2O_2 zu stabilisieren. Das derart stabilisierte H_2O_2 könnte dann, neben zahlreichen weiteren Anwendungsmöglichkeiten, bei der Reinigung von Halbleiteroberflächen zum Einsatz gelangen (als eine Art „APM+[®]- H_2O_2 “). Somit würde der zur Reinigung und Stabilisation der Reinigungslösungen benötigte, oder die benötigten, Komplexbildner automatisch, gelöst in den Prozesschemikalien, in das Reinigungsbad gebracht werden. Durch regelmäßiges Nachdosieren von H_2O_2 zur Reinigungslösung, so wie das derzeit gängige Praxis ist, um Konzentrationsverluste auszugleichen, könnte ebenfalls der Komplexbildner mit in die Reinigungslösung überführt werden. Eine zeitlich konstante Komplexbildnerkonzentration könnte somit in der Reinigungslösung im Idealfall aufrechterhalten werden. Die externe Manipulation der Reinigungslösungen wäre somit hinfällig.

Die im folgenden gewählte Konzentration der Komplexbildner in H_2O_2 wurde von zwei Gesichtspunkten geprägt. Erstens sollte die Komplexbildnerkonzentration ausreichend hoch sein, damit nach der Lagerungsperiode und der danach folgenden Verwendung von H_2O_2 in der SC1-Lösung noch Metalle komplexiert werden konnten. Zweitens jedoch, um die möglicherweise während der Lagerungsperiode stattfindende Zersetzung der Komplexbildner genauer untersuchen zu können. Die Änderung der Komplexbildnerkonzentration sollte während der Lagerungsdauer im Idealfall nur minimal sein. Das Einbringen der Komplexbildner erhöht den organischen Gesamtkohlenstoffgehalt (TOC, Total Organic Carbon) der Lösung. Das ist nur tolerierbar, sofern die Komplexbildner ihre Funktion erfüllen. Unspezifische Zersetzungsprodukte, die eventuell zur Oberflächenkontamination der Siliciumoberflächen durch Kohlenstoff beitragen, sind jedoch prinzipiell unerwünscht.

3.4.1 Generelle Vorgehensweise

Zur Durchführung der Lagerungsversuche wurden ~ 5630 ppmw der zu untersuchenden Komplexbildner in 30 % H_2O_2 gelöst. Die Proben wurden in verschraubbaren Dosen aus PFA unter einer Laminarstrombox, im Fall der bei Raumtemperatur zu lagernden Proben, oder in konventionellen Trockenschränken bei 50 °C und 70 °C aufbewahrt. Alle Handhabungsschritte, wie Flüssigkeitsentnahmen wurden ebenfalls unter Laminarstromboxen durchgeführt. Die bei 50 °C und 70 °C gelagerten Proben wurden hierzu aus den Trockenschränken entnommen, auf Raumtemperatur abkühlen lassen. Da

Experimenteller Teil

die Abkühlphasen jeweils kurz im Vergleich zu der bereits erfolgten Lagerung waren, sollte diese Diskontinuität der Lagerung die Lebensdauer der Proben nicht wesentlich beeinflussen und verfälschen.

Unter dem Begriff Lagerungsdauer ist in diesem Zusammenhang oder in der Technik, die Zeit zu verstehen, in der das H_2O_2 direkt nach der Herstellung und der anschließenden Aufreinigung in Tanks oder sonstigen Gebinden aufbewahrt wird, bis es dann einem bestimmten Prozess zugeführt wird. Es ist also unter dem Begriff Lagerungsdauer kein charakteristischer Prozessschritt bei der nasschemischen Reinigung von Halbleitersubstraten zu verstehen.

Die Lagerungsstabilität oder Lagerfähigkeit folgender Komplexbildner und Proben wurde bestimmt:

- Referenz, d. h. H_2O_2 ohne Zusatz von Komplexbildnern
- Dequest[®] 2060s als Bezugs- oder Referenzsubstanz
- Tiron
- ECEHP
- Pyrinan

Der Komplexbildner *Dequest[®] 2060s* (Abbildung 2-7) wurde als Referenzsubstanz mitverwendet, weil er in der Technik zu diesem Zweck weit verbreitet ist (Abschnitt 2.3.3). Es wird beispielsweise von dem US-amerikanischen Konzern FMC (Food Machinery Corporation), dem in Nordamerika größten sowie weltweit einer der größten Produzenten von H_2O_2 , für eben diesen Zweck benutzt ^{[77], [130], [131]}.

Die Lagerungsstabilität wurde in Abhängigkeit von drei zuvor gewählten Temperaturen untersucht: Raumtemperatur (RT), 50 °C und 70 °C. Während der Lagerungsphase wurden die beiden folgenden Größen diskontinuierlich bestimmt:

- der Peroxidgehalt der Lagerungsproben.
- die Komplexbildnerkonzentration der Lagerungsproben.

Letzteres wurde mit HPLC untersucht. Dabei besaß die Verwendung der HPLC den Vorteil, nicht nur den Komplexbildner selbst, sondern auch eventuell auftretende Zersetzungsprodukte simultan miterfassen zu können ^[132].

Der Peroxidgehalt der Lagerungsproben wurde mit Hilfe jodometrischer Titration bestimmt (Abschnitt 7.8) ^[133]. Die Jodometrie besaß gegenüber sonstigen etablierten Redox titrationen (Permanganometrie, Cerimetrie) den Vorteil, dass im H_2O_2 gelöste oxidierbare organische Verbindungen, wie beispielsweise die Komplexbildner, nicht mit der Bestimmung von H_2O_2 interferieren sollten.

Die Beobachtungsphase betrug maximal 88 Tage. Gegen Ende der Lagerungsdauer (Erschöpfung des verwendeten Probenvolumens) wurden die

Proben mit Hilfe von ESI-MS qualitativ auf die Anwesenheit der Komplexbildner untersucht. Die Proben wurden hierbei direkt verwendet, d. h. die Matrix wurde nicht zerstört oder abgetrennt. Aufgrund der im negativen Ionisationsmodus aufgenommenen Spektren (ESI-) konnten nur negative Ionen detektiert werden. Die in den Spektren auftretenden Ionen hatten somit (meistens) eine um eine Masseneinheit reduzierte Masse gegenüber der neutralen Verbindung, aus welcher sie hervorgingen. Einfach geladene Molekülonen zeigten ein Isotopenmuster (C-13-Satelliten oder ähnliche Signale), während bei zweifach oder allgemein mehrfach geladenen Molekülonen dieses Isotopenmuster aufgrund der mangelnden Auflösung des Spektrometers nicht mehr zu erkennen war. Parallel mit den Lagerungsproben wurde immer eine frische Referenzprobe gemessen. Bei der Referenzprobe handelte es sich um eine frisch mit dem Komplexbildner versetzte Peroxidprobe.

In den folgenden Abschnitten werden nur die Massenspektren des Chelatbildners *Dequest*[®] 2060s diskutiert werden. Die aus den Massenspektren erhaltenen Daten bzgl. Des Zersetzungsmechanismus von stickstoffhaltigen Komplexbildnern in H₂O₂ stimmen sehr gut mit parallel an der Verbindung *Pyrimin* gewonnenen Daten überein.

Die Abbildung 3-21 zeigt das Referenzspektrum von *Dequest*[®] 2060s in H₂O. Die dem Komplexbildner zuzuordnenden Massen konnten detektiert werden und sind in dem Spektrum gelb unterlegt.

Masse [Da]	Ion	Interpretation
572,4	[M - H ⁺] ⁻	Molekülon, einfach geladen
285,8	[M - 2 H ⁺] ²⁻	Molekülon zweifach geladen

Tabelle 3-14: Massen *m/z* und Interpretation des Massenspektrums von *Dequest*[®] 2060s der Abbildung 3-21.

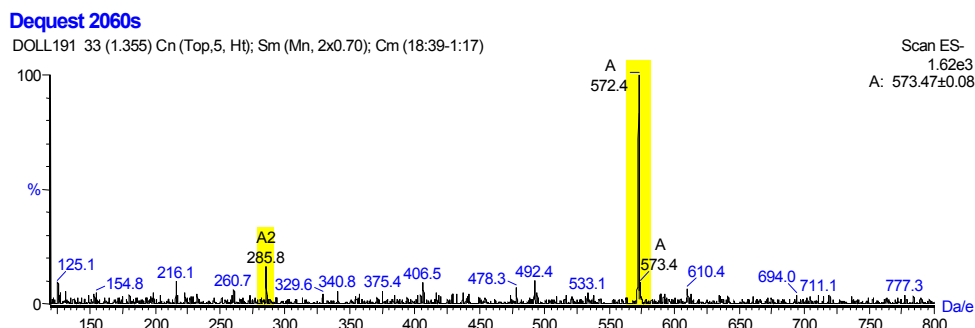


Abbildung 3-21: Referenzspektrum von *Dequest*[®] 2060s in H₂O.

Die Masse *m/z* 478,3 Da könnte einem möglichen Synthesenebenprodukt des Komplexbildners zugeordnet werden. Dabei könnte es sich um das nur vierfach mit der Methylphosphonsäuregruppe substituierte Produkt des

Experimenteller Teil

Diethylentriamins handeln. Die Masse m/z 478,3 Da konnte jedoch in keinem der folgend vorgestellten Massenspektren wiedergefunden werden.

Die bei anderen phosphonsäurehaltigen Komplexbildnern entdeckte Fragmentierung mit dem Verlust von 18 Da und 82 Da konnte bei *Dequest*[®] 2060s nicht beobachtet werden [134]. Diese Fragmentierungen entsprechen formal dem Verlust oder dem Austritt eines Moleküls H_2O bzw. H_3PO_3 aus dem Komplexbildner.

3.4.2 Lagerungsversuch bei Raumtemperatur

Die Abbildung 3-22 gibt einen Überblick über die Langzeitstabilität der Lagerungsproben von H_2O_2 bei Raumtemperatur in Abhängigkeit der zugesetzten Komplexbildner. Die gepunktete Horizontale in dieser Grafik als auch den folgenden zeigt die Massenkonzentration von 333 mg/ml bzw. einen normierten Gehalt von 0,97, was einem Massenanteil von 30 % entspricht. Diese sollte während der gesamten Lagerungsdauer, infolge der Zersetzung der Peroxidmatrix, nicht signifikant unterschritten werden.

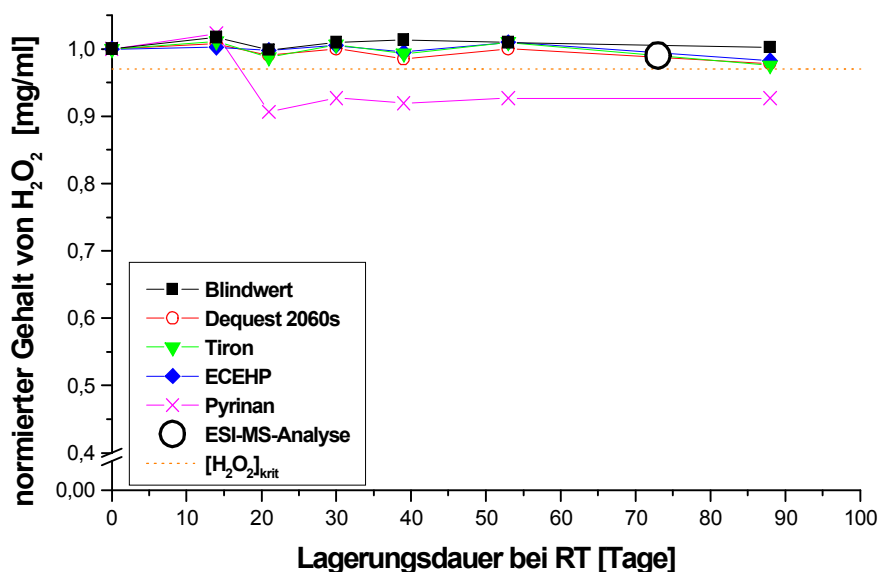


Abbildung 3-22: Massenkonzentration von H_2O_2 als Funktion der Lagerungsdauer bei Raumtemperatur und in Abhängigkeit von Komplexbildnern als potentielle Stabilisatoren. Die orangefarbene Horizontale kennzeichnet den kritischen Peroxidgehalt, der einem Massenanteil von 30 % entspricht.

Die Abbildung zeigt, dass alle Komplexbildner, mit der Ausnahme von *Pyrinan*, als auch die Referenz, den ursprünglichen Peroxidgehalt unter den gegebenen Bedingungen aufrechterhalten können. Gegen Ende der Lagerungsdauer (Erschöpfung der Probe!) begannen die Peroxidgehalte leicht zu divergieren, wobei der Gehalt der Referenzprobe weiterhin konstant blieb. Währenddessen zeigten *Dequest*[®] 2060s, *Tiron* und *ECEHP* die Tendenz zu leicht abnehmendem Peroxidgehalt. Das Verhalten von *Pyrinan* wich von dem der anderen Komplexbildner deutlich ab. Es zeigte sich, wie auch bei den anderen

Proben, ausgehend von t_0 ein leichter Konzentrationsanstieg von H_2O_2 , der jedoch nach 20 Tagen Lagerungsdauer zu einer starken Reduktion der Konzentration auf 306 mg/ml führte. Danach blieb der Peroxidgehalt um etwa 90 % des Ausgangswertes konstant. Diese Beobachtung wurde der Zersetzung des Chelatbildners und der gleichzeitigen Bildung stabiler Zersetzungsprodukte, die ihrerseits das Potential besitzen, als komplexbildend zu wirken, zugeschrieben. Nach 73 Tagen Lagerungsdauer wurden aus allen Proben Aliquote für eine massenspektrometrische Analyse (ESI-) entnommen. Die Abbildung 3-23 zeigt das Spektrum der Lagerungsprobe (oben) mit *Dequest*[®] 2060s im Vergleich zu dem der Referenzprobe (unten). In den Spektren sind die Peaks einfach und mehrfach geladener Molekülionen, die einem Ausgangsmolekül zugeordnet werden konnten, mit einem identischen Farbcode unterlegt dargestellt (Bereich in dem die Masse auftritt). Der erste Blick in die Spektren zeigte, dass sowohl in der (Lagerungs)Probe als auch in der Referenz zahlreiche Massen detektiert wurden. Die *Dequest*[®] 2060s zugeordnete Masse wurde weder in der Probe, noch in der Referenz gefunden (Abbildung 3-21). Das Molekulargewicht von *Dequest*[®] 2060s beträgt 573,19 g/mol (Da). Ebenso konnten keine mehrfach geladene Molekülionen von *Dequest*[®] 2060s detektiert werden. Demgegenüber war in der Lagerungsprobe die (Nenn-)Masse m/z 620 Da (grün unterlegt) vertreten. Sie wurde einem Oxidationsprodukt von *Dequest*[®] 2060s zugeordnet.

Tertiäre Amine können mit H_2O_2 unter der Bildung von Aminoxidhydraten reagieren ^{[135], [136]}. Diese sollten bei der Aufnahme der Massenspektren infolge des Ionisationsprozesses in die sogenannten Aminoxide (N-Oxide) überführt werden (Abbildung 3-23 und Abbildung 3-24). Formal entspricht die Oxidation des Aminstickstoffs durch H_2O_2 einem Massenzuwachs von 16 Masseneinheiten. *Dequest*[®] 2060s verfügt über drei Stickstoffatome, sodass deren vollständige Überführung in Aminoxide einen maximalen Massenzuwachs von 48 Masseneinheiten bedingen sollte.

Bei der Masse m/z 620 Da handelte es sich somit sehr wahrscheinlich um das dreifache Aminoxidhydrat (im Folgenden nur noch Aminoxid genannt) von *Dequest*[®] 2060s, welches durch die Oxidation der drei Stickstoffatome mit H_2O_2 hervorgegangen war (Abbildung 3-24). Diese Vermutung wird durch die im Spektrum gefundenen Intensitätsverhältnisse der isotopenreinen Masse m/z 620 Da zu der des C13-Satelliten m/z 621 Da (8,27) im Vergleich zu dem berechneten (8,39) unterstützt.

In der Referenzprobe war die Masse m/z 620 Da nicht zu finden. Demgegenüber ist aber die Masse m/z 588,1 Da (zyanfarben unterlegt) detektiert worden, die ebenfalls einem Oxidationsprodukt von *Dequest*[®] 2060s entspricht. Hier wurde nur ein Stickstoffatom durch H_2O_2 zum Aminoxid oxidiert (Abbildung 3-24). Darüber hinaus wurden noch die mehrfach geladenen Molekülionen des zweifachen Aminoxides detektiert. Das einfach geladene Molekülion des zweifachen Aminoxides von *Dequest*[®] 2060s konnte

Experimenteller Teil

nicht gefunden werden. Auch bei den Oxidationsprodukten von *Dequest*[®] 2060s konnte die bereits erwähnte typische Fragmentierung von Phosphonsäuren nicht erkannt werden.

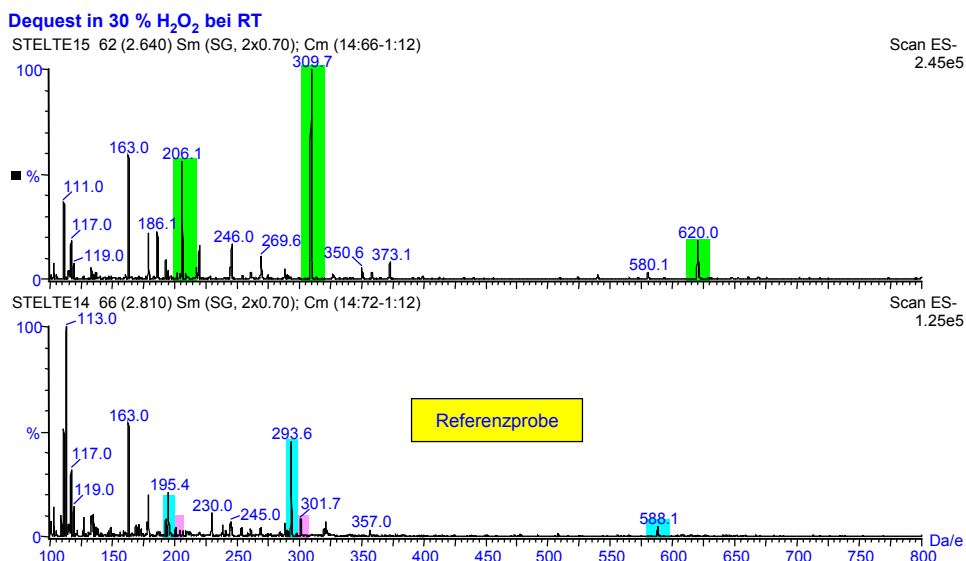


Abbildung 3-23: Massenspektrum (ESI-) von *Dequest*[®] 2060s nach 73 Tagen Lagerungsdauer in 30 % H₂O₂ bei Raumtemperatur (oben) im Vergleich zu dem der Referenzprobe (unten).

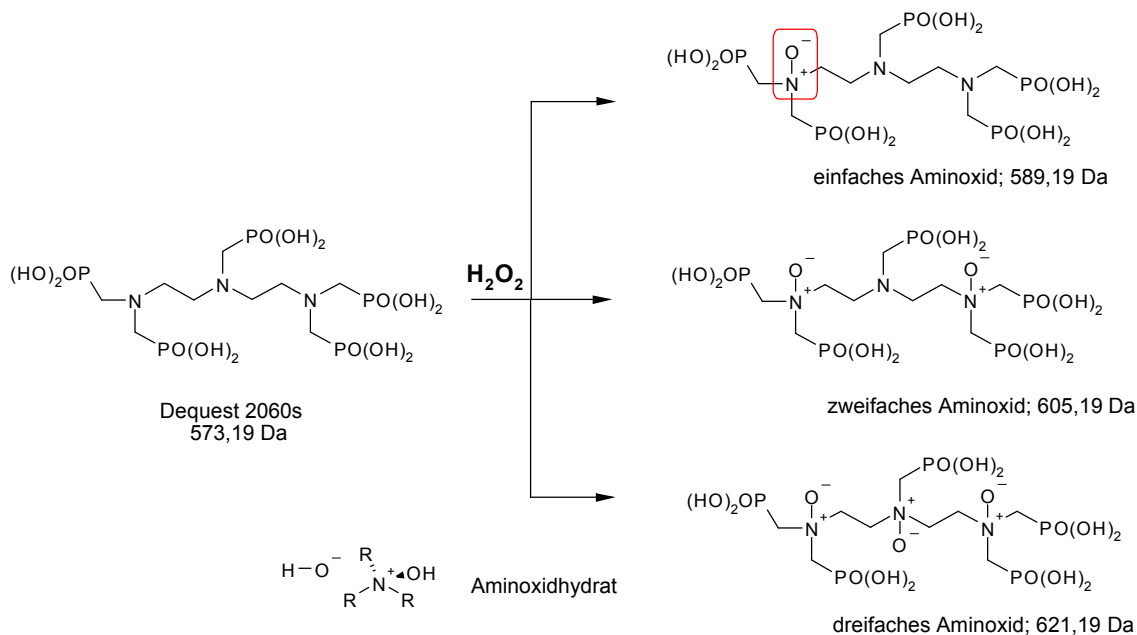


Abbildung 3-24: Oxidation der Stickstoffatome in *Dequest*[®] 2060s zu den entsprechenden Aminoxiden.

Die interpretierbaren Peaks beider Massenspektren sind in der Tabelle 3-15 zusammengefasst. Die doppelt umrahmte Zelle bezieht sich auf das kommende Massenspektrum der Abbildung 3-26. Die beiden Massenspektren zeigen, dass *Dequest*[®] 2060s in 30 % H₂O₂ schnell zu den postulierten Aminoxiden umgesetzt wurde und dass in der Lagerungsprobe weder

Dequest[®] 2060s selbst, noch dessen Oxidationsprodukte, das einfache und zweifache Aminoxid, nachweisbar waren. Lediglich das dreifache Aminoxid konnte detektiert werden, woraus man den Schluss ziehen konnte, dass die Oxidation von *Dequest*[®] 2060s bereits ein fortgeschrittenes Stadium erreicht hatte. Dennoch müssen diese Oxidationsprodukte ein komplexierendes und damit auf H₂O₂ stabilisierend wirkendes Potential besessen haben.

Masse [Da]	Ion	Spektrum	Interpretation
620,0	[M - H ⁺] ⁻	Probe	dreifaches N-Oxid
309,7	[M - 2 H ⁺] ²⁻	Probe	dreifaches N-Oxid
206,1	[M - 3 H ⁺] ³⁻	Probe	dreifaches N-Oxid
588,1	[M - H ⁺] ⁻	Ref.	Einfaches N-Oxid
293,6	[M - 2 H ⁺] ²⁻	Ref.	Einfaches N-Oxid
195,4	[M - 3 H ⁺] ³⁻	Ref.	Einfaches N-Oxid
604,1	[M - H ⁺] ⁻	Ref.	Zweifaches N-Oxid
301,7	[M - 2 H ⁺] ²⁻	Ref.	Zweifaches N-Oxid
200,8	[M - 3 H ⁺] ³⁻	Ref.	Zweifaches N-Oxid

Tabelle 3-15: Massen *m/z* und Interpretation der beiden Massenspektren in Abbildung 3-23.

3.4.2.1 Zusammenfassung

Zusammenfassend wurde festgestellt, dass:

- die Referenz die stabilste der untersuchten Lösungen war.
- die Komplexbildner *Dequest*[®] 2060s, *Tiron* und *ECEHP* H₂O₂ zu stabilisieren vermochten, aber nach der Lagerungsdauer von 88 Tagen den Grenzwert des kritischen Peroxidgehaltes erreichten.
- *Dequest*[®] 2060s, basierend auf massenspektrometrischen Daten, schnell zu den entsprechenden Aminoxiden oxidiert wurde.
- *Pyrimin* das geringste Stabilisierungsvermögen zeigte, den Grenzwert bereits innerhalb von 20 Tagen unterschritt, aber danach zu keiner weiteren Konzentrationsänderung von H₂O₂ im Beobachtungszeitraum führte.

3.4.3 Lagerungsversuch bei 50 °C

Die Abbildung 3-25 zeigt die Peroxidgehalte sowohl der Referenz als auch die der mit Komplexbildner versetzten Proben als Funktion der Lagerungsdauer bei 50 °C. Auch hier zeigte sich, was bereits im Abschnitt zuvor beschrieben wurde, nämlich, dass der Peroxidgehalt der Referenz stabil

Experimenteller Teil

blieb. Der Peroxidgehalt wurde am Ende der Lagerungsdauer nur von dem der Tironprobe übertroffen.

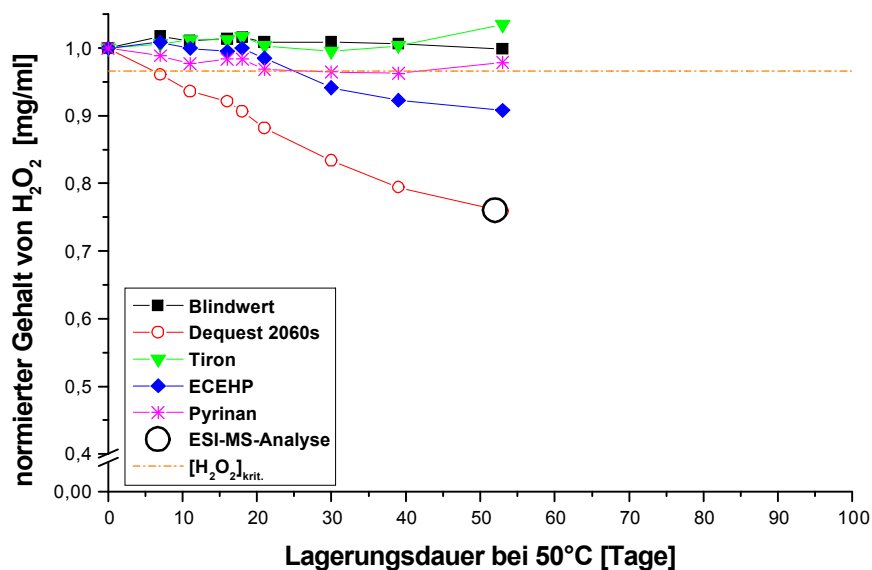


Abbildung 3-25: Massenkonzentration von H_2O_2 als Funktion der Lagerungsdauer bei 50 °C und in Abhängigkeit von Komplexbildnern als potentielle Stabilisatoren. Die orangefarbene Horizontale kennzeichnet den kritischen Peroxidgehalt, der einem Massenanteil von 30 % entspricht.

Die Probe mit *Dequest*[®] 2060s besaß die niedrigste Stabilität von allen untersuchten Proben. Hier reduzierte sich der Peroxidgehalt während der Lagerungsdauer um 24 %. Das Verhalten der Probe mit *Dequest*[®] 2060s folgte in der Anfangsphase der mit *Pyrinan*. Bei der Probe mit *Pyrinan* reduzierte sich der Peroxidgehalt innerhalb von 21 Tagen Lagerungsdauer auf 331 mg/ml bzw. auf einen normierten Gehalt von 0,96. Danach blieb der Massenanteil, wie bereits im Abschnitt 3.4.2, im Bereich um 330 mg/ml oder 0,96 konstant, womit die Verminderung des Peroxidgehaltes während der gesamten Lagerungsdauer nur 2 % betrug. Die Probe mit *ECEHP* verminderte ihren Peroxidgehalt um 10 % und damit unterschritt sie zwischen 20 und 30 Tagen Lagerungsdauer den kritischen Gehalt von 333 mg/ml, während der der Probe mit dem Komplexbildner *Tiron* die gesamte Lagerungsdauer oberhalb dieser Grenze verblieb und eine der Referenz vergleichbare Stabilität besaß. Die im Vergleich zum Start 3 %ige Erhöhung des Peroxidgehaltes bei *Tiron* und die bei der mit *Pyrinan* versetzten Probe am Ende der Lagerungsdauer kann durch die Verdampfung von Wasser aus den Lagerungsproben erklärt werden.

In der Abbildung 3-26 ist das Massenspektrum der Lagerungsprobe mit *Dequest*[®] 2060s nach 52-tägiger Lagerung in 30 % H_2O_2 bei 50 °C und das der Referenzprobe aus H_2O_2 zusammengefasst. Die Spektren der Abbildung 3-23 und der Abbildung 3-26 gleichen einander stark. Prinzipiell waren die gleichen Massen detektierbar, deren Intensitäten unterschieden sich jedoch. In der Referenzprobe der Abbildung 3-26 wurden mehr Massen detektiert als bei der Referenzprobe in Abbildung 3-23. Das Spektrum der Lagerungsprobe

zeigte die neuen Massen m/z 100,9 Da, m/z 103,0 Da, m/z 137,0 Da, welche alle mit einer sehr hohen Intensität vertreten waren. Dafür erschien die Masse m/z 163,0 Da, welche durchgängig in den Referenzproben detektiert wurde, nicht mehr. Insgesamt erschienen in dem Spektrum der Lagerungsprobe mehr niedermolekulare Massen als in dem der Lagerungsprobe bei Raumtemperatur. Daraus konnte man in Kombination mit den Titrationsdaten den Schluss ziehen, dass der Chelatbildner *Dequest*[®] 2060s bereits in hohem Maß zerstört zu sein schien. Zur Interpretation der Peaks siehe Tabelle 3-15. Die in der Referenzprobe zusätzlich in Erscheinung getretenen Massen m/z 508,1 Da und m/z 524,1 Da könnten einem Synthesenebenprodukt (m/z 508,1 Da) von *Dequest*[®] 2060s zugeordnet werden. Das postulierte Nebenprodukt konnte allerdings im Referenzspektrum von *Dequest*[®] 2060s in H₂O nicht detektiert werden (Abbildung 3-21). Auch bei diesem möglichen Synthesenebenprodukt könnte die Oxidation zu einem Aminoxid (m/z 524,1) erfolgt sein.

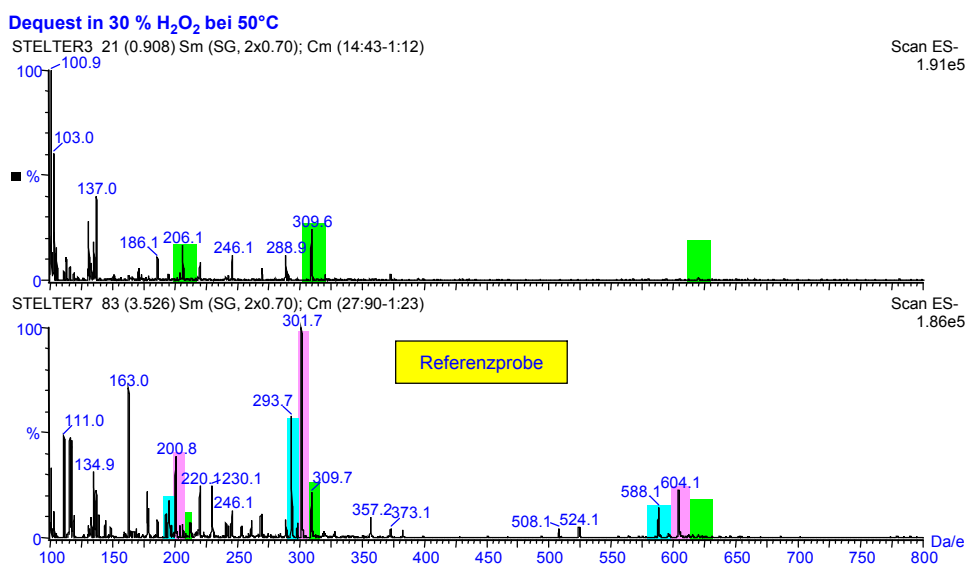


Abbildung 3-26: Massenspektrum (ESI-) von *Dequest*[®] 2060s nach 52 Tagen Lagerungsdauer in 30 % H₂O₂ bei 50 °C (oben) im Vergleich zu dem der Referenzprobe (unten). Zur Interpretation der Peaks siehe Tabelle 3-15.

3.4.3.1 Zusammenfassung

Zusammenfassend konnte festgehalten werden, dass:

- die Referenzprobe (erneut) die stabilste war.
- Proben mit den Komplexbildnern *Tiron* und *Pyrinan* am stabilsten waren, mit der Einschränkung, dass *Pyrinan* erneut das bereits im Abschnitt 3.4.2 dargestellte Verhalten zeigte.
- die Proben mit *ECEHP* und *Dequest*[®] 2060s die deutlich unstabilsten waren.
- das geringe Stabilisierungsvermögen von *Dequest*[®] 2060s in der schnellen Oxidation zu (wahrscheinlich weniger stark komplexierenden) Aminoxiden und deren weitergehenden Zerstörung zu suchen war.

3.4.4 Lagerungsversuch bei 70 °C

Die Abbildung 3-27 zeigt die Peroxidgehalte sowohl der Referenz als auch die der mit Komplexbildner versetzten Proben als Funktion der Lagerungsdauer bei 70 °C. Im Prinzip war hier die gleiche Situation anzutreffen wie bei den Lagerungsversuchen bei 50 °C. Die Referenz war auch nach einem Zeitraum von 53 Tage die stabilste Probe. Der Peroxidgehalt reduzierte sich im Vergleich zum Gehalt zu Beginn des Versuches nur um 0,5 %. Der Peroxidgehalt der Pyrinanprobe reduzierte sich nach 3 Tagen um 3 % auf 331 mg/ml oder 0,96, wonach dieser relativ konstant blieb. Im Zeitraum zwischen 16 Tagen und 53 Tagen Lagerungsdauer nahm der Peroxidgehalt langsam um 4 % von 327 mg/ml oder 0,95 auf 314 mg/ml oder 0,91 ab. Damit hatte der Peroxidgehalt um insgesamt 8 % abgenommen. Auch hier wurde der erste Abfall des Peroxidgehaltes mit der Zersetzung des Chelatbildners und der daraus resultierenden Bildung stabiler, möglicherweise komplexierend wirkender Zersetzungsprodukte in Einklang gebracht, die dann langsam von der Peroxidmatrix zerstört wurden.

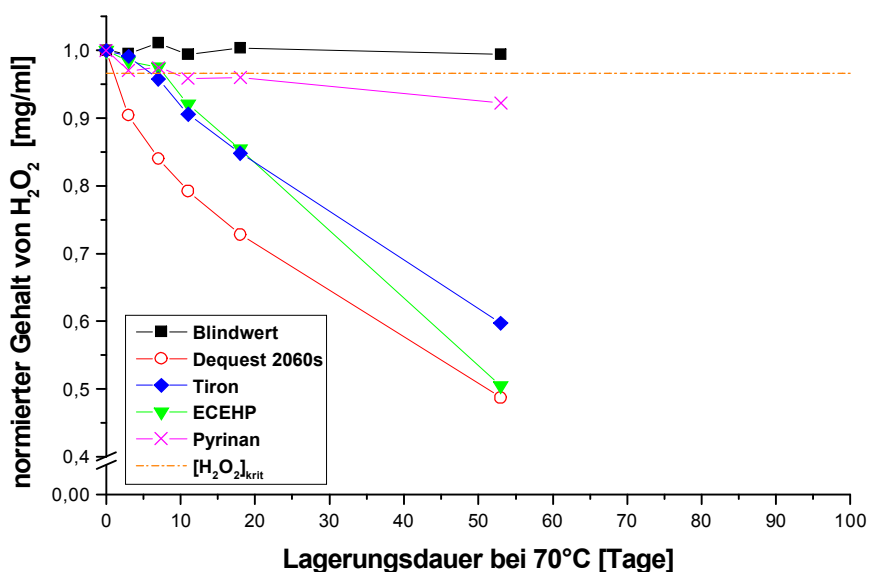


Abbildung 3-27: Massenkonzentration von H_2O_2 als Funktion der Lagerungsdauer bei 70 °C und in Abhängigkeit von Komplexbildnern als potentielle Stabilisatoren. Die orangefarbene Horizontale kennzeichnet den Peroxidgehalt, der einem Massenanteil von 30 % entspricht.

Auch in diesem Fall war der Chelatbildner *Dequest*[®] 2060s am unstabilsten. Hier setzte die Zersetzung der Verbindung sofort ein und führte im Beobachtungsintervall zu einer Verminderung des Peroxidgehaltes um 52 %. Ebenso wie bereits bei den Lagerungsversuchen bei 50 °C bildeten die beiden Komplexbildner *ECEHP* (- 41 %) und *Tiron* (- 50 %) das Mittelfeld, wobei die Probe mit *Tiron* zu Beginn der Lagerungsphase erneut geringfügig stabiler war als die mit *ECEHP*.

3.4.4.1 Zusammenfassung

Zusammenfassend konnte festgehalten werden, dass:

- die Referenzprobe am stabilsten war.
- der Chelatbildner *Pyriman* am stabilsten war und erneut das bereits in den Abschnitten 3.4.2 und 3.4.3 geschilderte Verhalten zeigte.
- die Proben mit *Tiron* und *ECEHP* vergleichbare Stabilität besaßen.
- die Probe mit *Dequest*[®] 2060s die geringste Stabilität besaß.

3.5 Komplexbildnerlagerungsversuche in Ammoniak

Alternativ zur Lagerung in H₂O₂ können die Komplexbildner auch in konzentriertem NH₃ gelöst werden.

Mit den in Abschnitt 3.4 genannten Komplexbildnern wurden auch Lagerungsversuche in 25 % NH₃ unternommen. Diese Versuche sollen im Folgenden nicht näher erläutert werden.

Die Komplexbildnerkonzentrationen wurden in Abhängigkeit von der Lagerungstemperatur verfolgt. Als Lagerungstemperaturen wurden einerseits Raumtemperatur und andererseits, in Anlehnung an die Langzeitstabilisierungsversuche von H₂O₂, 70 °C gewählt. Die Komplexbildner wurden in Konzentrationen von ~ 6870 ppmw eingesetzt. Die Komplexbildnerkonzentration sollte regelmäßig mit Hilfe von HPLC überprüft werden. Nach vierwöchiger Lagerungsdauer erfolgte außerdem eine qualitative Analyse der ammoniakalischen Lösungen mittels ESI-Massenspektrometrie. Besonders interessant erschien hierbei die Probe von *Tiron*, welches bereits nach sehr kurzer Zeit (etwa 10 Minuten) nach dem Lösen zu einer anfangs wenig intensiven gelben Färbung der zuvor klaren, farblosen Lösung führte, die sich rasch intensivierte. Dabei schlug die Farbe von gelb nach orange und im Verlauf von etwa einer Stunde in tiefrot um. Die tiefrote Färbung intensivierte sich danach noch zunehmend. Nach mehreren Wochen Lagerungsdauer konnte ein auf der Lösung aufschwimmender roter kristalliner Feststoff entdeckt werden.

Die Ergebnisse der Massenspektrometrie ergaben in allen Fällen, ausgenommen *Tiron*, dass die untersuchten Komplexbildner anhand ihrer Molpeaks identifizierbar waren. Allerdings konnten mit Hilfe der Massenspektrometrie keine quantitativen Angaben bezüglich der Komplexbildner getroffen werden.

Im Falle von *Tiron* war der Peak des Molekülions nicht mehr detektierbar. Vielmehr wurde ein kompliziertes Spektrum erhalten, das zur Vermutung, dass mehrere Verbindungen in der Lösung vorlagen, Anlass gab.

Da die Identifizierung der Verbindung(en) nicht zu den erklärten Zielsetzungen der Untersuchung gehörten, wurde darauf bis auf weiteres verzichtet.

3.6 Zusammenfassung der Lagerungsversuche

Die Lagerungsversuche der Komplexbildner in 30 % H₂O₂ als auch in 25 % NH₃ haben gezeigt, dass der Zusatz der Komplexbildner zu NH₃ generell kein Problem zu sein schien, der zu H₂O₂ zu einer insbesondere bei erhöhten Lagerungstemperaturen schnellen Abnahme der Konzentration von H₂O₂ führte. Bei Raumtemperatur waren die Lösungen von H₂O₂ stabiler, aber auch hier wurde der Grenzwert des kritischen Peroxidgehaltes, bereits nach drei Monaten von den stabileren Komplexbildnerproben erreicht.

Bei beiden Versuchsreihen konnten jeweils Komplexbildner identifiziert werden, die ein von den restlichen Proben deutlich abweichendes Verhalten zeigten. Dabei handelte es sich im Fall der Lagerungsversuche in 25 % NH₃ um *Tiron* und bei den Lagerungsversuchen in 30 % H₂O₂ um *Pyrimin*.

Tiron unterlag in 25 % NH₃ sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 70 °C einer nicht näher identifizierten Zersetzung.

Pyrimin führte in den drei untersuchten Serien der Lagerungsversuche von H₂O₂ zu einer raschen Verminderung des Peroxidgehaltes. Die Reduktion des Peroxidgehaltes verminderte sich und mündete in einen Plateaueffekt, dessen Ursache, gemessen an der anfangs schnellen Oxidation, in einer dann deutlich langsameren Zersetzung des oder der Zersetzungsprodukte von *Pyrimin* begründet sein sollte. Obschon in diesem Kontext keine eindeutigen Beweise für die letzte Hypothese gezeigt werden konnten, wurde das Verhalten von *Pyrimin* hierauf zurückgeführt ^[134].

Auch wenn im Abschnitt 3.4 nicht durchgängig erwähnt, wurde die Abnahme des Peroxidgehaltes der Lagerungsproben mit der bereits initiierten Zersetzung des Komplexbildners gleichgesetzt.

Zur intensiveren Untersuchung der Langzeitstabilisierung von H₂O₂ und der Aufklärung von aus den Komplexbildnern entstehenden Zersetzungsprodukten, muss auf [137] verwiesen werden.

3.7 Lebensdauerbestimmung mittels UV/Vis-Spektroskopie

In dem vorliegenden Abschnitt werden die Lebensdauerbestimmung der Komplexbildner in SC1 und verwandten Reinigungslösungen vorgestellt werden. Unter den verwandten Reinigungslösungen versteht man im Allgemeinen solche, in denen das NH₃ durch andere Basen ersetzt wird. Dabei kommen vorzugsweise organische Basen, und hier insbesondere TMAH und Cholinhydroxid zum Einsatz (Abschnitt 2.2.2).

In den vorangegangenen Abschnitten konnte gezeigt werden, dass der Schutz der Siliciumoberfläche gegenüber in der SC1-Lösung vorhandenen oder zugesetzten metallischen Kontaminanten mit den vorgestellten Komplexbildnern erzielt wurde. Die Schutzwirkung der Komplexbildner ist direkt mit deren Lebensdauer in der Reinigungslösung verknüpft. Sind keine

oder nur unzureichend Komplexbildner in der Lösung vorhanden, dann ist auch keine oder nur eine unvollständige Schutzwirkung gegeben. Die ursprüngliche Funktion der SC1-Lösung bestand in der Oxidation von auf der Siliciumoberflächen adsorbierter Organika. Die meisten Komplexbildner sind jedoch ihrerseits organische Verbindungen und können daher ebenfalls der oxidativen Zerstörung in der Lösung unterliegen, die im Folgenden nur noch als Zersetzung bezeichnet wird.

Die Wirksamkeit der Komplexbildner in der Lösung kann mit mehreren, bereits im Abschnitt 2.4 erwähnten, Verfahren bestimmt werden. Bei den bisher angewandten Verfahren handelte es sich um sogenannte *indirekte* Methoden. Das aus solchen Bestimmungen resultierende Ergebnis könnte man als einen Summenparameter auffassen. Dabei wird nicht zwischen den Beiträgen, die vom Komplexbildner allein oder seinen möglichen Zersetzungsprodukten kommen, unterschieden. Alternativ hierzu sind sogenannte *direkte* Bestimmungsverfahren anwendbar, die den Komplexbildner und dessen Konzentration in der Lösung bestimmen können. Damit sollten sie eine genaue Aussage über die Lebensdauer der betreffenden Verbindung ermöglichen. In unserer Arbeitsgruppe wurden zwei *direkte* Bestimmungsverfahren angewandt: die HPLC und die UV/Vis-Spektroskopie. Der vorliegende Abschnitt der Arbeit bezieht sich ausschließlich auf das letztgenannte Verfahren.

3.7.1 UV/Vis-Spektren der Komplexbildner

Die Abbildung 3-28 zeigt die typischen UV-Spektren der untersuchten Komplexbildner *DEHP*, *ECEHP*, *ESEHP*, *HPMHP* und *Pyrinan*. Alle wurden bei Raumtemperatur in einer $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ -Pufferlösung mit dem pH-Wert 9,5 aufgenommen. Solch eine Pufferlösung wurde bei allen kommenden Experimenten verwendet, um den Analyten zu verdünnen, da ansonsten die Extinktionen den Messbereich bei weitem überschritten hätten. Die Verdünnung war vom Extinktionskoeffizienten und der Konzentration des Analyten abhängig.

Der pH-Wert wurde gewählt, weil dieser ein in der Literatur oft zitierter Wert für Reinigungslösungen ist.

Der Komplexbildner *DEHP* (schwarz) besaß im beobachteten Bereich mehrere Absorptionsbanden: eine bei 315 nm, eine weitere bei 280 nm, eine sehr intensive bei 220 nm und schließlich die letzte bei 207 nm, die eine starke Überlappung mit der Absorptionsbande von 220 nm zeigte und somit nur als stark ausgeprägte Schulter zu erkennen war. Eine weitere, jedoch schwach ausgeprägte Schulter war bei 230 nm zu erkennen. Da sich alle Absorptionsbanden in dem Spektrum überlappten, gaben die eben genannten Werte nur die ungefähre Position der charakteristischen Banden in dem beobachteten Spektralbereich wieder.

Experimenteller Teil

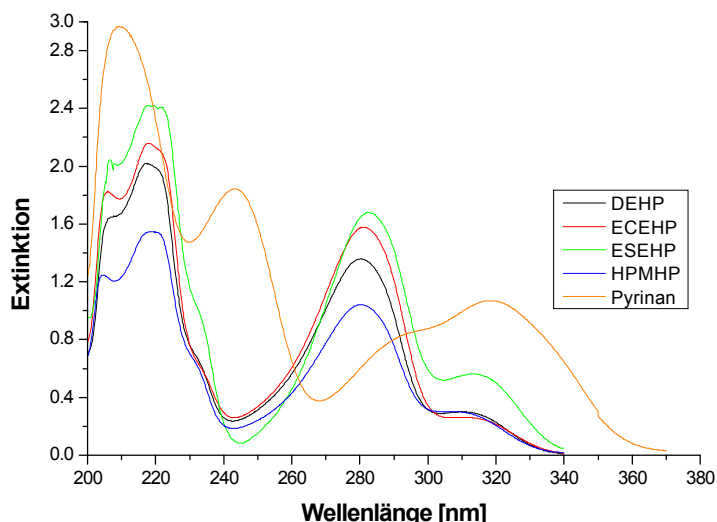


Abbildung 3-28: Typische UV-Spektren der Komplexbildner DEHP (schwarz), ECEHP (rot), ESEHP (grün), HPMHP (blau) und Pyrinan (orange) bei pH 9,5.

Eine sehr gute Übereinstimmung des beobachteten Spektrums mit einem berechneten Gesamtspektrum konnte mit der Annahme, dass sich die beobachteten Absorptionsbanden durch Gauß-(Normalverteilungs)Funktionen beschreiben lassen, erhalten werden. Die Berechnung wurde so gewählt, dass das Gesamtspektrum aus der Überlagerung von sechs Absorptionsbanden wiedergegeben werden konnte. Dabei wurden die in der Tabelle 3-16 aufgelisteten Absorptionsmaxima und Halbwertsbreiten erhalten.

	Absorptionsmaximum	Halbwertsbreite
Bande 1	205,58 nm	10,00 nm
Bande 2	218,66 nm	16,57 nm
Bande 3	234,35 nm	7,35 nm
Bande 4	265,94 nm	36,99 nm
Bande 5	281,98 nm	22,66 nm
Bande 6	313,90 nm	19,63 nm

Tabelle 3-16: Absorptionsmaxima der einzelnen berechneten Absorptionsbanden des UV-Absorptionsspektrums von DEHP.

Die intensive Absorptionsbande mit dem Maximum bei 282 nm kann formal sowohl der protonierten (nicht dargestellt) als auch der neutralen Form von DEHP zugeordnet werden, während die Bande mit dem Maximum bei 314 nm der deprotonierten Spezies entspricht (Abbildung 3-29). Die Halbwertsbreiten der Bande 1, Bande 3 und insbesondere der Bande 4 wichen deutlich von den Halbwertsbreiten der drei verbliebenen Banden ab. Da sich jedoch das Gesamtspektrum nicht ohne weitere Informationen in die berechneten und

hypothetischen Absorptionsbanden der Tabelle 3-16 auftrennen lässt, haftet dieser Separierung eine gewisse Willkür an.

Die Anwesenheit mehrerer, sich überlagernder Absorptionsbanden wird durch die Tatsache plausibel gemacht, dass *DEHP* in mehreren tautomeren Formen auftreten kann, die miteinander im Gleichgewicht stehen (Abbildung 3-29) [138]. Die individuelle Lage des Gleichgewichts kann mit Hilfe der mikroskopischen Gleichgewichtskonstanten bestimmt und beschrieben werden, sofern diese bekannt sind. Bei dem gegebenen pH-Wert lagen 72,9 % von *DEHP* in der neutralen Form (I – III) und 27,1 % in der deprotonierten Form (IV) vor.

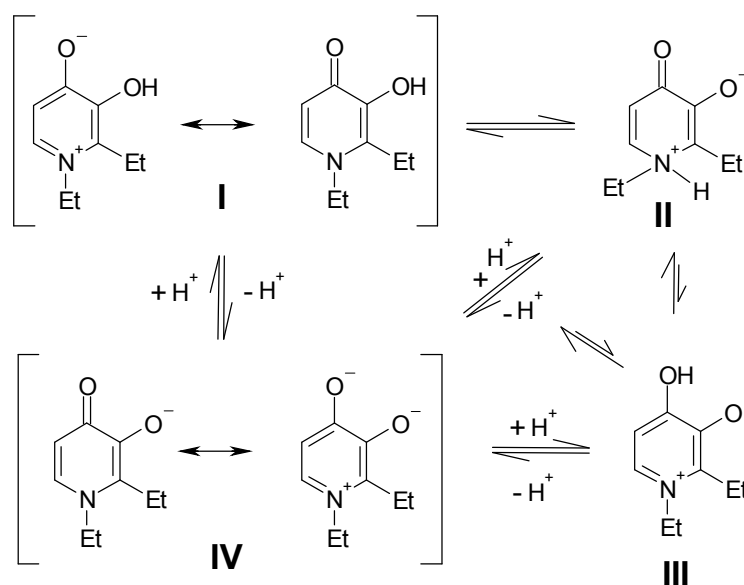


Abbildung 3-29: Tautomeren- und Protolysegleichgewichte der Spezies HA und A⁻ von DEHP.

Die verbleibenden Pyridinonkomplexbildner, *ECEHP* (rot), *ESEHP* (grün) und *HPMHP* (blau), besaßen, aufgrund des identischen strukturellen Gerüsts, ähnliche Absorptionsspektren (Abbildung 3-28). Aus den Spektren wurde offensichtlich, dass die sich unterscheidenden Substituenten nur einen untergeordneten Einfluss auf die Spektren und die Maxima der Absorptionsbanden hatten. Im Falle von *ECEHP* wurde das Maximum der Bande der jeweils neutralen Spezies bei 281,22 nm, im Falle von *ESEHP* bei 282,22 nm und im Falle von *HPMHP* bei 280,16 nm gefunden.

Bei dem Chelatbildner *Pyriman* sind die drei 3-Hydroxy-6-methylpyridyl-Substituenten die chromophoren Gruppen (Abbildung 2-8). Das Maximum der Absorptionsbande war bei 317,55 nm. Aus der Abbildung 3-28 geht jedoch deutlich hervor, dass die Gesamtabsorption bei Wellenlängen oberhalb von 270 nm nicht nur durch eine einzige Bande, sondern vielmehr durch mindestens zwei sich überlagernde Banden hervorgerufen wurde. Die zweite Absorptionsbande (~ 290 nm) war nur als hypsochrome Schulter der mit dem Maximum bei 317,55 nm indizierten Bande zu erkennen. Berechnung dieses

Experimenteller Teil

Ausschnittes des Spektrum, unter der Annahme das zwei Gaußförmige Banden vorlägen, ergab, dass diese Absorptionsmaxima von 291 nm (Bande I) bzw. 324 nm (Bande II) besäßen. Die Bande I besäße eine Halbwertsbreite von 26 nm und die Bande II eine von 19 nm, wobei beide eine vergleichbare maximale Extinktion hervorriefen und damit die Bande I aufgrund ihrer größeren Halbwertsbreite eine geringfügig höhere Intensität als die Bande II besäße. Beide Banden lassen sich auf die aromatischen Substituenten zurückführen. Nimmt man 3-Hydroxy-6-methylpyridin bzw. 3-Hydroxypyridin als Modellsubstanzen dann kommt der wellenlängenverschobenen Absorptionsbande I die neutrale (phenolische) und der Bande II die deprotonierte (phenolatische) Form zu ^[138]. Bei dem gegebenen pH-Wert liegt *Pyriman* zu 61,8 % in der neutralen Form H_3A , 36,4 % in der monodeprotonierten (H_2A^+) und 1,6 % in der zweifach deprotonierten Form (HA^{2+}) vor ^[139]. Der Rest von *Pyriman* verteilt sich auf die verbleibenden möglichen protonierten bzw. deprotonierten Spezies. Als zusätzliche Spezies müsste hierbei eine zwitterionische (Betain)-Form, wie bei 3-Hydroxypyridin beobachtet, in Betracht gezogen werden (Abbildung 3-29).

3.7.2 UV/Vis-Spektren der Komplexbildner in SC1

Bezog man die Matrix der SC1-Lösungen in die Betrachtung mit ein, die im gegebenen Fall, neben Wasser, aus H_2O_2 und NH_3 besteht, so ergab sich das in der Abbildung 3-30 gezeigte Bild. Man erkennt, dass die $\frac{1}{4}/20$ SC1-Lösung (schwarz) eine sehr starke Extinktion besaß, welche auf die Absorption von H_2O_2 zurückgeführt werden konnte, sofern die Messung gegen eine Referenzzelle, die mit der o. g. Pufferlösung beschickt war, durchgeführt wurde. Das H_2O_2 verhielt sich hierbei wie ein cut-off-Filter, welcher das Spektrum unterhalb von 250 nm (konzentrationsabhängig) fast vollständig auslöschte. Weiterhin war aus dem roten Spektrum ersichtlich, bei welchem ein Aliquot wie beim schwarzen, in diesem Fall mit *DEHP*, gemessen wurde, dass die Absorptionsbande von *DEHP* mit dem Maximum bei 280 nm nur noch als Schulter der Gesamtabsorption erkennbar war. Die Absorptionsbande bei 314 nm war ebenfalls von der Überlagerung durch das H_2O_2 betroffen, jedoch war hier der Einfluss nicht ganz so stark ausgeprägt. Da sich die Extinktionen einzelner Verbindungen in einer Lösung additiv verhalten und sich daraus die Gesamtextinktion ergibt, sollte, wird die Extinktion der Matrix von der Extinktion der Gesamtlösung subtrahiert, die Extinktion des Komplexbildners (zurück)erhalten werden. Das ist in der Abbildung 3-30 mit Hilfe des grünen und blauen Spektrums dargestellt. Dabei handelt es sich bei dem Blauen um das Berechnete, sofern die beiden Spektren „Rot“ und „Schwarz“ voneinander subtrahiert werden. Beim Grünen dagegen handelt es sich um das Spektrum, welches resultierte, wenn die SC1-Lösung mit dem Komplexbildner gegen ein Aliquot einer frisch bereiteten $\frac{1}{4}/20$ SC1-Referenzlösung gemessen wurde.

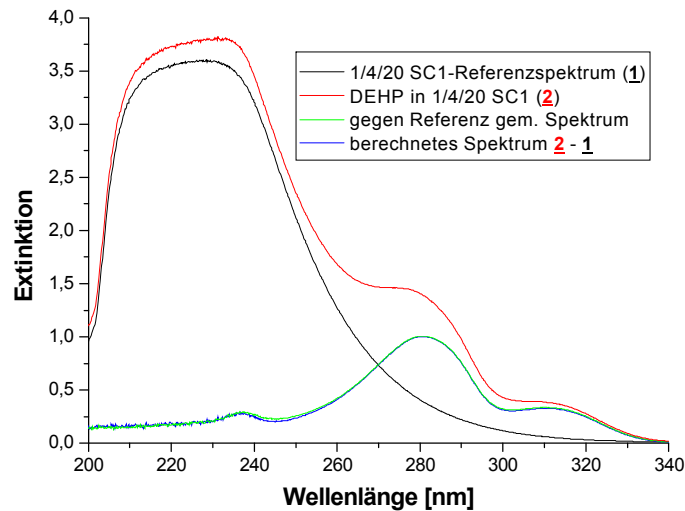


Abbildung 3-30: UV-Spektren von der $1/4/20$ SC1-Matrix (schwarz), $1/4/20$ SC1-Lösung mit DEHP (rot) und zwei Differenzspektren.

Aus der Abbildung 3-30 wird offensichtlich, dass einerseits die beiden Differenzspektren sehr gut übereinstimmen und andererseits die beiden Absorptionsbanden von DEHP mit ihren Maxima bei 280 nm und 314 nm wieder zurückerhalten wurden. Andererseits waren jedoch die kurzwelligen Absorptionsbanden, welche zugleich die intensivsten waren, im Zuge der Differenzbildung vollständig verlorengegangen. Die Ursache hierfür war die Absorption von H_2O_2 .

Der Detektor arbeitet bestenfalls über drei Größenordnungen linear, in der Praxis eher weniger. Darüber hinaus ist kein lineares Ansprechverhalten mit dem einfallenden Licht mehr gegeben. Dass die Extinktion der Lösung des Analyten nicht auf Null zurückging, obgleich die Probe als auch die Referenz weniger als ein tausendstel des eingestrahlenen Lichtes passierten, lag daran, dass die Extinktion der Analytlösung aufgrund der zusätzlichen Absorptionsbanden der Komplexbildner größer als die der Referenz war. In diesem Bereich verhielten sich jedoch die Extinktionen der Matrix und die des Komplexbildners für den Detektor nicht mehr additiv. Das bedeutete, dass durch die Subtraktion der Extinktion einer der beiden in der Lösung absorbierenden Komponenten die der zweiten nicht zurückerhalten wurde. Absorptionsbanden der Komplexbildner mit Maxima kleiner als 250 nm können bei der Differenzbildung in Abhängigkeit von der Konzentration von H_2O_2 vollständig verloren gehen. Aus den obigen Darlegungen wurde das Folgende geschlussfolgert:

Die Konzentrationsbestimmung anhand charakteristischer Absorptionsbanden des Komplexbildner gelang nur, wenn gegen eine, die Matrix eliminierende, Referenzlösung gemessen wurde, wobei der Komplexbildner eine charakteristische Absorptionsbande mit einem Maximum oberhalb von 250 nm besitzen musste.

3.7.3 Differenzbildung

Wie aus dem vorangegangenen Abschnitt ersichtlich ist, können die Absorptionsbanden der Komplexbildner in SC1 mit Hilfe einer Messungen gegen eine Referenzprobe gleicher Matrix bestimmt werden. Dabei wurde davon ausgegangen, dass die Extinktionsdifferenz beider Matrices Null beträgt. Die Abbildung 3-31 zeigt die Extinktionsdifferenzen, wenn man zwei 1/4/20 SC1-Lösungen präparierte, aus einer Lösung ein Aliquot für die Referenzprobe entnahm und aus der anderen neun Wiederholungsmessungen gegen die Referenzprobe durchführte.

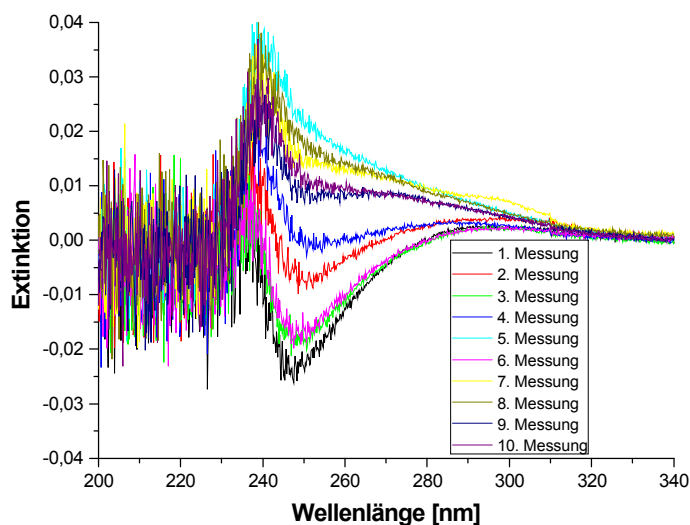


Abbildung 3-31: Extinktionsdifferenzen von 1/4/20 SC1 gegen eine 1/4/20 SC1-Referenzprobe.

Die Extinktionsdifferenz streute um den folgenden Mittelwert (MW) und dessen Standardabweichungen (SD):

λ [nm]	MW	SD	rel. SD	T _{95 %}
280,38	0,00474	± 0,00415	± 87,5 %	± 0,00313

Tabelle 3-17: Extinktionsdifferenzen zweier 1/4/20 SC1-Matrices bestimmter Wellenlänge.

3.7.4 Gerätegenauigkeit

Die Genauigkeit des UV/Vis-Spektralphotometers wurde mit Hilfe von drei Proben des Komplexbildners DEHP in drei unterschiedlichen Extinktionsbereichen bestimmt (Abbildung 3-32).

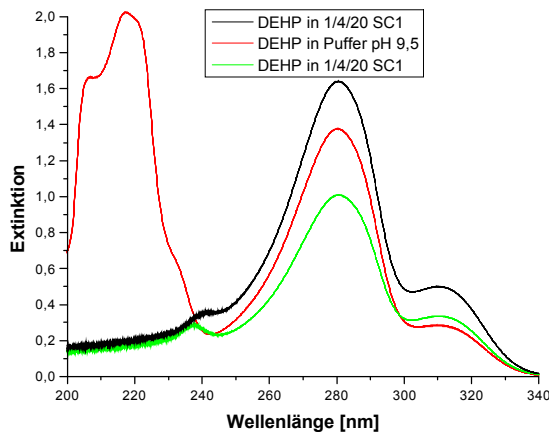


Abbildung 3-32: Drei Proben von DEHP mit jeweils 9 Wiederholungsmessungen zur Bestimmung der Gerätegenauigkeit.

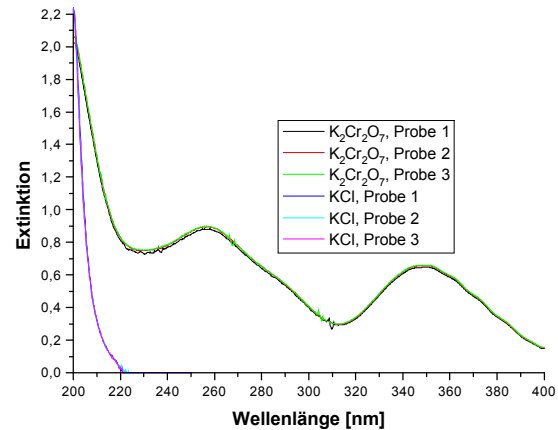


Abbildung 3-33: Absorptionsspektren von $K_2Cr_2O_7$ (schwarz bis grün) und KCl (blau bis magentafarben).

Die Tabelle 3-18 gibt Auskunft über die Mittelwerte (MW), die Standardabweichungen (SD) und den (mit 95 %iger statistischer Wahrscheinlichkeit) zufälligen Fehler des Mittelwertes (T) von neun Wiederholungsmessungen der Extinktion von *DEHP* ^[124]. Die Genauigkeit war bei den drei untersuchten Proben im Bereich von 0,1 %. Streuungen, die bei Wiederholungsmessungen eines Analyten mit Austausch der Analytlösung auftraten, waren somit durch fehlerhafte Präparation und Anhaften von Restflüssigkeit in der Küvette bedingt. Eine prominente Fehlerquelle bei der Untersuchung cholinhaltiger Proben war die starke Benetzung der Pipettenspitzen der verwendeten Pipetten durch den Analyten. Diese wurde von Cholin hervorgerufen. Diese Benetzung führte häufig zum Anhaften von Restflüssigkeit in der Pipettenspitze während des Vorgangs des Ausstoßens.

Probe	Extinktion MW	SD	rel. SD	T (P = 0,95)	rel. T (P = 0,95)
1	1,64	± 0,0013	± 0,08 %	± 0,0032	± 0,20 %
2	1,38	± 0,0008	± 0,06 %	± 0,0020	± 0,14 %
3	1,01	± 0,0010	± 0,10 %	± 0,0025	± 0,25 %

Tabelle 3-18: Mittelwerte, Standardabweichungen und wahrscheinlicher Fehler der Extinktion ($\lambda = 280,38 \text{ nm}$) von drei Proben von DEHP zur Bestimmung der Gerätegenauigkeit.

Die Wellenlängegenauigkeit und auf das Vorhandensein von Streulicht konnte mittels Messungen der Absorptionsspektren von Lösungen von $K_2Cr_2O_7$ und von KCl verifiziert und geprüft werden ^[140].

3.7.5 Probenlagerung und Probenkonservierung

Die Reinigungslösungen wurden diskontinuierlich beprobt und die dabei erhaltenen Analyten auf deren Komplexbildnerkonzentration untersucht. Das und die Tatsache, dass das Präparationslabor und das Analysenlabor voneinander räumlich getrennt vorlagen, erforderten eine effektive Probenkonservierung. Dabei mussten die in den Lösungen ablaufenden Zersetzungsreaktionen möglichst schnell abgestoppt, gequenchet, werden, damit die zu bestimmende Komplexbildnerkonzentration während der Lagerung nicht durch eine schleichende Zersetzung des Analyten verfälscht wurde. Das Abstoppen der Zersetzungsreaktionen wurde mit Schockgefrieren der Proben in fl. N₂ erzielt. Die Proben wurden mit einer Pipette aus der Reinigungslösung entnommen, in ein Eppendorf®-Cap transferiert und dieses sofort in ein mit fl. N₂ befülltes Dewargefäß überführt. Die Probe verfestigte sich innerhalb einer Minute ^[141]. Im Anschluss daran wurden die Proben entweder bei -22 °C in einem konventionellen Tiefkühlschrank oder in fl. N₂ in einem großen, 25 l fassenden, Dewargefäß mit weiter Öffnung aufbewahrt.

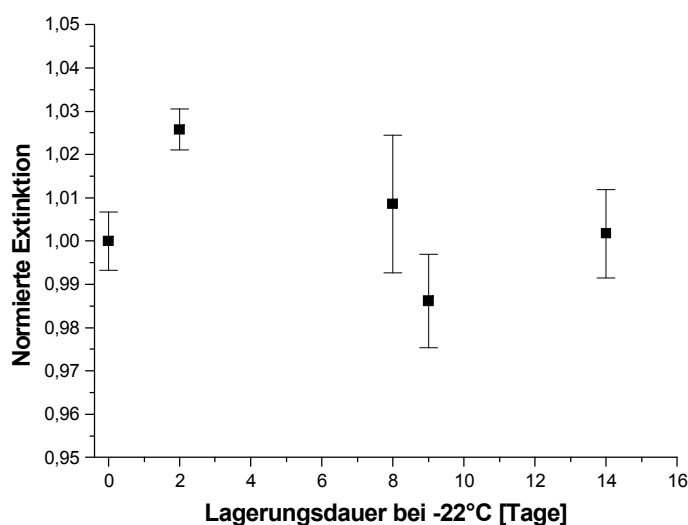


Abbildung 3-34: DEHP in 1/4/20 SC1 nach Schockgefrieren in fl. N₂ und variabler Lagerungsdauer bei -22 °C in einem Tiefkühlschrank.

Die Abbildung 3-34 zeigt die normierten Extinktionsmittelwerte von DEHP bei 280,38 nm in Abhängigkeit der Probenlagerungsdauer. Während der Lagerungsdauer von 14 Tagen bei -22 °C in einem herkömmlichen Tiefkühlschrank war keine systematische Konzentrationsabnahme des Komplexbildners zu verzeichnen gewesen ^[142]. Der Mittelwert der Mittelwerte betrug 1,00 mit einer Standardabweichung von ± 1 %.

3.7.6 Generelle Vorgehensweise

Die Präparationen wurden, soweit das möglich war, unter Laminarstromboxen und in Reinraumanzügen durchgeführt, um das Kontaminationsrisiko durch Partikel zu minimieren. Als Reaktionsgefäße dienten verschraubbare Dosen aus PFA mit einem Fassungsvermögen von 60 ml. Zum Herstellen der Reinigungslösungen wurden die folgenden Chemikalien verwendet: 30 % H_2O_2 , 25 % NH_3 (VLSI-Selectipur[®], Merck), jeweils frisch bereitetes Reinstwasser, ~ 25 % TMAH, ~ 50 % Cholin. Von Cholin und TMAH wurden im Vorfeld 2 %ige Lösungen hergestellt. Der zu untersuchende Komplexbildner wurde mit Hilfe einer Feinwaage in einem 25 ml Messkolben eingewogen und dieser mit frischem Reinstwasser bis zur Eichmarke aufgefüllt. Die Versuche mit dem Komplexbildner *DEHP* wurden alle mit der gleichen Charge durchgeführt. Gegebenenfalls mussten einige Tropfen NH_3 zugesetzt werden, um eine vollständige Lösung zu erzielen. Die Komplexbildnerstammlösung wurde dann in eine verschraubbare Dose überführt, aus welcher die benötigten Volumina abpipettiert wurden. In das Reaktionsgefäß wurden die benötigten Volumina Wasser und die Komplexbildnerlösung einpipettiert. Anschließend wurde das Gefäß in einem Wasserbad vorgewärmt. In der Regel wurde die Komplexbildnerkonzentration auf 3,2 mM eingestellt. Das entspricht einem 1000 ppmw Äquivalent des Komplexbildners *Tiron*. Diese war die höchste, einzusetzende Konzentration von *Tiron*, die sich aus den Arbeitspaketen der in der im Abschnitt 1.1 beschriebenen Industriekooperation ergaben.

Lösung	[H_2O_2]	[Base]
1/4/20 SC1	1,57 M	0,530 M
1,65/1/5 NC	1,28 M	0,035 M
1,36/1/3,92 NC	1,57 M	0,035 M
1,65/1/5 TPM	1,28 M	0,046 M
1,36/1/3,92 TPM	1,57 M	0,046 M

Tabelle 3-19: Konzentrationen von H_2O_2 und der Basen in den untersuchten Reinigungslösungen (in mol/L).

Nachdem die gewünschte Temperatur erreicht war, wurde im Falle der Präparation einer 1/4/20 SC1-Lösung das benötigte Aliquot H_2O_2 , im Falle der Präparation einer TPM- oder NC-Lösung das benötigte Aliquot 2 % TMAH oder 2 % Cholin hinzupipettiert. Nach einer Wartezeit von drei Minuten wurde im Falle der SC1-Lösung NH_3 hinzugefügt, im Falle von TPM- oder NC-Lösungen H_2O_2 (Abbildung 3-35). Nach weiteren zwei Minuten Wartezeit wurde die erste

Experimenteller Teil

Probe aus der Lösung pipettiert, sofort in fl. N₂ schockgefroren und als Startpunkt der Reaktionsverfolgung gesetzt. Die Lösungen wurden nicht gerührt. Die weiteren Proben wurden in der Regel in Intervallen von 5 Minuten entnommen. In etwas größeren Intervallen, zwischen 15 bis zu 30 Minuten, wurden Proben zur titrimetrischen Bestimmung der Konzentration von H₂O₂ abgezogen. Diese Proben wurden ebenfalls sofort in fl. N₂ tiefgefroren.

Die Konzentration von H₂O₂ in 1,65/1/5 TPM- bzw. NC-Reinigungslösungen war, wie aus der Zusammensetzung der Lösung und deren Volumenanteilen ersichtlich (Tabelle 3-19), nicht identisch mit der der 1/4/20 SC1-Lösung. Aus diesem Grund wurde die Stabilität von DEHP in TPM- bzw. NC-Reinigungslösungen mit an die der 1/4/20 SC1-Lösung adaptierten Konzentration von H₂O₂ durchgeführt (→ 1,36/1/3,92 Reinigungslösungen). Die Konzentrationen von TMAH bzw. Cholin blieben konstant. Damit konnte festgestellt werden, ob die Konzentrationsänderung von H₂O₂ im Rahmen der in den einzelnen Reinigungslösungen zum Einsatz gekommenen Gehalte von H₂O₂ einen Einfluss auf die Stabilität der Reinigungslösungen besaß. Sollte das der Fall sein, so müsste beispielsweise die Halbwertszeit von DEHP in 1,36/1/3,92 TPM geringer sein als die von DEHP in 1,65/1/5 TPM.

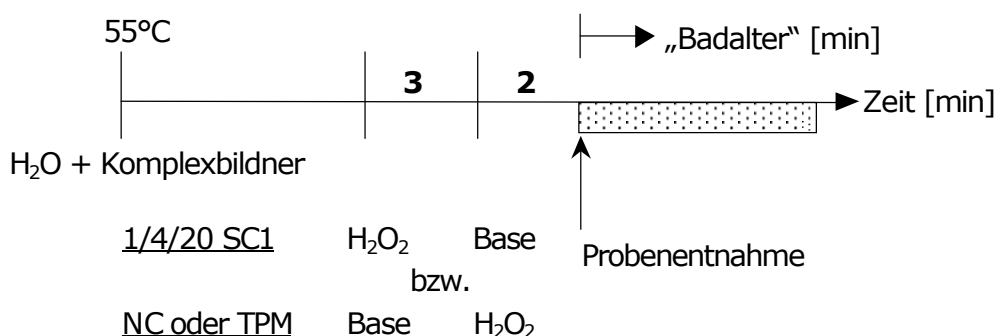


Abbildung 3-35: Vereinfachtes Zeitschema der Präparation der untersuchten Reinigungslösungen.

Vor der Analyse wurden die Proben auf einem Aluminiumblech bis zum Erreichen von Raumtemperatur auftauen gelassen. Anschließend wurden Aliquote entnommen, in eine Quarzküvette pipettiert und mit NH₃/NH₄Cl-Pufferlösung (pH 9,5) auf ein Volumen von einem Milliliter verdünnt. Die Absorptionsspektren wurden dann gegen eine Referenzprobe aufgezeichnet (Abbildung 3-36). Diese wurde aus einer frischen Reinigungslösung hergestellt und entsprechend dem Analyten verdünnt. Im Regelfall wurde das Spektrum des Analyten mit zwei Wiederholungen gemessen.

Anschließend wurden die Extinktionen an den in der Tabelle 3-20 gegebenen Wellenlängen abgelesen, die Mittelwerte und die Standardabweichung (Abschnitt 7.10.3) aus den Wiederholungsmessungen gebildet, normiert und graphisch gegen die dokumentierten Entnahmezeitpunkte aufgetragen.

Eine Umrechnung der Extinktionen in die jeweiligen Konzentrationen des Komplexbildners mit Hilfe von Kalibrationsmessungen (Abbildung 3-37) wurde

nicht vorgenommen, da sich sonst der Fehler bei der Bestimmung des molaren Extinktionskoeffizienten ε zu dem der Stabilitätsbestimmungen addiert hätte.

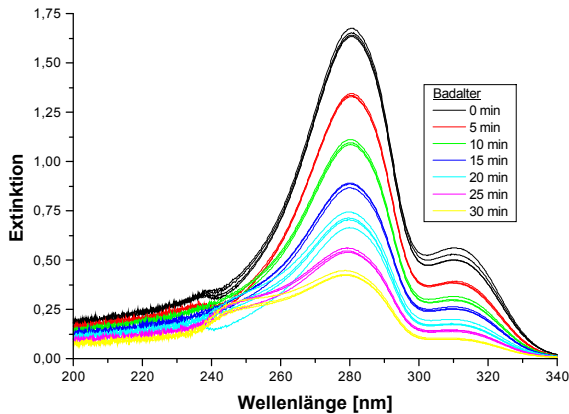


Abbildung 3-36: Typische, vom Badalter abhängige, Absorptionsspektren von DEHP in $\frac{1}{4}/20$ SC1.

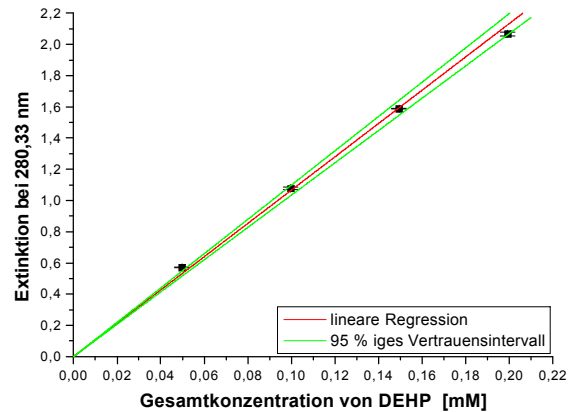


Abbildung 3-37: Typische Kalibrationsgerade von DEHP in $\frac{1}{4}/20$ SC1.

Die für DEHP in $\frac{1}{4}/20$ SC1 erstellte Kalibrationsgerade (Abbildung 3-37) zeigte, dass sich die Extinktion des Komplexbildners über mindestens zwei Größenordnungen linear zur verwendeten Konzentration verhielt und somit dem Lambert-Beer'schen Gesetz genügte.

Komplexbildner	Wellenlänge [nm]
DEHP	280,33 bzw. 280,38
ECEHP	281,38
ESEHP	282,05
HPMHP	280,33
Pyrimin	317,55

Tabelle 3-20: Wellenlängen in den Spektren, bei denen die jeweiligen Extinktionen des Komplexbildners abgelesen wurden.

Die Interpolation der Messwerte wurde mit Hilfe von Regressionsanalysen nach der Methode der kleinsten Quadrate durchgeführt. Dabei wurden im Wesentlichen zwei Ansätze verfolgt: zum einen wurden die Daten mit einer exponentiellen Ausgleichskurve (Gleichung 3-2) berechnet, zum anderen mit einer Regressionsgeraden interpoliert (Gleichung 3-4). Das Vorliegen einer exponentiellen Zeitabhängigkeit wurde mit Hilfe der Gleichung 3-3 verifiziert. Eine lineare Zeitabhängigkeit könnte zufällig die Folge eines komplexeren Reaktionsverlaufs, mit möglicherweise verschiedenen sich überlagernden Teilreaktionen, sein. Die Standardabweichungen aus den o. g. Wiederholungsbestimmungen wurden, so weit möglich, als (Fehler)Gewichtung bei der Regressionsanalyse verwendet. Aus den Regressionsrechnungen der

Experimenteller Teil

Extinktionen E wurden die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k für die jeweilige Beobachtungsphase gewonnen und zur Berechnung der Halbwertszeit des Komplexbildners herangezogen. Die Standardabweichungen der Regressionsparameter wurden als Basis für die Fehler (mittlerer absoluter Gauß'scher Fehler bzw. Fehlerfortpflanzungsgesetz) der aus den Regressionsparametern berechneten Halbwertszeiten verwendet (Abschnitt 7.11) ^{[145], [146]}.

$$E(t) = E'(t) - E_{\infty} = (E'_0 - E_{\infty}) * e^{-k*t} \quad \text{Gleichung 3-1}$$

$$E(t) = E_0 * e^{-k*t} \quad \text{Gleichung 3-2}$$

$$\ln[E(t)] = \ln E_0 - k * t \quad \text{Gleichung 3-3}$$

$$E(t) = E_0 - k * t \quad \text{Gleichung 3-4}$$

Dabei wurde die folgende plausible Vereinfachung eingeführt: verwendet man eine physikalische Messgröße $M(t)$ zur Konzentrationsbestimmung, so ist diese mit der Konzentration im einfachsten Fall über eine Proportionalitätskonstante q verknüpft (Gleichung 3-5). Betrachtet man nun eine Zerfallsreaktion, dann strebt die Konzentration des Analyten nach unendlicher Zeit der Konzentration 0 zu. Die Messgröße strebt ihrerseits dem Wert M_{∞} entgegen, welcher der wahre Endwert der Messung ist (Gleichung 3-1 und Gleichung 3-7).

$$\Delta M = M(t) - M_0 = q[X] \quad \text{Gleichung 3-5}$$

$$\frac{d[X]}{dt} = \frac{1}{q} * \frac{dM(t)}{dt} \quad \text{Gleichung 3-6}$$

$$\int_{\infty}^0 \frac{d[X]}{dt} = [X] - [X]_{\infty} = \frac{(M(t) - M_{\infty})}{q} \quad \text{Gleichung 3-7}$$

Aus praktischen Gründen war es bei den Reinigungslösungen nicht möglich zu warten bis der Wert M_{∞} (bei einer Reaktion I. Ordnung kann er mit zehn Halbwertszeiten approximiert werden) erreicht war. In dieser Zeit hätte sich die Lösung bereits zu zersetzen begonnen. Da andererseits dieser Wert im Idealfall der Extinktion der Reinigungslösung bei der betrachteten Wellenlänge alleine entsprechen sollte, strebt die Messgröße dieser Extinktion zu, sobald der Komplexbildner vollständig zerstört worden ist, und sofern keine Reaktionsprodukte entstehen, die in dem betreffenden Spektralbereich absorbieren könnten. Durch die angewandten Differenzmessungen wurde die Extinktion, die der Matrix zuzurechnen war, eliminiert, sodass man die Größe M_{∞} (bzw. E_{∞}) gleich Null setzen konnte, wodurch sich die Gleichung 3-1 zur Gleichung 3-2 vereinfachte.

Die Entscheidung, ob sich der funktionale Zusammenhang der Messdaten besser durch eine lineare oder die exponentielle Ausgleichskurve repräsentieren ließ, wurde auf Basis des Bravais-Pearson'schen Korrelationskoeffizienten r und dem damit assoziierten Bestimmtheitsmaß r^2 , vornehmlich aber aufgrund der Reststandardabweichung s_y der linearen und der der exponentiellen Regression getroffen, wobei letztere sich aus dem χ^2 -Wert der exponentiellen Regression errechnen ließ (Abschnitt 7.10.4). Schließlich wurde die Regressionsfunktion mit der geringsten Reststandardabweichung s_y zur Erklärung der Messwerte verwendet. In einigen Fällen wurde die Situation durch sogenannte „Residuenplots“ („Restendiagramme“) graphisch dargestellt und verdeutlicht ^{[143], [144]}.

Alternativ bzw. den exponentiellen Zusammenhang bestätigend wurde die sogenannte *Differenzgleichung* (Gleichung 3-8) verwendet ^{[147], [148]}. Wählt man hierbei die (Zeit)Differenz Δ zwischen zwei betrachteten Messwerten in der Größenordnung der Halbwertszeit und trägt diese gegen das Badalter auf, so müssen, sofern es sich um eine Reaktion I. Ordnung handelt, die Wertepaare eine Gerade ergeben oder um diese streuen, die, für den Fall E_∞ gleich 0, durch den Ursprung des Koordinatensystems verläuft (Gleichung 3-9).

$$E(t) = E(t + \Delta) * e^{k*\Delta} + E_\infty * (1 - e^{k*\Delta}) \quad \text{Gleichung 3-8}$$

$$E(t) = E(t + \Delta) * e^{k*\Delta} \quad \text{Gleichung 3-9}$$

Aus den derart gewonnenen Regressionsparametern konnte dann die Halbwertszeit $t_{1/2}$ der Zersetzung des Komplexbildners mit Hilfe der beiden nachstehenden Gleichungen berechnet werden (Gleichung 3-10 und Gleichung 3-11). Hierbei gilt Gleichung 3-10 für eine exponentielle Zeitabhängigkeit der Messwerte und Gleichung 3-11 für eine lineare.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad \text{Gleichung 3-10}$$

$$t_{1/2} = \frac{-\frac{1}{2} E_0}{k} \quad \text{Gleichung 3-11}$$

Lagen mehrere Versuchswiederholungen vor, wurde darüber hinaus die mittlere Halbwertszeit aus den Einzelversuchen gebildet. Die Unsicherheit der mittleren Halbwertszeit wurde mit Hilfe der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung als mittlerer absoluter Fehler angegeben.

Die Extinktionsmessungen wurden in der Regel abgebrochen, sobald die dem Komplexbildner zugeordnete Differenzbande den Extinktionswert um 0,5 erreichte oder diesen unterschritt.

3.7.6.1 Konzentrationsbestimmung von Wasserstoffperoxid

Parallel zu Lebensdauerbestimmungen mittels UV/Vis-Spektroskopie wurde in einigen Fällen auch die Stabilität der Reinigungslösungen bestimmt. Die Stabilität einer Reinigungslösung wurde anhand deren stabilem Gehalt von H₂O₂ beurteilt. Je länger der ursprüngliche Peroxidgehalt in der Reinigungslösung konstant bleibt, desto länger ist die Lösung einsetzbar. Dieser ist wiederum an die Anwesenheit von Stabilisatoren geknüpft (Abschnitt 2.2.2). Der H₂O₂-Gehalt wurde mit Hilfe jodometrischer Titrations bestimmt (Abschnitt 7.9.1). Aus den Titrationsdaten konnte man die (Gesamt)Lebensdauer der untersuchten Reinigungslösungen bestimmen. Der, die charakteristische Lebensdauer beschreibende Zeitraum zwischen der Präparation bzw. der Stabilitätsverfolgung der Reinigungslösung und ihrer (katalytischen) Zersetzung, d. h. dem Zerfall des darin enthaltenen H₂O₂, wurde mit dem neu eingeführten Begriff *delay time* bezeichnet (Abbildung 3-38). Die *delay time*, auch *Verzögerungszeit* oder *-dauer*, kann neben der Halbwertszeit des Komplexbildners zur Stabilitätsbeschreibung der Reinigungslösung herangezogen werden und muss nicht notwendigerweise in Beziehung zur Halbwertszeit des untersuchten Komplexbildners stehen. Als Bezugspunkt konnte die *delay time* einer mit 1 ppbw Multielementstandard versetzten SC1-Lösung benutzt werden. Eine solche Lösung besaß keine *delay time*, da bei ihr die katalytische Zersetzung von H₂O₂ sofort einsetzte. Bei der

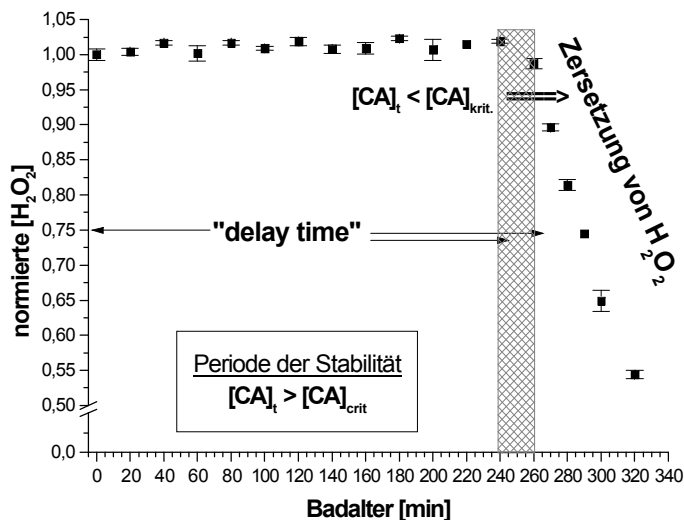


Abbildung 3-38: Vom Badalter abhängige Konzentration von H₂O₂ in einer Reinigungslösung sowie die schematische Erklärung der *delay time*. Der grau gemusterte Balken repräsentiert die Phase des Überganges der stabilen zur unstabilen Reinigungslösung.

Bestimmung der *delay time* aus den Titrationsdaten wurde eine normierte Konzentration von H₂O₂ von 0,97 oder 97 % der Ausgangskonzentration als Bezugspunkt gewählt. Sobald diese unterschritten wurde, war das Ende der Lebensdauer der Reinigungslösung erreicht. Meist erfolgte danach ein exponentieller Abfall der Konzentration von H₂O₂ (Abbildung 3-38). Bei der experimentellen Stabilitätsverfolgung konnte das Überschreiten der *delay*

time anhand stürmischer Sauerstoffentwicklung in der Lösung und einem Temperaturanstieg derselben beobachtet und erkannt werden.

Die *delay time* wurde in Beziehung zur Halbwertszeit des Komplexbildners gesetzt. Der Quotient beider experimenteller Größen eignet sich, um Aussagen

über die Stabilitäten von Reinigungslösungen treffen zu können. Bei bekannter *delay time* kann man die Halbwertszeit des Komplexbildners abschätzen und umgekehrt.

3.7.7 Stabilitätsbestimmungen

3.7.7.1 Lebensdauer der unstabilisierten Reinigungslösungen

In der Abbildung 3-39 ist jeweils die normierte Konzentration von H_2O_2 als Funktion des Badalter der Reinigungslösung bei 50 °C aufgetragen. Es wurden die drei folgenden Reinigungslösungen untersucht: 1/4/20 SC1,

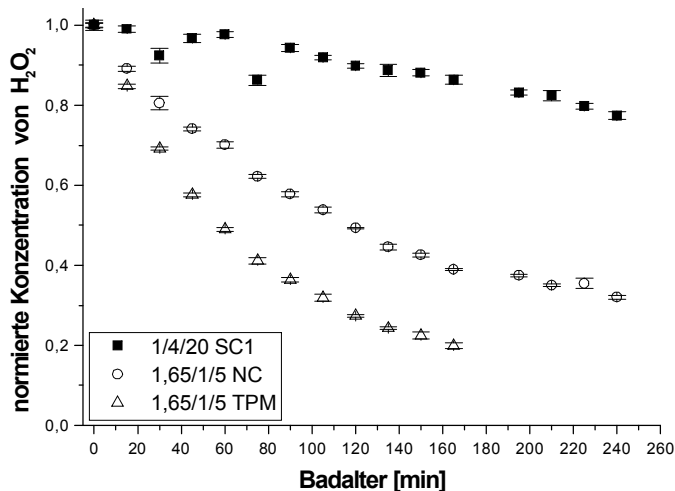


Abbildung 3-39: Lebensdauern unstabilisierter Reinigungslösungen bei 50 °C. Die *delay time* betrug jeweils 0 min.

1,65/1/5 TPM und 1,65/1/5 NC. Alle drei Lösungen waren unstabilisiert, d. h. sie enthielten keinen Komplexbildner. Im Prinzip begannen sich alle Lösungen nach dem Zusammenmischen kontinuierlich zu zersetzen. Die SC1-Lösung besaß eine höhere Stabilität als sowohl die 1,65/1/5 NC- als auch die 1,6/1/5 TPM-Lösung. Die Konzentration von H_2O_2 in 1/4/20 SC1 verminderte sich während des

Beobachtungsintervalls um 22 %. Demgegenüber reduzierte sich die Konzentration von H_2O_2 in 1,65/1/5 TPM um 80 %. Bei 1,65/1/5 NC waren es 70 %. Die höhere Stabilität der SC1 kann im Vergleich auf die Verwendung von hochreinem NH_3 zurückgeführt werden. Das NH_3 enthält eine sehr viel geringere Konzentration katalytisch aktiver Metallionen. Im Fall von Cholin konnte der intrinsische Eisengehalt nach oxidativem Aufschluß mit 0,24 ppmw bestimmt werden (Abschnitt 3.2). Der Aufschluß von TMAH scheiterte und lieferte einen stark kristallinen Rückstand, bei dem es sich wahrscheinlich um Tetramethylammoniumnitrat handelte.

3.7.7.2 Hydrolyse von DEHP

In der Literatur werden Pyridinone als hydrolysebeständig beschrieben [149], dennoch könnte eine längere Exposition im alkalischen Milieu der Reinigungslösung zu einer Ringöffnung und damit zu ihrer Zersetzung beitragen. Aus diesem Grund wurde in einem Vorversuch bestimmt, inwieweit DEHP im alkalischen Medium einer Pseudo-SC1-Lösung hydrolysebeständig war.

Experimenteller Teil

Hierzu wurde eine Lösung präpariert, in welcher der Anteil des H_2O_2 durch Wasser ersetzt wurde. Der Anteil des NH_3 wurde so wie in SC1 gewählt und die Konzentration von *DEHP* war 4 mM.

In den beiden folgenden Grafiken sind die Absorptionsspektren von *DEHP* sowie die bei 280,33 nm abgelesenen normierten Extinktionen *DEHP* in Abhängigkeit der Zeit nach dem Beginn der Reaktionsverfolgung bei 50 °C aufgetragen.

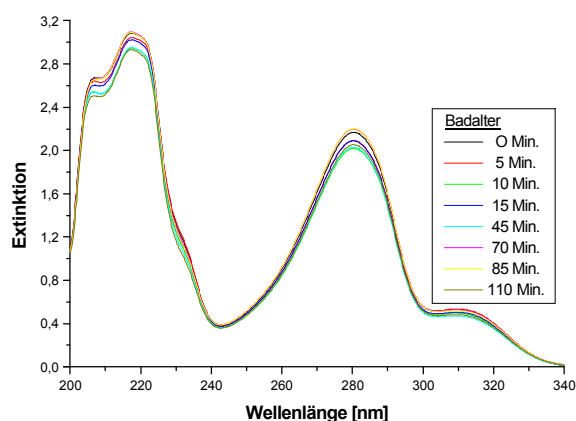


Abbildung 3-40: Absorptionsspektren von *DEHP* in Abhängigkeit vom Badalter der alkalischen Lösung.

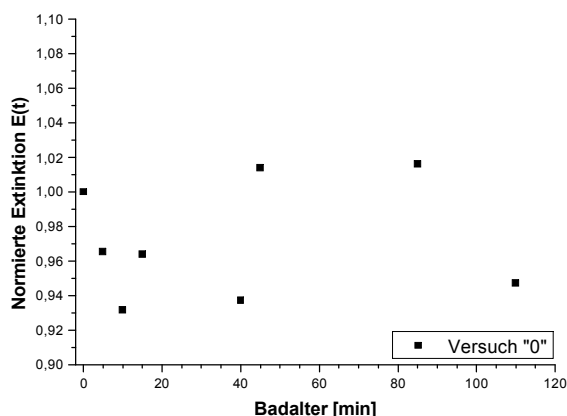


Abbildung 3-41: Normierte Extinktionen von *DEHP* in Abhängigkeit vom Badalter der alkalischen Lösung.

Aus der Abbildung 3-40 ist erkennbar, dass sich die Spektren in Abhängigkeit vom Beprobungszeitpunkt der Lösung nicht prinzipiell geändert hatten. Die Lage der Absorptionsbanden als auch deren Maxima sowie die Halbwertsbreite der Banden blieb gleich. Dies widerspiegelt sich ebenfalls in der Abbildung 3-41, in der die normierten Extinktionen und deren zeitliche Abhängigkeit aufgetragen sind. Diese streuten um den Wert 1 mit einem Mittelwert von 0,97 und einer Standardabweichung von 3,5 %. Anhand der vorliegenden Daten konnte man davon ausgehen, dass während des Beobachtungsintervalls keine substantielle Hydrolyse von *DEHP* auftrat. Die im Folgenden beobachtete Zersetzung der Komplexbildner musste somit in erster Linie der Einwirkung von H_2O_2 auf den Komplexbildner zuzuordnen sein.

3.7.7.3 DEHP in SC1

3.7.7.3.1 DEHP in 1/4/20 SC1

Die Abbildung 3-42 zeigt die Extinktionen des Komplexbildners *DEHP* in Abhängigkeit des Badalters in 1/4/20 SC1 bei 70 °C, 50 °C und 35 °C. Im linken Teil der Abbildung sind die normierten Mittelwerte der Extinktionen und deren normierte Standardabweichungen in Abhängigkeit vom Badalter aufgetragen, während im rechten Teil die natürlichen Logarithmen der Extinktionsmittelwerte gegeben sind. Liegt in der linken Darstellung ein exponentieller Zusammenhang zwischen dem Badalter und der Extinktion vor,

dann wird er durch die Darstellung im rechten Teil in eine lineare Zeitabhängigkeit transformiert. Beide Funktionalitäten legen einen exponentiellen Abfall der Extinktion und damit verknüpft, der Konzentration von *DEHP*, nahe.

Alle folgenden Abbildungen des Typs 3-42 sind wie oben beschrieben gegliedert, sodass darauf in den folgenden Abschnitten nicht mehr eingegangen werden wird.

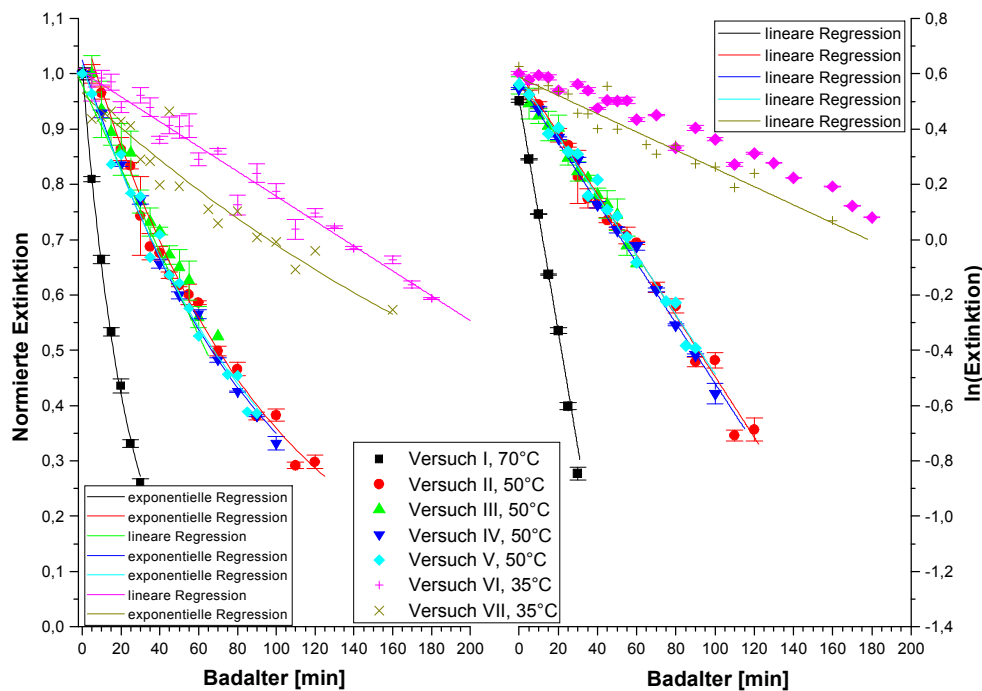


Abbildung 3-42: Normierte Mittelwerte der Extinktionen (rechts) und die natürlichen Logarithmen der Mittelwerte der Extinktionen (links) von *DEHP* in $\frac{1}{4}/20$ SC1 in Abhängigkeit der Reinigungsbadtemperaturen 70 °C, 50 °C und 35 °C sowie des Badalters.

Offensichtlich nahm die Stabilität von *DEHP* in $\frac{1}{4}/20$ SC1 mit abnehmender Temperatur des Reinigungsbades zu, sodass es bei 35 °C die höchste Halbwertszeit in SC1 besaß. Darüber hinaus wurde deutlich, dass alle Versuche bei 50 °C in einem schmalen, im Beobachtungsintervall wenig divergierenden Band lagen, womit für alle Versuche ähnliche Halbwertszeiten zu erwarten waren. Die beiden Versuche bei 35 °C, magentafarben (Versuch VI) und dunkelgelb (Versuch VII), zeigten demgegenüber einen größeren Unterschied. Beide Versuche wurden mit sich geringfügig unterscheidender Konzentration von *DEHP* durchgeführt (Tabelle 3-21). Darüber hinaus ließen sich die beiden funktionalen Zusammenhänge der Messwerte mit unterschiedlichen Regressionsanalysen erklären. Versuch VI, magentafarben, war besser durch eine lineare Regression, Versuch VII, dunkelgelb, besser durch eine exponentielle Regression zu erklären. Die Zeitabhängigkeit des Versuches III, grün, bei einer Reinigungstemperatur von 50 °C war ebenfalls besser mit Hilfe einer linearen als mit einer exponentiellen Regressionsanalyse erklärbar. In der Abbildung 3-43 sind die normierten Residuen („Reste“)

Experimenteller Teil

jeweils beider Regressionsansätze des Versuchs III, grün, und des Versuchs VI, magentafarben, aufgetragen. Aus dem Residuenplot ging hervor, dass bei beiden Versuchen der Mittelwert der Residuen, dessen Standardabweichung als auch die Summe der Reste im Fall des linearen Regressionsansatzes kleinere Werte ergaben als bei der Verwendung des exponentiellen. Bei allen verbleibenden Versuchen erwies sich stets der exponentielle Regressionsansatz günstiger als der lineare.

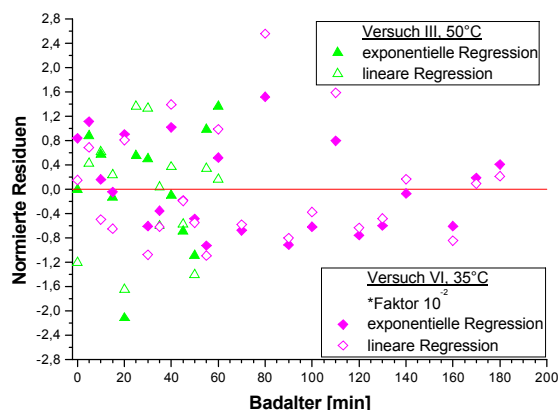


Abbildung 3-43: Residuenplot der normierten Residuen der exponentiellen sowie der linearen Regressionen der beiden Versuche III (grün) und VI (magentafarben).

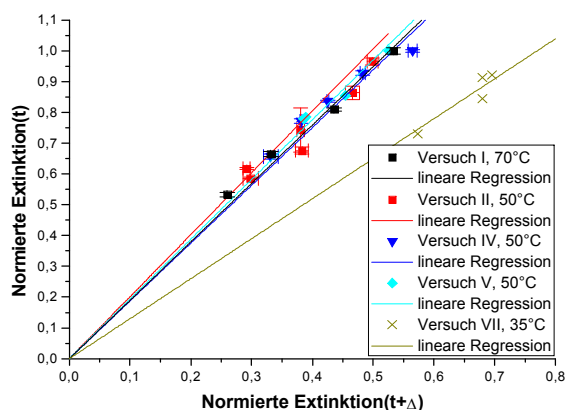


Abbildung 3-44: Differenzgleichungen (gem. Gleichung 3-9) von DEHP in 1/4/20 SC1 in Abhängigkeit von den drei Reinigungsbadtemperaturen 70 °C, 50 °C und 35 °C.

In der Tabelle 3-21 sind die aus den Regressionsanalysen berechneten Halbwertszeiten für die beobachteten Intervalle zusammengefasst.

Bildete man aus den Halbwertszeiten der drei Versuche II bis IV den Mittelwert, so wurde in Abhängigkeit der gegebenen Konzentration von 3,2 mM DEHP in 1/4/20 SC1 bei 50 °C der folgenden Wert erhalten:

$$t_{1/2} = 64,2 \pm 1,1 \text{ min } (\pm 2 \%)$$

Die Standardabweichung betrug eine Minute oder 2 %. Damit stimmte die mittlere Halbwertszeit der Versuche II bis IV mit der des Versuches V der Konzentration 3,4 mM überein. Die eingangs verwendete Hypothese, dass es sich um eine Reaktion I. Ordnung handelt, wurde somit bestätigt.

Die mittlere Halbwertszeit war bei 50 °C um den Faktor vier größer als die von DEHP bei der Reinigungsbadtemperatur von 70 °C. Andererseits jedoch um den Faktor 3,5 niedriger als die Halbwertszeit bei 35 °C (Versuch VI).

Verwendete man die Differenzgleichung (Abbildung 3-44; gem. Gleichung 3-9) zur Auswertung der Messdaten, so wurden die folgenden, in der Tabelle 3-22 aufgelisteten, Halbwertszeiten erhalten.

Versuch	T [°C]	c [mM]	t _{1/2} [min]	
I	70	3,2	15,9 ± 0,3	± 2 %
II	50	3,2	63,1 ± 2,3	± 4 %
III	50	3,2	65,0 ± 2,2	± 3 %
IV	50	3,2	64,5 ± 1,3	± 2 %
V	50	3,4	66,4 ± 2,3	± 3 %
VI	35	3,2	223,0 ± 5,8	± 3 %
VII	35	3,3	207,3 ± 15,9	± 8 %

Tabelle 3-21: Halbwertszeiten von DEHP in 1/4/20 SC1 in Abhängigkeit der drei Reinigungsbadtemperaturen 70 °C, 50 °C und 35 °C.

In der Tabelle 3-22 sind ausschließlich die Versuche aufgeführt, die zuvor eine exponentielle Zeitabhängigkeit besaßen. Aus den Werten ist ersichtlich, dass die Halbwertszeiten aus der Tabelle 3-22 in guter Übereinstimmung mit denen der Tabelle 3-21 stehen. Ausgenommen des Versuches VII, bei dem eine relativ große Abhängigkeit von der Auswertung zu erkennen war. Da allerdings hier ein Δ von 90 Minuten zur Anwendung kam, welches nur etwa der Hälfte einer Halbwertszeit entspricht, und insgesamt nur vier Punkte vorlagen, waren hier die Streuungen der Messwerte zu groß. Das Ergebnis entsprach somit eher einem Trend.

Versuch	T [°C]	Δ [min]	c [mM]	t _{1/2} [min]	
I	70	15	3,2	16,2 ± 0,5	± 3 %
II	50	60	3,2	59,5 ± 1,9	± 3 %
IV	50	60	3,2	66,1 ± 2,8	± 4 %
V	50	60	3,4	62,7 ± 1,7	± 3 %
VII	35	90	3,3	238,5 ± 16,8	± 7 %

Tabelle 3-22: Halbwertszeiten von DEHP in 1/4/20 SC1 in Abhängigkeit der Reinigungsbadtemperaturen 70 °C, 50 °C und 35 °C nach Auswertung mit Hilfe der Differenzgleichung (gem. Gleichung 3-9).

Die *delay time* der in der Abbildung 3-45 gezeigten Versuche betrug annähernd das Vierfache der Halbwertszeit. Das bedeutete, dass die *delay time* einer Konzentrationsverminderung des Komplexbildners von 93,75 % entsprach, bevor sich die Lösung vollständig zu zersetzen begann.

Experimenteller Teil

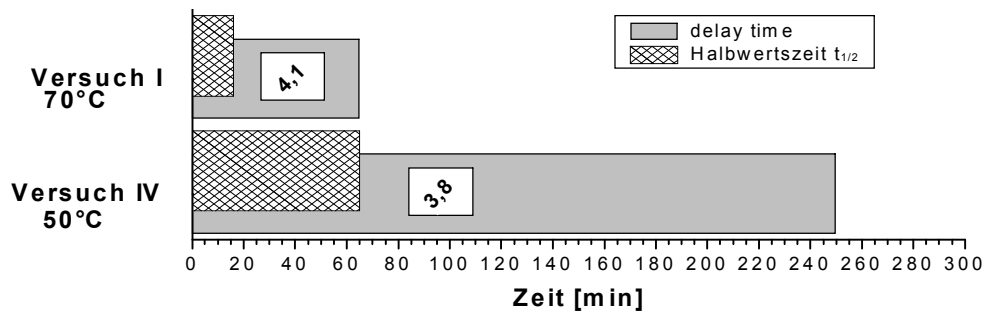


Abbildung 3-45: Verhältnisse aus den delay times (grau) und den Halbwertszeiten (gemustert) von DEHP in 1/4/20 SC1 bei 70 °C sowie 50 °C.

3.7.7.3.2 Arrhenius-Diagramm für DEHP in 1/4/20 SC1

Unter Anwendung der logarithmierten Arrhenius'schen Gleichung (Gleichung 3-12) wurden die für die Reinigungsbadtemperaturen von 35 °C, 50 °C und 70 °C errechneten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Zersetzung von DEHP in 1/4/20 SC1 in der Abbildung 3-46 aufgetragen.

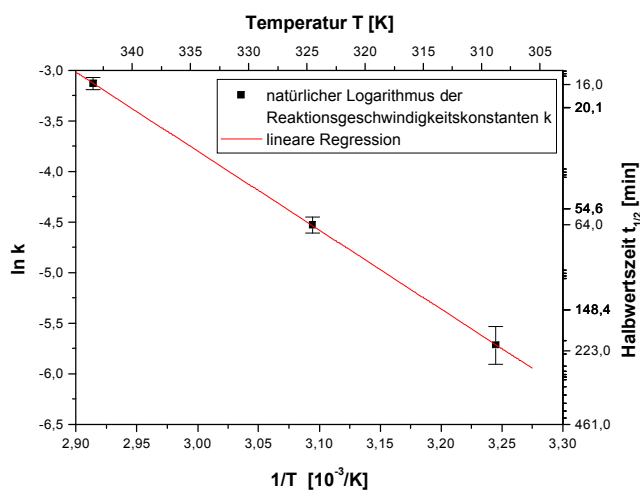


Abbildung 3-46: Arrhenius-Diagramm für die Zersetzung von DEHP in 1/4/20 SC1.

Die Geschwindigkeitskonstanten konnten unter Anwendung der Gleichung 3-10 und Gleichung 3-11 aus den Halbwertszeiten in der Tabelle 3-21 berechnet werden.

Als Geschwindigkeitskonstante bei 50 °C wurde die mittlere Geschwindigkeitskonstante bzw. die mittlere Halbwertszeit der Versuche II bis IV verwendet.

Mit Hilfe der linearen Regression wurde eine Ausgleichsgerade berechnet, aus deren Steigung die Aktivierungsenergie E_a der Zersetzungsreaktion von DEHP und aus deren Achsenabschnitt der präexponentielle Faktor A der Arrhenius-Gleichung berechnet werden konnten (Abschnitt 7.12).

Die Werte sind in der Tabelle 3-23 wiedergegeben. Die physikalische Einheit des präexponentiellen Faktors hat den Charakter einer Frequenz und ist somit $[s^{-1}]$. Liegen Reaktionen mit Reaktionsordnungen größer eins vor, dann besitzt der präexponentielle Faktor eine davon abweichende Einheit. Da die experimentellen Ergebnisse zeigten, dass die Messwerte gut unter der Annahme einer Reaktion I. Ordnung beschreibbar waren, wurde demgemäß $[s^{-1}]$ als Einheit für A gewählt.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad \text{Gleichung 3-12}$$

Parameter	Wert
Aktivierungsenergie E_a	$64,8 \pm 0,4$ kJ/mol
präexponentieller Faktor A	$3,3 \cdot 10^9 \pm 4,4 \cdot 10^7$ s ⁻¹

Tabelle 3-23: Arrhenius-Parameter der Zersetzung von DEHP in 1/4/20 SC1.

Die in der Tabelle 3-23 angegebenen Fehler wurden aus den Standardabweichungen der Steigung und der des Achsenabschnittes der Regressionsfunktion errechnet.

Der in der Tabelle 3-23 angegebene Wert steht einerseits in guter Übereinstimmung mit in der Literatur berichteten Aktivierungsenergien der Oxidation von Thioethern mit H₂O₂ [150], [151]. Andererseits steht sie in guter Übereinstimmung mit in der Literatur berichteten Werten für die Generation oxidierender Spezies bei der *Fenton-Reaktion* [152].

3.7.7.3.3 Konzentrationsabhängige Stabilität von DEHP in 1/4/20 SC1

Die konzentrationsabhängige Stabilität von DEHP in 1/4/20 SC1 wurde bei 50 °C untersucht. Die vom Badalter abhängigen normierten Extinktionen der Versuche sind mit zunehmender Konzentration in der Abbildung 3-47 dargestellt. Dabei wurde die Stabilität in Abhängigkeit der folgenden Anfangskonzentrationen untersucht: 2 mM (schwarz und rot), 3 mM (grün) und 4 mM (blau).

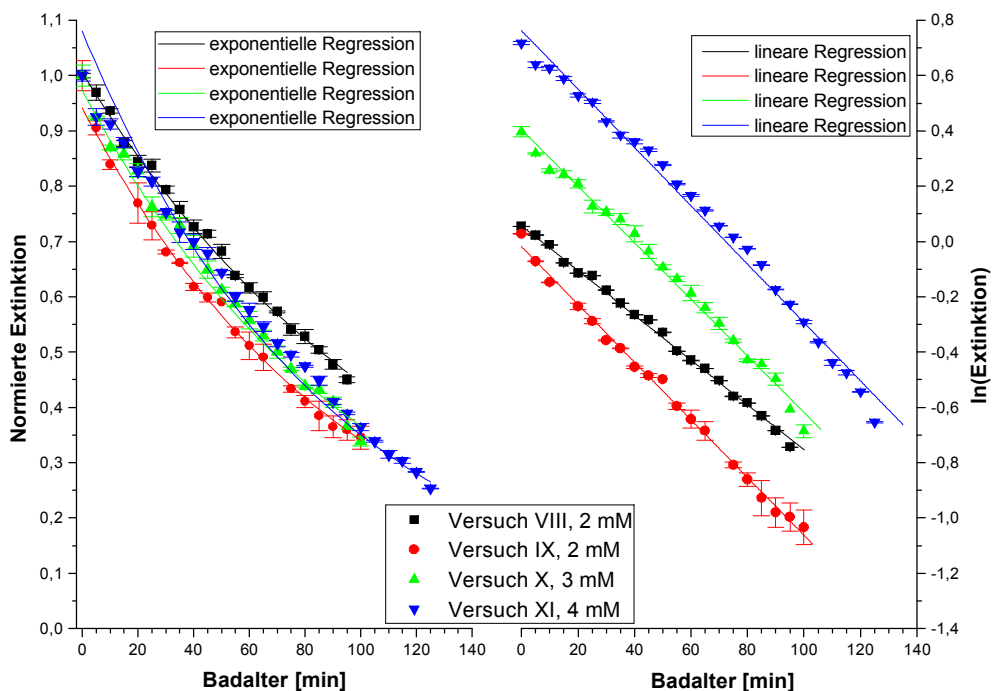


Abbildung 3-47: Normierte Mittelwerte der Extinktionen (rechts) und die natürlichen Logarithmen der Mittelwerte der Extinktionen (links) von DEHP in 1/4/20 SC1 in Abhängigkeit von der Anfangskonzentration und dem Badalter.

Experimenteller Teil

Bei allen Versuchen wurde die Zeitabhängigkeit am besten durch eine exponentielle Ausgleichskurve erklärt. Aus den Regressionsparametern konnten die in der Tabelle 3-24 wiedergegebenen Halbwertszeiten für *DEHP* berechnet werden.

Versuch	c [mM]	$t_{1/2}$ [min]	
VIII	2	$85,0 \pm 0,9$	$\pm 1 \%$
IX	2	$68,2 \pm 1,7$	$\pm 2 \%$
X	3	$71,0 \pm 0,8$	$\pm 1 \%$
XI	4	$69,7 \pm 1,4$	$\pm 2 \%$

Tabelle 3-24: Halbwertszeiten von *DEHP* in $1/4/20$ SC1 bei $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration.

Anhand der Tabelle 3-24 wird klar, dass die Halbwertszeit von *DEHP* der Versuche IX bis XI geringfügigen Streuungen unterworfen war. Im Wesentlichen waren sie jedoch als identisch zu betrachten, womit die Annahme, dass es sich bei der Zersetzung von *DEHP* um eine Reaktion I. Ordnung handelt, gerechtfertigt war. Die große Abweichung der Halbwertszeit des Versuches VIII musste auf einen experimentellen Fehler zurückgeführt werden.

Nach Auswertung mit Hilfe der Differenzgleichung (gem. Gleichung 3-9) unter Anwendung einer konstanten Zeitdifferenz Δ von 60 Minuten, ergab sich die folgende Abbildung.

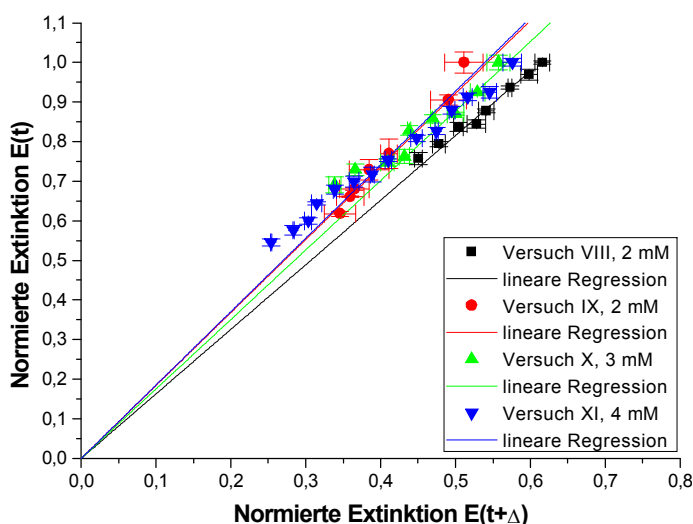


Abbildung 3-48: Differenzgleichungen ($\Delta = 60$ min; gem. Gleichung 3-9) für *DEHP* in $1/4/20$ SC1 bei $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration.

Aus den Regressionsparametern der linearen Regressionen der in der Abbildung 3-48 gezeigten Wertepaare wurden die in der Tabelle 3-25 gegebenen Halbwertszeiten errechnet.

Versuch	c [mM]	$t_{1/2}$ [min]	
VIII	2	85,1 ± 0,6	± 1 %
IX	2	68,1 ± 0,4	± 1 %
X	3	74,0 ± 0,9	± 1 %
XI	4	67,3 ± 1,9	± 3 %

Tabelle 3-25: Halbwertszeiten von DEHP in 1/4/20 SC1 bei 50 °C nach Auswertung mit Hilfe der Differenzgleichung ($\Delta = 60$ min; gem. Gleichung 3-9).

Die Halbwertszeiten beider Auswertemethoden stimmten sehr gut überein. Die mittlere Halbwertszeit der Versuche IX bis XI war um 10 % höher als die der Versuche II bis IV (Abschnitt 3.7.7.3). Die beispielsweise aus der Tabelle 3-21 ersichtliche systematische Verschiebung zu höheren Halbwertszeiten von DEHP war wahrscheinlich in einer höheren Reinheit der Reinigungsgefäße bzw. der verwendeten Chemikalien zu suchen.

Wird nun die Gesamtstabilität der Reinigungslösungen, die als *delay time* eingeführt worden war, betrachtet, dann wird offensichtlich, dass diese sich mit zunehmender Konzentration des Komplexbildners ebenfalls erhöhte (Abbildung 3-49). Das Verhältnis aus der *delay time* zur Halbwertszeit von DEHP streute bei diesen Versuchen um den Faktor vier. Er wurde auch bei den Versuchen I und IV im Abschnitt 3.7.7.3.1 gefunden.

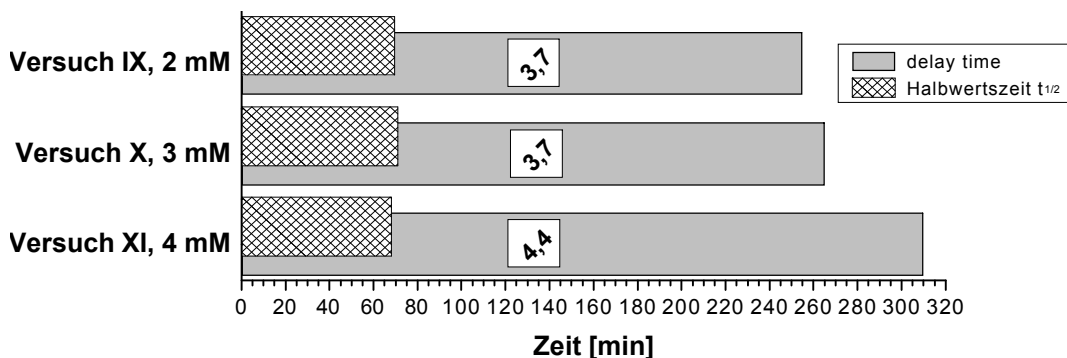


Abbildung 3-49: Verhältnisse aus den delay times (grau) und den Halbwertszeiten (gemustert) von DEHP in 1/4/20 SC1 bei 50 °C.

Übertragen auf die Versuchsergebnisse der Abbildung 3-49 würde das bedeuten, dass die Hauptkontaminationsquelle für Übergangsmetalle eher in der experimentellen Umwelt, denn dem Komplexbildner selbst zu suchen war. Ohne die Hintergrundkontamination, d. h. diejenige die nicht vom Komplexbildner beigesteuert wird, sollte die *delay time* eigentlich in einem festen Verhältnis zur Halbwertszeit stehen. Die Konzentration der, in die Reinigungslösung verfrachteten Kontaminanten ist an die Konzentration des Komplexbildners gekoppelt, sodass, sofern keine Änderung bei der Kinetik der Zersetzung eintritt, die *delay time* immer den gleichen Zeitraum betragen

Experimenteller Teil

sollte. Beim Versuch XI mit 4 mM DEHP erhöhte sich jedoch der Quotient, sodass vermutlich der Beitrag des Komplexbildners, gemessen an den verbleibenden Kontaminationsquellen, nicht an erster Stelle steht. Vielmehr scheint die experimentelle Hintergrundkontamination die Gesamtstabilität der Reinigungslösung zu kontrollieren. Im Idealfall sollte deren Beitrag bei allen Versuchen konstant sein. Geht man näherungsweise davon aus, so war das Ergebnis so zu erwarten, da eine Konzentrationssteigerung des Komplexbildners die in der Lösung enthaltenen Übergangsmetalle länger zu komplexieren vermag, wodurch diese nicht katalytisch in den Zerfallsprozess von H_2O_2 eingreifen können.

3.7.7.4 DEHP in TPM

3.7.7.4.1 DEHP in 1,65/1/5 TPM

Die Abbildung 3-50 zeigt die zeitabhängigen (normierten) Extinktionen von DEHP in 1,65/1/5 TPM in Abhängigkeit der Reinigungsbadtemperaturen 50 °C und 35 °C.

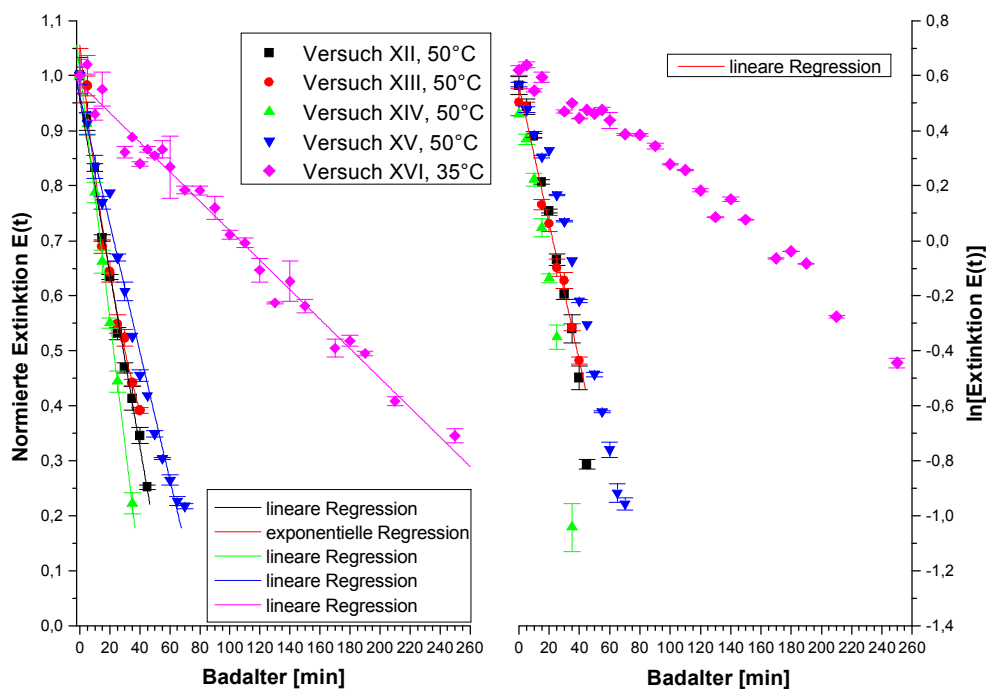


Abbildung 3-50: Normierte Mittelwerte der Extinktionen (rechts) und die natürlichen Logarithmen der Mittelwerte der Extinktionen (links) von DEHP in 1,65/1/5 TPM in Abhängigkeit der Reinigungsbadtemperaturen 35 °C und 50 °C und dem Badalter.

Ganz offensichtlich nahm die Extinktion von DEHP in 1,65/1/5 TPM sowohl bei 50 °C als auch bei 35 °C deutlich schneller ab als die bei gleicher Temperatur in ¼/20 SC1. Daraus ließ sich schließen, dass der Komplexbildner in der TPM-Lösung unstabiler war als in der SC1-Lösung. Die Halbwertszeiten der Versuche bei 50 °C (Versuche XII bis XV) lagen gemäß der Abbildung 3-50 in einem Band zwischen 20 und 40 Minuten. Die des Versuches XVI bei 35 °C

konnte mit einem Badalter von 180 Minuten taxiert werden. Weiterhin wurde festgestellt, dass, während die Zeitabhängigkeit der Extinktion von DEHP in SC1 in den meisten Fällen einer exponentiellen Funktionalität gehorchte, sie in TPM in vier von fünf Versuchen (Versuch XII, XIV, XV und XVI) durch eine lineare Ausgleichsgerade erklärt wurde.

Das konnte graphisch anhand der Auswertung der Residuen („Reste“) der Regressionsanalysen sehr übersichtlich dargestellt werden.

Die Abbildung 3-51 bildet die Reste für die Berechnung einer sowohl exponentiellen Ausgleichskurve (links) als auch für die Ausgleichsgerade (rechts) der zeitabhängigen normierten Mittelwerte der Extinktionen ab.

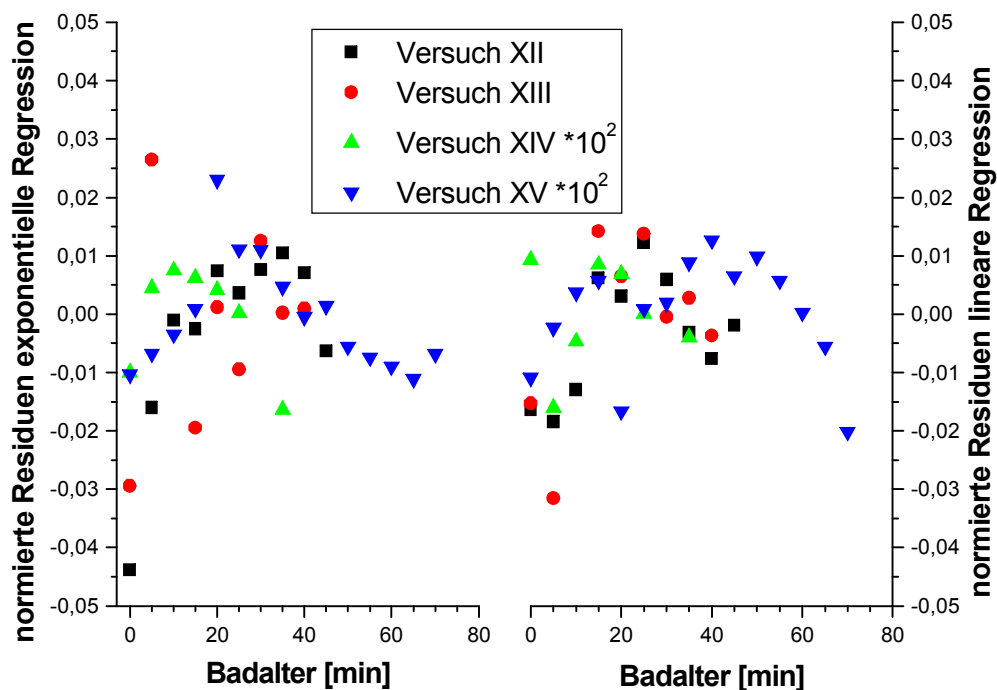


Abbildung 3-51: Normierte Residuen der exponentiellen (links) und linearen Ausgleichskurven (rechts) der vom Badalter abhängigen normierten Extinktionsmittelwerte von DEHP in 1,65/1/5 TPM bei 50 °C. Bei den Versuchen XIV und XV sind die normierten Residuen aus Gründen der Übersichtlichkeit jeweils um den Faktor 100 reduziert dargestellt.

In der linken Teildarstellung der Abbildung 3-51 war bei den Residuen der Versuche XII (schwarz) und XV (blau) eine ausgeprägte, beim Versuch XIV (grün) eine weniger offensichtliche Heteroskedastizität (Abhängigkeit der Reste von t) zu erkennen. Die normierten Residuen der Versuche XIV (grün) und XV (blau) wurden jeweils um den Faktor 100 reduziert, sodass alle Reste in einem Koordinatensystem dargestellt werden konnten (Abschnitt 7.10.4).

Die Residuen des Versuches XIII waren in beiden Teildarstellungen von annähernd gleicher Größenordnung, aber im Falle der exponentiellen Regressionsfunktion homogener um den Wert Null verteilt. Damit wurde ihr der Vorzug erteilt. Die Verwendung einer exponentiellen Ausgleichskurve im Gegensatz zu denen der restlichen Versuche konnte auch durch eine (nicht dargestellte) systematische Verschiebung der beiden ersten Messpunkte

Experimenteller Teil

(Badalter $t = 0$ min und 5 min) im Vergleich zu den nachfolgenden erklärbar sein.

Bei den Versuchen XII und XV sind annähernd parabelförmige Abhängigkeiten der Residuen von dem Badalter zu erkennen, die durch die Wahl des linearen Regressionsansatzes teilweise eliminiert werden konnten bzw. der Betrag der Residuen wurde gegenüber dem exponentiellen Ansatz reduziert. Dennoch ist bei den Residuen der Versuche XII und XV eine jeweils heterogene Verteilung um den Idealwert von Null deutlich. Die Zeitabhängigkeit des Versuches XIV ließ sich, wie aus der Abbildung 3-51 aufgrund einer homogeneren Verteilung der Reste aus der rechten Teildarstellung hervorgeht, ebenfalls besser durch eine lineare Ausgleichskurve erklären.

In der Tabelle 3-26 sind die aus den Regressionsparametern berechneten Halbwertszeiten von *DEHP* in 1,65/1/5 TPM in Abhängigkeit der beiden untersuchten Reinigungsbadtemperaturen, 50 °C und 35 °C, dargestellt.

Versuch	T [°C]	c [mM]	$t_{1/2}$ [min]	
XII	50	3,2	$30,3 \pm 1,0$	$\pm 3 \%$
XIII	50	3,2	$27,7 \pm 1,1$	$\pm 4 \%$
XIV	50	3,2	$22,3 \pm 1,5$	$\pm 7 \%$
XV	50	3,2	$41,4 \pm 1,6$	$\pm 4 \%$
XVI	35	3,2	$184,0 \pm 5,3$	$\pm 3 \%$

Tabelle 3-26: Halbwertszeiten von *DEHP* in 1,65/1/5 TPM in Abhängigkeit der Reinigungsbadtemperaturen 50 °C und 35 °C.

Die in Tabelle 3-26 bezifferten Halbwertszeiten von *DEHP* streuen um bis zu 50 %, Bezug nehmend auf die des Versuches XIII. Die Standardabweichung der mittleren Halbwertszeit betrug acht Minuten oder 26 %. Die mittlere Halbwertszeit von *DEHP* in 1,65/1/5 TPM bei 50 °C war:

$$30,4 \pm 0,7 (\pm 2 \%).$$

Damit war sie bei 50 °C in 1,65/1/5 TPM um den Faktor 2,1 geringer als die mittlere Halbwertszeit in ¼/20 SC1. Bei der Reinigungsbadtemperatur von 35 °C war die Stabilität jedoch nur noch um den Faktor 1,2 gegenüber der von ¼/20 SC1 vermindert. Das Verhältnis der Halbwertszeiten zwischen 35 °C und 50 °C betrug 6,05 und war damit 1,7-fach größer als jenes bei ¼/20 SC1. Übertragen auf die Aktivierungsenergie der Zersetzung bedeutet dieses Ergebnis, dass die Zersetzung von *DEHP* in der 1,65/1/5 TPM eine höhere Aktivierungsenergie benötigt als in ¼/20 SC1. Die Zersetzung von *DEHP* in 1,65/1/5 TPM verlief jedoch wesentlich schneller als in ¼/20 SC1. Damit müsste, sollten identische Zersetzungsprodukte entstehen, der

präexponentielle Faktor der Arrhenius'schen Gleichung in 1,65/1/5 TPM sehr viel größer sein als in ¼/20 SC1, um dadurch die beobachtete, höhere Reaktionsgeschwindigkeit bei höherer Aktivierungsenergie deuten zu können. Die folgende Abbildung stellt das Verhältnis der *delay times* der Reinigungslösungen gegenüber den Halbwertszeiten von *DEHP* dar. Die Verhältnisse beider Stabilitätsangaben streuten um den Faktor drei. Im Mittel ergab sich ein Verhältnis von 3,1. Das entsprach einer Reduktion der Konzentration des Komplexbildners von 87,5 %.

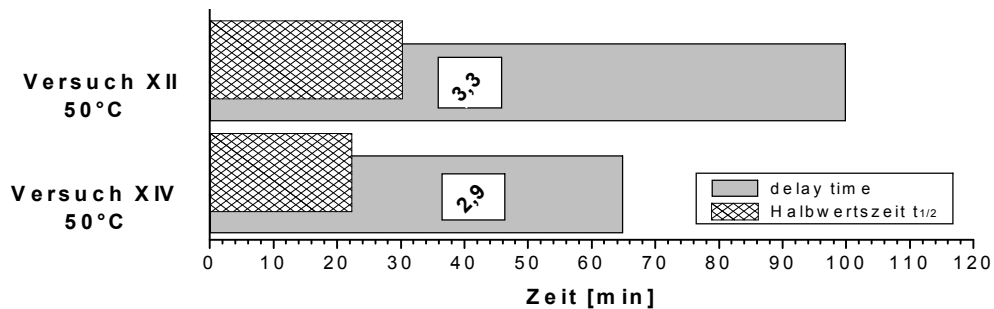


Abbildung 3-52: Verhältnisse aus den *delay times* (grau) und den Halbwertszeiten (gemustert) von *DEHP* in 1,65/1/5 TPM bei 50 °C.

Damit waren die TPM-Reinigungslösungen die unstabilsten der bisher untersuchten. Die *delay time* endete bzw. die von Übergangsmetallen katalysierte Zersetzung von H_2O_2 setzte im Mittel eine Halbwertszeit früher als bei den bisher untersuchten SC1-Lösungen ein, wobei drei Halbwertszeiten von *DEHP* in 1,65/1/5 TPM bei 50 °C im Mittel 1,5 Halbwertszeiten in ¼/20 SC1 entsprachen.

3.7.7.4.2 DEHP in 1,36/1/3,92 TPM

In der Abbildung 3-53 sind die normierten Mittelwerte der Extinktionen der Stabilitätsversuche von *DEHP* in 1,36/1/3,92 TPM bei der Reinigungsbadtemperatur von 50 °C zusammengestellt. Einer der beiden Versuche, namentlich Versuch XVIII, gehorchte einer exponentiellen Zeitabhängigkeit, während der Versuch XVII gut durch eine lineare Regression beschrieben wurde.

Aus den Regressionsparametern wurden die Halbwertszeiten von *DEHP* berechnet, die in der Tabelle 3-27 verzeichnet sind.

Versuch	T [°C]	c [mM]	$t_{1/2}$ [min]	
XVII	50	3,2	$33,1 \pm 1,3$	$\pm 4 \%$
XVIII	50	3,2	$35,9 \pm 0,7$	$\pm 2 \%$

Tabelle 3-27: Halbwertszeiten von *DEHP* bei 50 °C in 1,36/1/3,92 TPM.

Experimenteller Teil

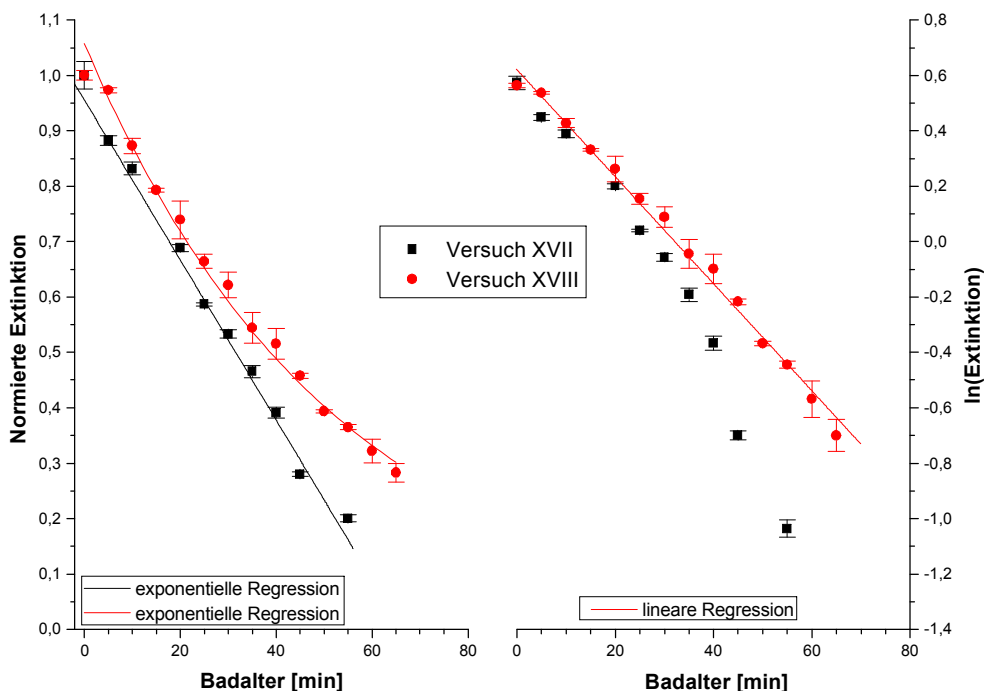


Abbildung 3-53: Normierte Mittelwerte der Extinktionen (rechts) und die natürlichen Logarithmen der Mittelwerte der Extinktionen (links) von DEHP in 1,36/1/3,92 TPM in Abhängigkeit vom Badalter.

Die mittlere Halbwertszeit von DEHP der beiden Versuche betrug:

$34,5 \pm 0,7 (\pm 2 \%)$.

Die Standardabweichung betrug 1,9 Minuten oder 6 %. Der Mittelwert weicht um 12 % von der mittleren Halbwertszeit von DEHP in 1,65/1/5 TPM ab. Zöge man allerdings in Betracht, die Halbwertszeit des Versuches XIV mit 22,3 als Ausreißer zu werten, dann ergäbe sich für die korrigierte mittlere Halbwertszeit von DEHP bei 50 °C in 1,65/1/5 TPM der Wert von 33,1 Minuten. Beide mittleren Halbwertszeiten könnten nun als gleich erachtet werden. Damit wäre darüber hinaus offensichtlich, dass die Konzentration von H₂O₂ in dem gewählten Konzentrationsbereich keinen Einfluss auf die Stabilität von DEHP hätte. Vielmehr schien die verwendete Base, in diesem Fall TMAH, den Haupteinfluss auf die Stabilität des Komplexbildners und die Lebensdauer der Reinigungslösung auszuüben.

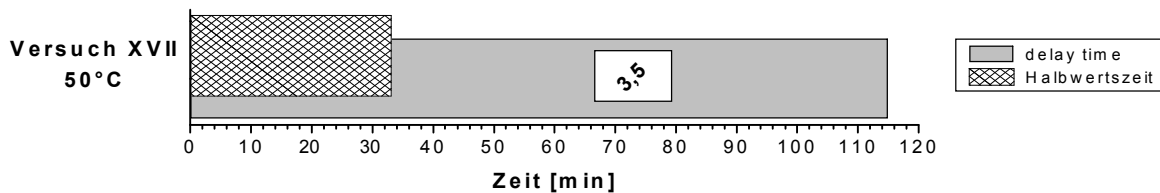


Abbildung 3-54: Verhältnis aus der delay time (grau) und der Halbwertszeit (gemustert) von DEHP bei 50 °C in 1,36/1/3,92 TPM.

Betrachtet man schließlich noch das Verhältnis aus der *delay time* der Reinigungslösung und der Halbwertszeit (Abbildung 3-54), so ergab sich beim Versuch XVII der Quotient 3,5.

3.7.7.5 DEHP in NC

3.7.7.5.1 DEHP in 1,65/1/5 NC

Die Abbildung 3-55 zeigt die Extinktionen von *DEHP* in 1,65/1/5 NC aufgetragen in Abhängigkeit vom Badalter.

Es ist erkennbar, dass die Extinktionen von *DEHP* in 1,65/1/5 NC mit abnehmender Reaktionstemperatur weniger stark abnehmen als vergleichsweise die von *DEHP* in TPM oder aber auch die von *DEHP* in SC1. Die Abhängigkeit der Extinktionen von der Reinigungsbadtemperatur widerspiegelte das bereits aus der Abbildung 3-42 bekannte Verhalten.

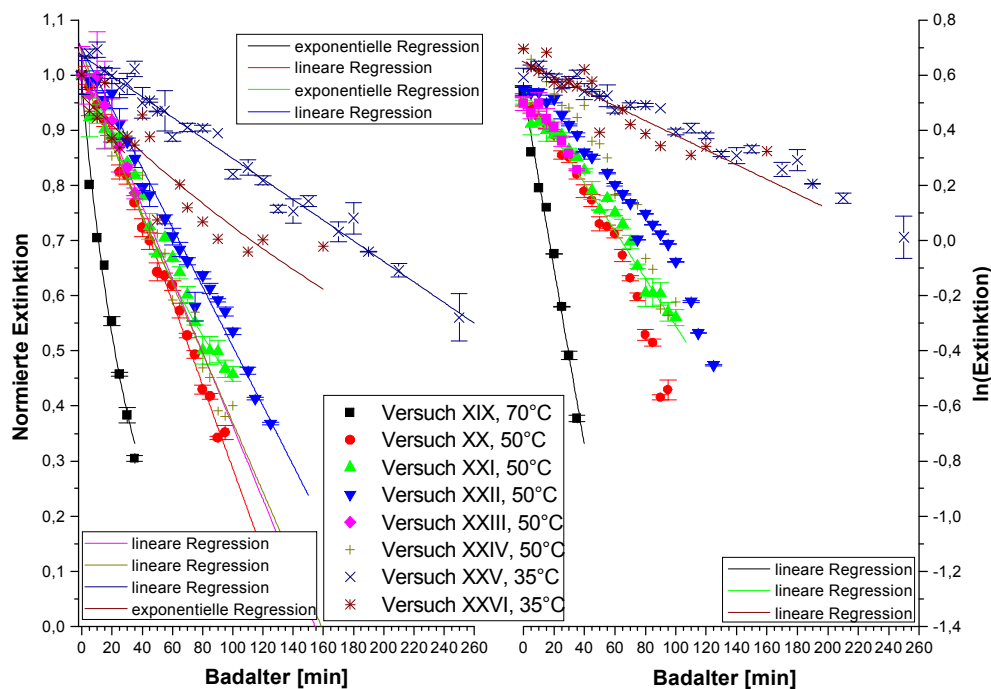


Abbildung 3-55: Normierte Mittelwerte der Extinktionen (links) sowie die natürlichen Logarithmen der Mittelwerte der Extinktionen (rechts) von *DEHP* in Abhängigkeit der Reinigungsbadtemperaturen 70 °C, 50 °C, 35 °C und des Badalters von 1,65/1/5 NC.

Der Versuch bei 70 °C (Versuch XIX, schwarz) ließ sich durch eine exponentielle Regressionskurve beschreiben, wohingegen die Zeitabhängigkeiten der Halbwertszeitbestimmungen bei 50 °C (Versuche XX – XXIV, rot bis dunkelgelb) fast ausschließlich durch Regressionsgeraden beschreibbar waren. Die Ausnahme bildete der Versuch XXI (grün). Hier konnte der funktionelle Zusammenhang der Messwerte mit einer exponentiellen Regressionsfunktion besser erklärt werden. Die Versuche bei 35 °C (Versuch XXV, dunkelblau, und Versuch XXVI, braun) ließen sich sowohl

Experimenteller Teil

durch eine lineare (Versuch XXV, dunkelblau) als auch durch eine exponentielle (Versuch XXVI, braun) Zeitabhängigkeit wiedergeben.

Aus dem rechten Teil der Abbildung 3-55 zeigt sich, dass die Versuche bei 50 °C in einem, sich zu niedrigeren normierten Extinktionen und höherem Badalter öffnenden, divergierenden Band lagen. Die Halbwertszeiten der einzelnen Versuche lassen sich grob aus der Grafik entnehmen. Sie lagen in einem Band zwischen 70 und 100 Minuten.

Die beiden bei 35 °C durchgeführten Versuche streuten deutlich erkennbar.

Die Tabelle 3-28 zeigt die aus den Regressionsparametern berechneten Halbwertszeiten von *DEHP* in Abhängigkeit der drei gegebenen Reinigungsbadtemperaturen.

Versuch	T [°C]	c [mM]	$t_{1/2}$ [min]	
XIX	70	3,20	22,4 ± 1,2	± 5 %
XX	50	3,20	68,9 ± 1,9	± 3 %
XXI	50	3,20	80,8 ± 4,3	± 5 %
XXII	50	3,20	97,0 ± 2,8	± 3 %
XXIII	50	3,20	77,3 ± 7,8	± 10 %
XXIV	50	3,62	79,3 ± 2,9	± 4 %
XXV	35	3,20	276,9 ± 9,1	± 3 %
XXVI	35	3,33	244,9 ± 29,3	± 12 %

Tabelle 3-28: Halbwertszeiten von *DEHP* in 1,65/1/5 NC.

Aus Tabelle 3-28 wird deutlich, dass die Halbwertszeit von *DEHP* mit sinkender Temperatur der Reinigungslösung zunahm. Die mittlere Halbwertszeit bei 50 °C (Versuche XX bis XXIII) betrug:

$$81,0 \pm 2,4 \text{ min } (\pm 3 \%).$$

Die Standardabweichung betrug 11,8 Minuten oder 15 %. Damit war die o. g. mittlere Halbwertszeit um den Faktor 1,26 (oder 26 %) größer als die von *DEHP* in 1/4/20 APM bei 50 °C.

Weiterhin ist aus der Tabelle 3-28 ersichtlich, dass zwischen der Halbwertszeit bei 70 °C und der mittleren Halbwertszeit bei 50 °C der Faktor 3,6 liegt. Das entspricht näherungsweise der bereits in 1/4/20 SC1 getroffenen Beobachtung (Abschnitt 3.7.7.3), dass die Stabilität von *DEHP* bei der Temperaturerniedrigung des Reinigungsbad von 70 °C auf 50 °C um den Faktor vier zunahm.

Bei weiterer Temperaturerniedrigung von 50 °C auf 35 °C nahm die Halbwertszeit von DEHP um den Faktor 3,4 zu, womit sie um den Faktor 1,2 oder 24 % höher war als die in 1/4/20 APM.

Die Abbildung 3-56 zeigt die Verhältnisse aus den *delay times* und den Halbwertszeiten der mit DEHP versetzten Reinigungslösungen. Das Verhältnis beider Größen schwankt zwischen dem Faktor drei und maximal fünf. Die große Streuung der beiden bei 35 °C durchgeführten Versuche war wahrscheinlich auf Kontaminationen zurückzuführen.

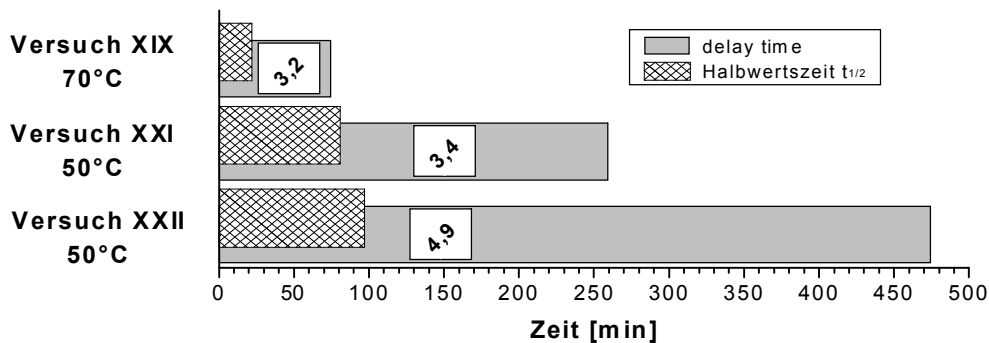


Abbildung 3-56: Verhältnisse aus den *delay times* und den Halbwertszeiten von DEHP in 1,65/1/5 NC.

3.7.7.5.2 Arrhenius-Diagramm für DEHP in 1,65/1/5 NC

Unter Anwendung der logarithmierten Arrhenius'schen Gleichung (Gleichung 3-12) wurden die für die Reinigungsbadtemperaturen von 35 °C, 50 °C und 70 °C errechneten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der

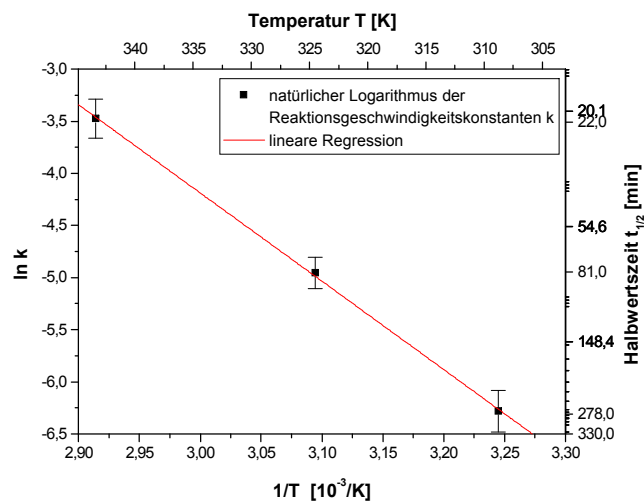


Abbildung 3-57: Arrhenius-Diagramm für die Zersetzung von DEHP in 1,65/1/5 NC.

Zersetzung von DEHP in 1,65/1/5 NC in der Abbildung 3-57 aufgetragen. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden unter der Verwendung der Gleichung 3-10 und Gleichung 3-11 aus den Halbwertszeiten in der Tabelle 3-28 bzw. den Regressionsparametern der Versuche XIX bis XXIII und XXV berechnet. Als Geschwindigkeitskonstante bei 50 °C wurde die mittlere Geschwindigkeitskonstante bzw.

die mittlere Halbwertszeit der Versuche XX bis XXIII verwendet. Mit Hilfe der Regressionsparameter des in der Abbildung 3-57 dargestellten Diagrammes wurden die Parameter E_a und A der Arrhenius'schen Gleichung, wie in Abschnitt 3.7.7.3.2 beschrieben, bestimmt.

Parameter	Wert
Aktivierungsenergie E_a	$70,4 \pm 1,5$ kJ/mol
präexponentieller Faktor A	$1,6 \cdot 10^9 \pm 8,9 \cdot 10^8$

Tabelle 3-29: Parameter der Zersetzung von DEHP in 1,65/1/5 NC.

Die Aktivierungsenergie der Zersetzung von DEHP in 1,65/1/5 NC war gemäß den Zahlenwerten der Tabellen 3-23 und 3-29 um 9 % höher als die der Zersetzung in ¼/20 SC1. Andererseits war jedoch der präexponentielle Faktor in 1,65/1/5 NC um den Faktor zwei niedriger als der in ¼/20 SC1.

3.7.7.5.3 Konzentrationsabhängige Stabilität von DEHP in 1,65/1/5 NC

Die konzentrationsabhängige Stabilität von DEHP in 1,65/1/5 NC wurde bei 50 °C untersucht. Die zeitabhängigen Extinktionen der Versuche sind in der Abbildung 3-58 dargestellt. Die Stabilität wurde in Abhängigkeit der folgenden Anfangskonzentrationen untersucht: 2 mM (schwarz), 3 mM (rot) und 4 mM (grün bzw. blau).

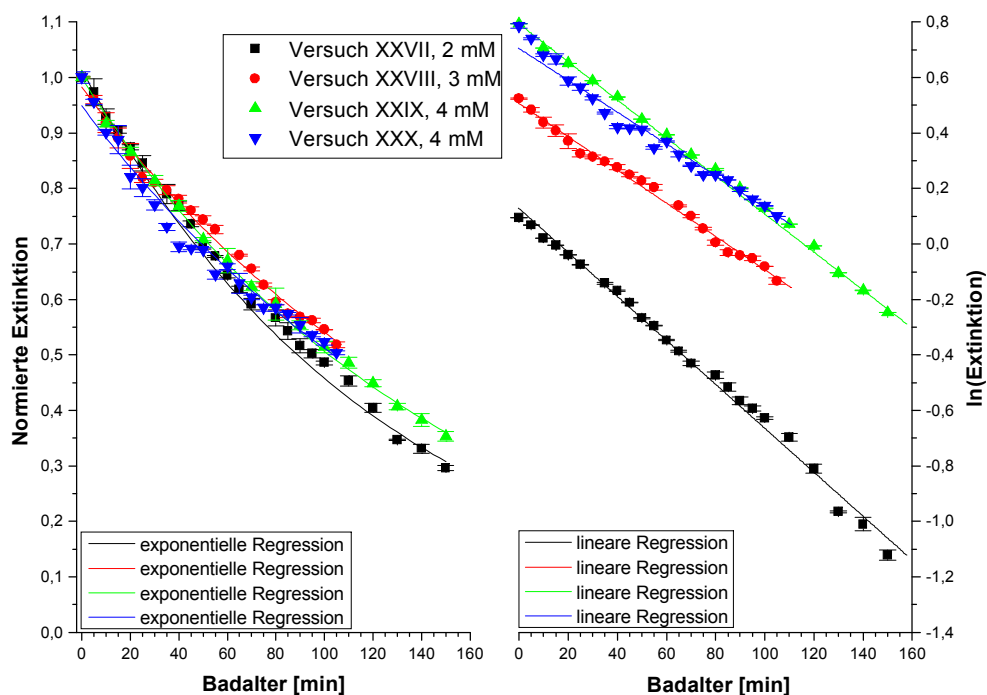


Abbildung 3-58: Normierte Mittelwerte der Extinktionen (links) variierender Anfangskonzentrationen von DEHP in 1,65/1/5 NC bei 50 °C. In der rechten Teildarstellung sind die natürlichen Logarithmen mit Regressionsgeraden gegeben.

Im Gegensatz zu den im Abschnitt 3.7.7.5.1 beschriebenen Versuchen, ließ sich bei allen Versuchen (XXVII bis XXX) die Zeitabhängigkeit der normierten Extinktion besser mit einer exponentiellen als mit einer linearen Ausgleichskurve wiedergeben. Die aus den Regressionsparametern berechneten Halbwertszeiten sind in der Tabelle 3-30 gegeben.

Versuch	c [mM]	$t_{1/2}$ [min]	
XXVII	2	$87,3 \pm 1,4$	$\pm 2 \%$
XXVIII	3	$115,5 \pm 2,2$	$\pm 2 \%$
XXIX	4	$102,1 \pm 0,8$	$\pm 1 \%$
XXX	4	$112,5 \pm 3,5$	$\pm 3 \%$

Tabelle 3-30: Konzentrationsabhängige Halbwertszeiten von DEHP bei 50 °C in 1,65/1/5 NC.

Aus den Messwerten ging eine Abhängigkeit der Halbwertszeit von der Anfangskonzentration hervor. Diese schien aber unsystematisch und deshalb in experimentellen Fehlern begründet zu sein. Während die Halbwertszeit beim Übergang von Versuch XXVII (2 mM) zum Versuch XXVIII (3 mM) um 30 % zunahm, nahm sie im Gegenzug zwischen den Versuchen XXVIII (3 mM) und dem Versuch XXIX (4 mM) um 12 % ab. Dahingegen war bei den Versuchen XXVIII (3 mM) und XXX (4 mM) keine Konzentrationsabhängigkeit der Halbwertszeit zu beobachten.

Verwendete man den Ansatz der Differenzgleichungen (gem. Gleichung 3-9), so ergab sich die folgende Darstellung (Abbildung 3-59).

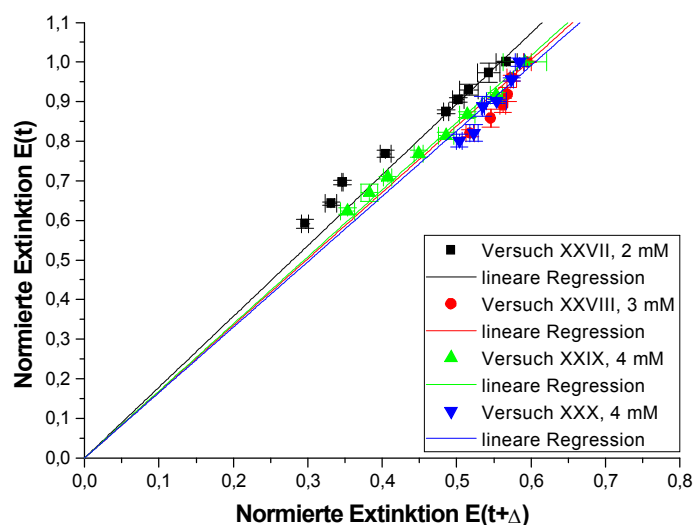


Abbildung 3-59: Auftragung der normierten Mittelwerte der Extinktionen von DEHP nach dem Ansatz der Differenzgleichungen ($\Delta = 80 \text{ min}$; gem. Gleichung 3-9).

Die Messwerte bzw. die aus ihnen berechneten Differenzen waren in einem vom Nullpunkt aus divergierenden Band, einem Fächer, verteilt. Idealerweise, hätten, bei von der Konzentration unabhängigem Reaktionsverlauf, alle Differenzen um eine Ausgleichsgerade verteilt sein müssen. Die Divergenz wurde hauptsächlich von dem Versuch XXVII (2 mM) hervorgerufen. Die drei übrigen Versuche führten zu einem fast deckungsgleichen, jedoch auch schwach divergierenden Verlauf der berechneten Ausgleichsgeraden. Bei kleiner werdenden Differenzen begannen die Messwerte jedoch von der, aus

Experimenteller Teil

ihnen berechneten, Regressionsgeraden systematisch abzuweichen. Mit Hilfe der aus den Regressionsanalysen gewonnenen Parametern konnten die in der Tabelle 3-31 gegebenen Halbwertszeiten berechnet werden.

Versuch	c [mM]	$t_{1/2}$ [min]	
XXVII	2	95,4 ± 1,8	± 2 %
XXVIII	3	107,3 ± 1,0	± 1 %
XXIX	4	105,2 ± 0,8	± 1 %
XXX	4	110,4 ± 1,7	± 2 %

Tabelle 3-31: Konzentrationsabhängigkeit der Halbwertszeiten von DEHP in 1,65/1/5 NC bei 50 °C. Die Auswertung erfolgte mit Hilfe der Differenzgleichung (Gleichung 3-9, $\Delta = 80$ min).

Mit Hilfe der Differenzgleichung zeigte sich, dass zwischen den Halbwertszeiten der Versuche XXIX und XXX eine Differenz von 5 % bestand, während die Versuche XXVIII und XXIX eine Differenz von 2 % bzw. die Versuche XXVIII und XXX eine Differenz von 3 % zwischen ihren Halbwertszeiten aufwiesen. Im Mittel waren die Halbwertszeiten der Versuche XXIX und XXX identisch mit der des Versuchs XXVIII. Die Halbwertszeiten der drei genannten Versuche konnte man somit als gleich erachten. Zwischen der Halbwertszeit des Versuchs XXVII (2 mM) und der des Versuchs XXVIII (3 mM) bestand eine Diskrepanz von 12 %. Damit war der Unterschied zu groß, damit beide Halbwertszeiten als übereinstimmend betrachtet werden konnten. Die mittlere Halbwertszeit der Versuche XXVIII bis XXX war damit um 30 % höher als die mittlere Halbwertszeit von DEHP in 1,65/1/5 NC bei 50 °C. Diese Verschiebung zu systematisch höheren Halbwertszeiten könnte durch die Verwendung einer neuen und reineren Cholinlösung erklärbar sein. Eine höhere Reinheit der Reinigungsgefäße bzw. eine geringere Oberflächenrauigkeit (aufgrund von Kratzern und zahlreicher zuvor darin durchgeführter Versuche) könnte ebenfalls die Erhöhung der Lebensdauer der Reinigungslösungen begünstigen und dieses Resultat erklären.

Das Verhältnis aus der *delay time* gegenüber der Halbwertszeit ergab bei den Konzentrationsabhängigkeitsversuchen einen Quotienten zwischen annähernd vier und fünf (Abbildung 3-60).

Nahm man die Verhältnisse der Versuche in 1,65/1/5 NC aus Abschnitt 3.7.7.5.1, bildete aus ihnen den Mittelwert, dann erhielt man den Faktor vier. Das bedeutete, dass die *delay time* annähernd dem Vierfachen der für den Komplexbildner DEHP bestimmten Halbwertszeit oder anders ausgedrückt einer Konzentrationsverminderung des Komplexbildners auf etwa 6,25 % seiner Ausgangskonzentration entsprach, bevor der Komplexbildner das H₂O₂ im Reinigungsbad nicht mehr stabilisieren konnte.

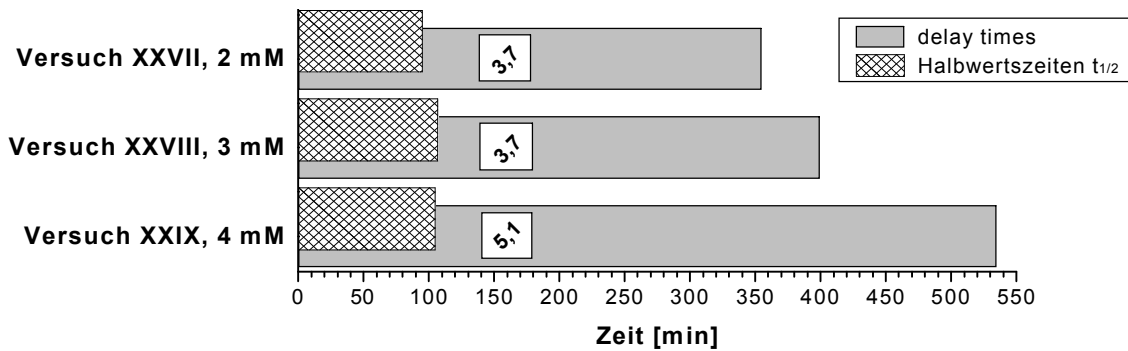


Abbildung 3-60: Verhältnisse aus den delay times (grau) und den Halbwertszeiten (gemustert) von DEHP in 1,65/1/5 NC bei 50 °C.

3.7.7.5.4 DEHP in 1,36/1/3,92 NC

In der Abbildung 3-61 sind die normierten Mittelwerte der Extinktionen der Stabilitätsversuche von DEHP in 1,36/1/3,92 NC bei der Reinigungsbadtemperatur von 50 °C zusammengestellt. Die Konzentration des Komplexbildners betrug jeweils 3,2 mM.

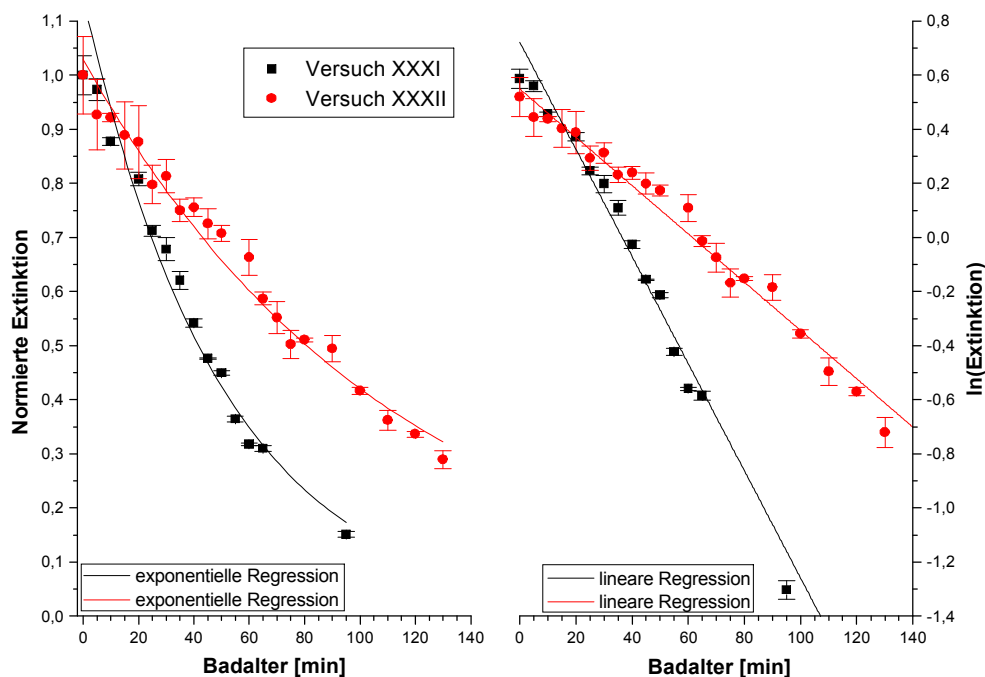


Abbildung 3-61: Normierte Mittelwerte der Extinktionen (links) von DEHP in 1,36/1/3,92 NC bei 50 °C. In der rechten Teildarstellung sind die natürlichen Logarithmen mit Regressionsgeraden gegeben.

Anhand der Abbildung 3-61 wird offensichtlich, dass beide Versuche sich gut durch eine exponentielle Zeitabhängigkeit der Extinktionswerte beschreiben ließen. Jedoch zeigten beide Versuche ein deutlich differierendes Verhalten. Aus der rechten Teildarstellung lässt sich grob herauslesen, dass sich die Halbwertszeiten beider Versuche um den Faktor zwei unterschieden. Dieser Unterschied wurde einer Kontamination der Reinigungslösung während der Reaktionsverfolgung zugeschrieben.

Experimenteller Teil

Anhand der mit Hilfe der Ausgleichsberechnungen erhaltenen Parameter konnten die in der Tabelle 3-32 aufgeführten Halbwertszeiten von *DEHP* berechnet werden.

Versuch	$t_{1/2}$ [min]	
XXXI	$34,9 \pm 1,6$	$\pm 5 \%$
XXXII	$77,5 \pm 1,7$	$\pm 2 \%$

Tabelle 3-32: Halbwertszeiten von *DEHP* bei 50 °C in 1,36/1/3,92 NC (vgl. Tabelle 3-28).

Ein vergleichbares Bild ergab sich, wenn man die Methode der Differenzgleichungen (gem. Gleichung 3-9) anwandte, um die Halbwertszeit von *DEHP* in den untersuchten Lösungen zu bestimmen.

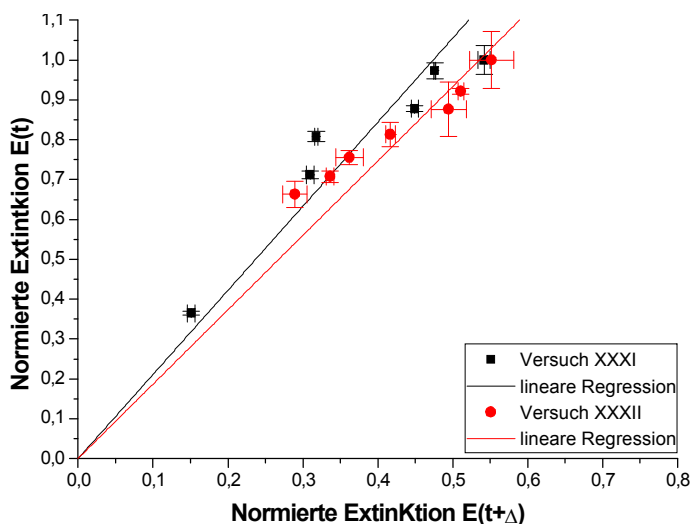


Abbildung 3-62: Auftragung der normierten Extinktionswerte nach dem Ansatz der Differenzgleichungen (Versuch XXXI: $\Delta = 40$ min; Versuch XXXII: $\Delta = 70$ min; gem. Gleichung 3-9).

Die daraus ermittelten Halbwertszeiten entsprachen denen in der Tabelle 3-32 aufgelisteten und müssen deshalb hier nicht separat wiedergegeben werden. Aus den Ergebnissen lässt sich, schlussfolgern, dass die Stabilität von *DEHP* in 1,36/1/3,92 NC bei 50 °C gut mit der mittleren in 1,65/1/5 NC übereinstimmte (Abschnitt 3.7.7.5.1 bzw. Tabelle 3-28), insofern der Versuch XXXI als Ausreißer betrachtet wird. Somit besaß die Erhöhung der Konzentration von H_2O_2 im beobachteten Konzentrationsbereich, wie bereits im Abschnitt 3.7.7.4.2 festgestellt, keinen signifikanten Einfluss auf die Stabilität bzw. auf die Halbwertszeit des Komplexbildners *DEHP*. Allerdings bestand auch hier eine Diskrepanz zwischen diesen Versuchsergebnissen und denen aus dem Abschnitt 3.7.7.5.1 und denen aus dem Abschnitt 3.7.7.5.3.

3.7.7.6 Substitution von TMAH in TPM-Reinigungslösungen

Von den drei untersuchten Typen von Reinigungslösungen, sprich solchen mit NH_3 , TMAH und Cholin als Base, besaßen die TMAH-haltigen die geringsten Lebensdauern der Reinigungslösungen und daran gekoppelt die geringste Halbwertszeit des Komplexbildners *DEHP*. Demgegenüber wiesen diejenigen, bei denen Cholin als Base verwendet wurde die höchsten Halbwertszeiten von *DEHP* und damit auch die größten Lebensdauern der Reinigungslösungen auf. Reinigungslösungen mit NH_3 als Base, also SC1-Lösungen, nahmen dem zu Folge die Mittelstellung ein.

Die Stabilität des Komplexbildners und damit der Reinigungslösung konnte von der Konzentration von H_2O_2 , die zwischen den Lösungen mit den Mischungsverhältnissen $\frac{1}{4}/20$ und denen mit den Mischungsverhältnissen $1,65/1/5$ um nominell 22 % differierte, beeinflusst werden. Wie in den Abschnitten 3.7.7.4.2 und 3.7.7.5.4 gezeigt, war dieser Einfluss nicht signifikant, womit die verwendete Base den dominierenden Einfluss auf die Stabilitäten der Reinigungslösungen ausüben musste.

Ein möglicherweise stabilisierender Einfluss der Base Cholin auf die Reinigungslösungen und den darin eingesetzten Komplexbildner sollte nachgewiesen werden, indem die Base in den Reinigungslösungen mit der geringsten Stabilität, also TMAH in TPM-Lösungen, schrittweise durch Cholin ersetzt wurde.

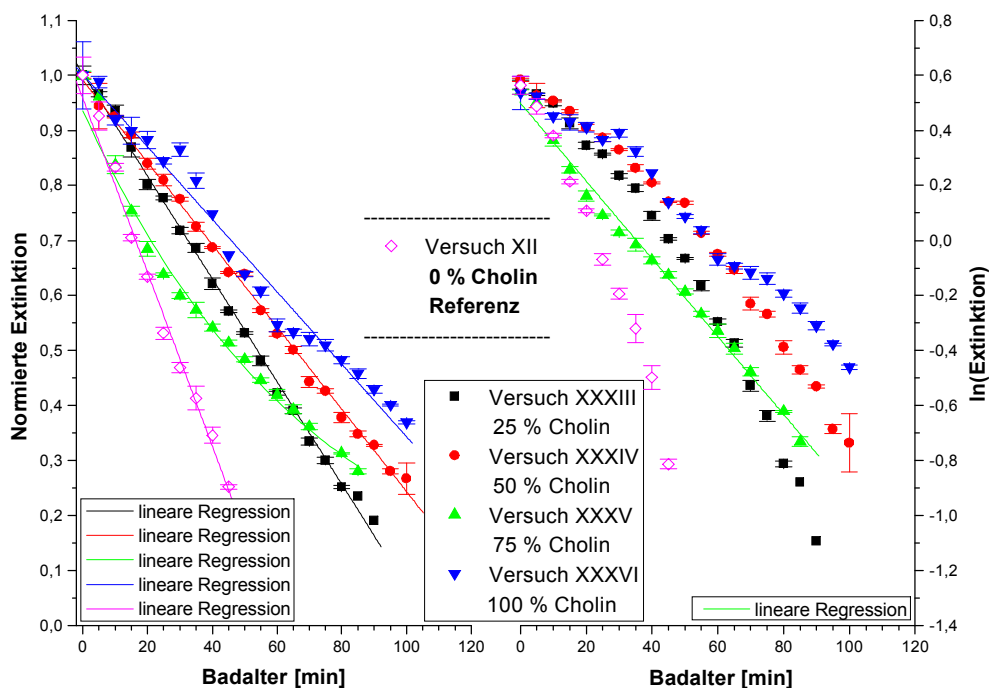


Abbildung 3-63: Normierte Mittelwerte der Extinktionen (rechts) von DEHP in den TMAH-Substitutionsexperimenten bei 50 °C. In der linken Teildarstellung sind die natürlichen Logarithmen mit Regressionsgeraden gegeben.

Experimenteller Teil

Die Abbildung 3-63 zeigt die Extinktionsmesswerte von *DEHP* der TMAH-Substitutionsexperimente bei 50 °C. Die Konzentration des Komplexbildners betrug 3,2 mM. Aus dem rechten Teil der Abbildung 3-63 wird deutlich, dass alle Versuche, mit der Ausnahme des Versuches XXXV (grün), eine lineare Zeitabhängigkeit besaßen. Beim Versuch XXXV könnten entweder die ersten Messwerte systematisch zu hoch sein, was Anlass zu einer exponentiellen Regressionskurve gab, oder die Zeitabhängigkeit lässt sich in zwei Bereiche unterschiedlichen funktionellen Zusammenhangs einteilen. Zu Beginn der Reaktionsverfolgung könnte man den Messwerten einen exponentiellen und nach einem Badalter von 20 Minuten einen linearen Zusammenhang zugrunde legen. Weiterhin kann man aus der rechten Teildarstellung sehr gut die Divergenz der einzelnen zeit- oder vom Badalter abhängigen Extinktionen des Komplexbildners *DEHP* erkennen. Die Halbwertszeit nimmt vom Referenz-Versuch XII (magentafarben) mit 30 Minuten, über den Versuch 25 % Cholin, bei dem 25 % des TMAH durch Cholin ersetzt worden waren, mit einer Halbwertszeit von 50 Minuten, bis zum Versuch 100 % Cholin mit der Halbwertszeit von 75 Minuten zu. Der Versuch mit 75 % Cholin bildete jedoch eine Ausnahme. Hier lag die Halbwertszeit teilweise deutlich unter denen der o. g. Serie und damit auch unter dem Erwartungswert. Bei zwei Versuchswiederholungen konnten um 15 % höhere Halbwertszeiten im Vergleich zum Versuch XXXV bestimmt werden. Doch die *delay time* einer der beiden Reinigungslösungen war mit 180 Minuten deutlich geringer als gemäß dem in der Abbildung 3-64 dargestellten Trend zu erwarten war. Bei der zweiten Reinigungslösung konnte die *delay time* nicht bestimmt werden. Die Ausgleichsrechnung der Messwerte liefert die in der Tabelle 3-33 zusammengestellten Halbwertszeiten.

Versuch	Cholin	$t_{1/2}$ [min]	
XII	0 %	$30,3 \pm 1,0$	$\pm 3 \%$
XXXIII	25 %	$53,8 \pm 0,8$	$\pm 1 \%$
XXXIV	50 %	$66,3 \pm 0,8$	$\pm 1 \%$
XXXV	75 %	$49,0 \pm 1,1$	$\pm 2 \%$
XXXVI	100 %	$76,1 \pm 2,7$	$\pm 4 \%$

Tabelle 3-33: Halbwertszeiten von *DEHP* bei 50 °C in den TMAH-Substitutionsexperimenten.

Ein vergleichbares Bild ergibt sich, wenn man die *delay times* der Reinigungslösungen betrachtet (Abbildung 3-64).

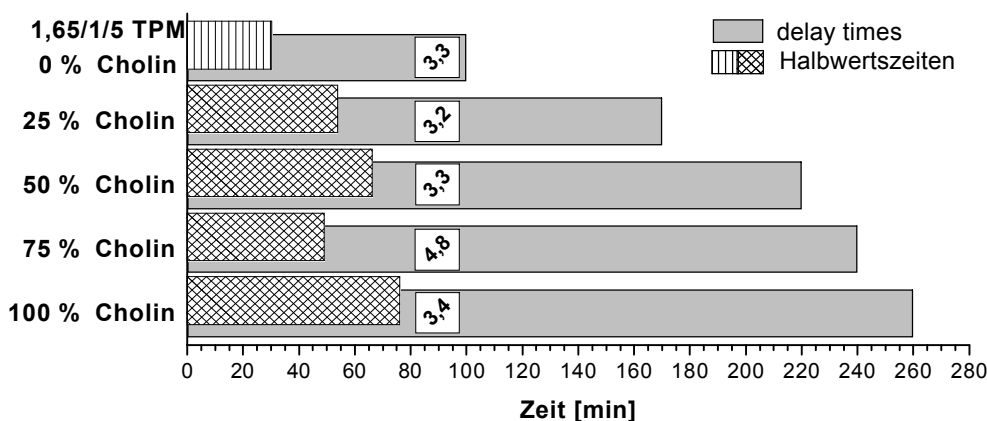


Abbildung 3-64: Verhältnisse der delay times (grau) und der Halbwertszeiten (gemustert) von DEHP in den TMAH-Substitutionsexperimenten bei 50 °C.

Der Quotient aus der *delay time* und der Halbwertszeit ergab im Mittel den Wert 3,3. Damit war er geringer als der der SC1-Lösungen, geringer als der mittlere Quotient der stark schwankenden NC-Reinigungslösungen und etwa in

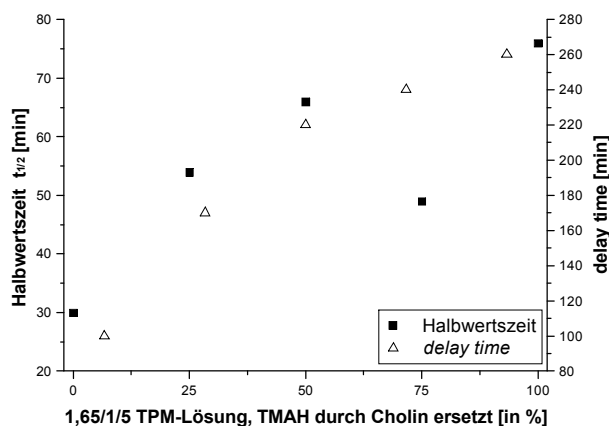


Abbildung 3-65: Halbwertszeiten und delay times gegen den prozentualen Anteil von Cholin in den Reinigungslösungen.

Gleicher Größenordnung wie der der TPM-Reinigungslösungen. Anhand der Abbildung 3-64 wird deutlich, dass sich sowohl die der Halbwertszeit des Komplexbildners als auch die der *delay time* der Reinigungslösung nicht proportional zum Cholingehalt verhielt. Vielmehr war ein Sättigungsverhalten zu beobachten. Die *delay time* des Versuches XXXV (75 % Cholin) wuchs lediglich um 20 Minuten gegenüber dem Versuch XXXIV,

während der Cholingehalt seinerseits um ein Drittel zunahm. Bei dem Versuch XXXV scheint es sich im Kontext der restlichen Experimente um einen Ausreißer zu handeln. Der funktionale Zusammenhang zwischen der *delay time* in Abhängigkeit vom Cholingehalt lässt sich am einfachsten mit Hilfe einer Wurzelfunktion qualitativ beschreiben (Abbildung 3-65).

3.7.7.7 Sonstige 3-Hydroxypyridin-4(1H)-on-Komplexbildner

Zu den verbleibenden untersuchten Pyridinonkomplexbildnern gehören die drei Verbindungen *ECEHP*, *ESEHP* und *HPMHP*. Deren sich von *DEHP* unterscheidenden Seitenketten sind in der Tabelle 3-1 im Abschnitt 3.1 gegeben. Die Halbwertszeiten der genannten Komplexbildner der Konzentration 3,2 mM wurden in $\frac{1}{4}/20$ SC1-Lösungen bei 50 °C bestimmt. In der folgenden Abbildung 3-66 sind die vom Badalter abhängigen Extinktionen aller drei Verbindungen aufgetragen.

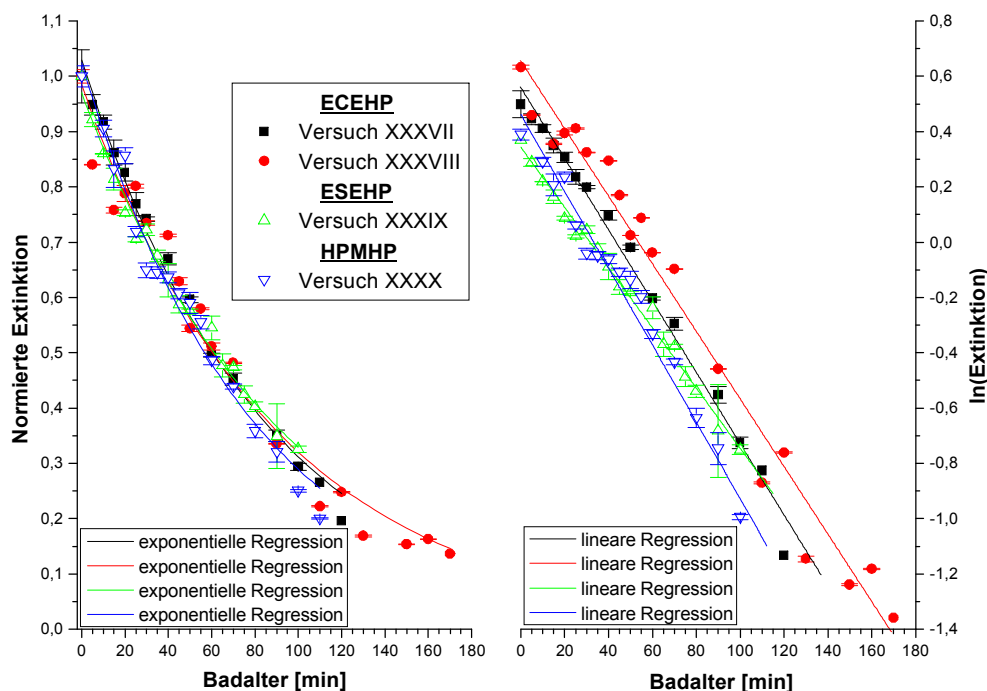


Abbildung 3-66: Normierte Mittelwerte der Extinktionen (rechts) von ECEHP (schwarz und rot), ESEHP (grün) und HPMHP (blau) in ¼/20 SC1 bei 50 °C. In der linken Teildarstellung sind die natürlichen Logarithmen mit Regressionsgeraden gegeben.

Aus der obigen Darstellung geht hervor, dass sich alle Versuche durch eine exponentielle Zeitabhängigkeit beschreiben ließen, so wie das ebenfalls fast ausschließlich für DEHP in ¼/20 SC1 der Fall war. Darüber hinaus wird aus der linken Teildarstellung offensichtlich, dass alle Versuche eine vergleichbare Halbwertszeit besaßen. Die aus den Regressionsparametern errechneten Halbwertszeiten sind in der folgenden Tabelle aufgelistet.

Versuch	Komplexbildner	t _{1/2} [min]	
XXXVII	ECEHP	58,0 ± 1,7	± 3 %
XXXVIII	ECEHP	56,8 ± 2,1	± 4 %
XXXIX	ESEHP	63,7 ± 1,5	± 2 %
XXXX	HPMHP	54,8 ± 2,4	± 4 %

Tabelle 3-34: Halbwertszeiten diverser Pyridinonkomplexbildner bei 50 °C in ¼/20 SC1.

Aus der Tabelle 3-34 zeigt sich, dass die berechneten Halbwertszeiten in der Größenordnung der mittleren Halbwertszeit von DEHP in ¼/20 SC1 mit 64,2 Minuten lagen. Das legt den Schluss nahe, dass die Zersetzung der Pyridinonkomplexbildner weitgehend unabhängig von der Struktur der Seitenketten erscheint.

Unter Verwendung des Ansatzes der Differenzgleichung (gem. Gleichung 3-9, Δ = 60 min) ergab sich die nachfolgend dargestellte Grafik mit den darin

abgebildeten Regressionsgeraden. Hier konnten teilweise erhebliche Abweichungen der Messwertdifferenzen von der berechneten Ausgleichsgeraden festgestellt werden. Die Umrechnung der Regressionsparameter führte zu vergleichbaren, der in Tabelle 3-34 aufgelisteten, Halbwertszeiten.

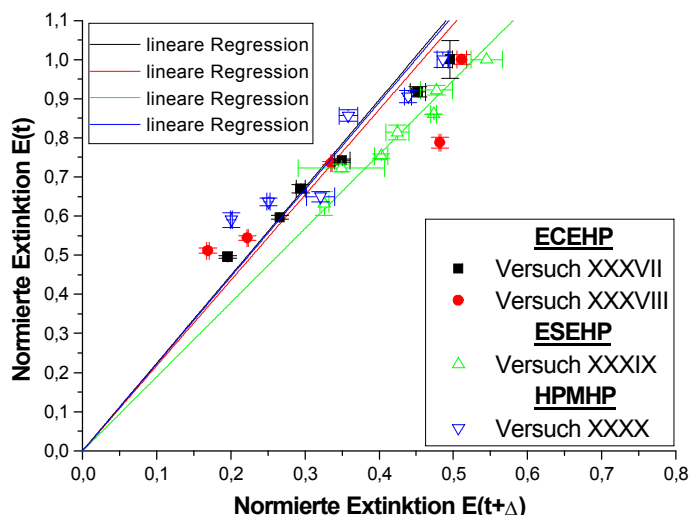


Abbildung 3-67: Auftragung der normierten Extinktionswerte von ECEHP (schwarz und rot), ESEHP (grün) und HPMHP (blau) nach dem Ansatz der Differenzgleichungen ($\Delta = 60 \text{ min}$).

3.7.7.8 Stabilitätsbestimmung des Chelatbildners Pyrinan

In den vorangegangenen Abschnitten wurden die Stabilitätsbestimmungen der Pyridinonkomplexbildner vorgestellt. Dabei blieb bisher unerwähnt, dass die vergleichsweise einfache, diskontinuierliche Reaktionsverfolgung und damit die Bestimmung der Halbwertszeiten der untersuchten Verbindungen auch davon profitierte, dass in den „Reaktionsspektren“ keine offensichtlichen Überlagerungen durch die Absorptionsbanden möglicher, gebildeter Reaktionsprodukte auftraten (Abbildung 3-36). Somit konnte einfach der Extinktionswert bei einer bestimmten Wellenlänge des Absorptionsspektrum in Abhängigkeit der Beprobungszeiten abgelesen werden. Dieser Wert ist linear mit der Konzentration des untersuchten Komplexbildners verknüpft. Komplizierter wird die Situation allerdings, wenn plötzlich mehrere absorbierende Spezies in der Lösung vorliegen, deren einzelne Absorptionsspektren sich gegenseitig überlagern und deren Konzentrationen und damit auch deren Extinktionskoeffizienten unbekannt, weil sie es selbst auch, sind, und darüber hinaus einer nicht bekannten zeitlichen Änderung unterliegen. Ein solcher Fall soll im Folgenden kurz anhand des Komplexbildners *Pyrinan* (Struktur s. Abbildung 2-8) dargestellt werden. Die Betrachtung wurde dadurch erschwert, dass es sich bei *Pyrinan* um eine heterogene Probe handelte.

Die Abbildung 3-68 zeigt die Absorptionsspektren von *Pyrinan* in 1/4/20 SC1 bei 50 °C. Die Konzentration von *Pyrinan* betrug 3,39 mM. In der Grafik sind drei

Experimenteller Teil

vertikale Linien, blau, schwarz und rot zu erkennen, die in der genannten Reihenfolge die folgenden charakteristischen Wellenlängen indizieren: berechnete Bande I (291 nm), beobachtetes Absorptionsmaximum im Spektrum bei 317,55 nm und berechnete Bande II (324 nm) (Abschnitt 3.7.1, Abbildung 3-28).

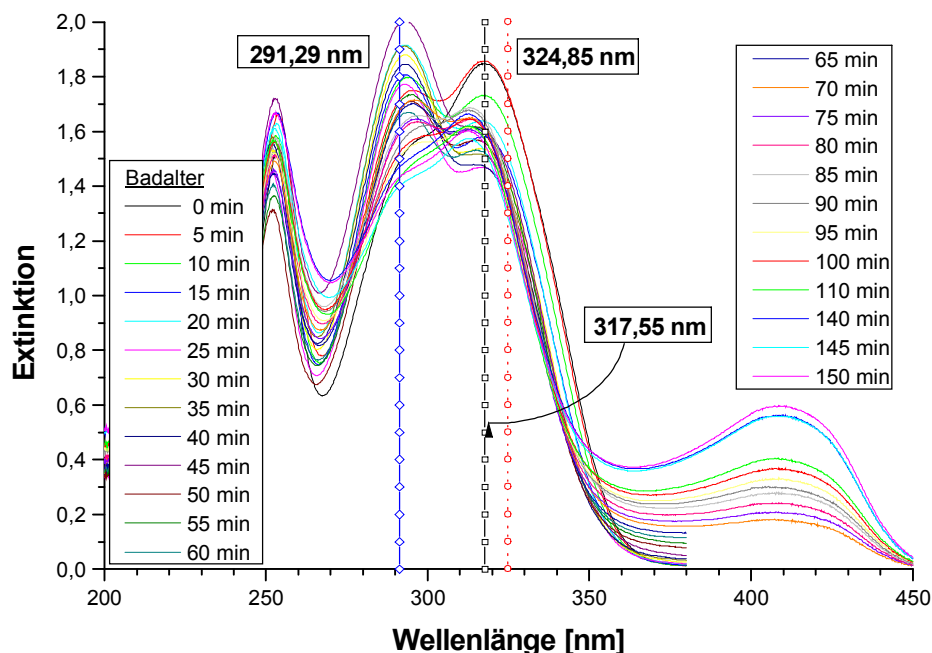


Abbildung 3-68: Vom Badalter abhängige Absorptionsspektren von Pyrinan in $1/4/20$ SC1 bei $50\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Aus den einzelnen Spektren wird ersichtlich, dass die ursprüngliche Erscheinung der Absorptionsbande bzw. die bei kürzeren Wellenlängen in die Absorptionsbande übergehende Schulter einer ausgeprägten zeitlichen Veränderung unterworfen war. Die Änderungen sind in den beiden folgenden Grafiken hervorgehoben worden.

Zu Beginn der Reaktionsverfolgung (Abbildung 3-69) lag ein Spektrum von *Pyrinan* vor (schwarz), wie es auch bei Kalibrationsmessungen erhalten wurde (Abbildung 3-28). Jedoch bereits nach einer Reaktionsdauer von fünf Minuten hatte sich das Spektrum deutlich verändert (rot). Es war zwar noch das Absorptionsmaximum von *Pyrinan* erkennbar, aber die die Absorptionsbande hypsochrom flankierende Schulter nahm nun deutlich in ihrer Intensität zu. Dieser Effekt verstärkte sich zunehmend (siehe grünes und blaues Spektrum). Aus der anfänglich beobachteten Schulter war nun eine separate Absorptionsbande geworden, die das beobachtete Maximum bei 293,5 nm besaß (blaues Spektrum). Gleichzeitig verschob sich im gleichen Beobachtungszeitraum die Gesamtabsorption wenige Nanometer hypsochrom. Die Intensität der Schulter hatte auf Kosten der ursprünglichen Absorptionsbande zugenommen, die nun ihrerseits zu einer Schulter der „neuen“ Bande wurde.

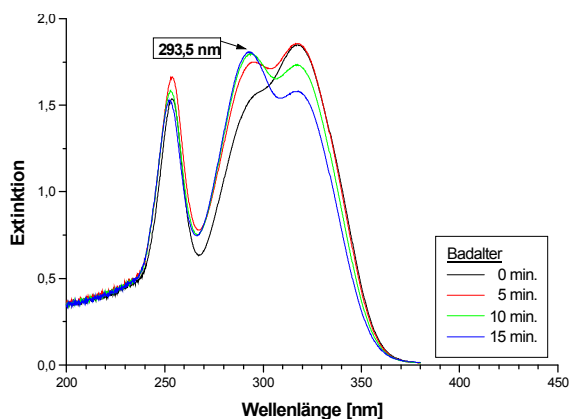


Abbildung 3-69: Zeitliche Änderung der beobachteten Gesamtabsorption von Pyrinan in $\frac{1}{4}/20$ SC1 bei 50 °C zu Beginn der Reaktionsverfolgung.

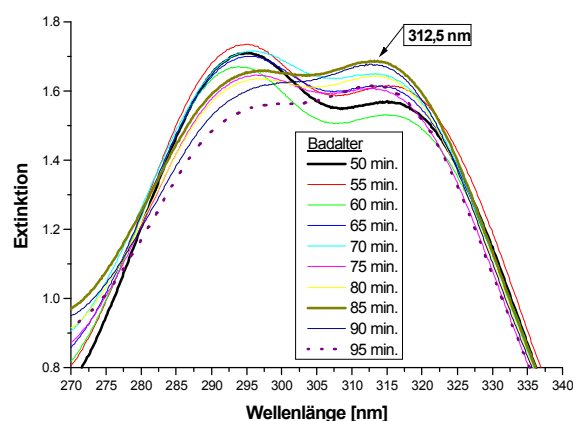


Abbildung 3-70: Zeitliche Änderung der beobachteten Gesamtabsorption von Pyrinan in $\frac{1}{4}/20$ SC1 bei 50 °C nach mittlerer Reaktionsdauer.

In der Abbildung 3-70 ist gezeigt, dass die relativen Intensitäten der beiden oben beschriebenen Absorptionsbanden sich erneut zu verschieben begannen. Zwischen einem Badalter von 50 Minuten und 85 Minuten hat sich der Wechsel vollzogen. Im Prinzip nimmt die Extinktion der „neuen“ Absorptionsbande nach einem Badalter von 50 Minuten (fett schwarz) kontinuierlich ab. Nach einem Badalter von 85 Minuten (fett dunkelgelb) hatten sich die Intensitäten der beiden Absorptionsbanden umgekehrt und die Bande mit ihrem beobachteten Absorptionsmaximum von 293,5 nm (Abbildung 3-69) ging nun erneut in eine Schulter der ursprünglich vorhandenen Absorptionsbande über. Somit hatte sich der oben skizzierte Prozess umgekehrt (fettes, gepunktetes, purpurfarbenes Spektrum nach einem Badalter von 95 Minuten, Abbildung 3-70). Das beobachtbare Maximum der Absorptionsbande lag nun jedoch bei 312,5 nm. Darüber hinaus war ab einem Badalter von 70 Minuten ein deutlich erkennbares Reaktionsprodukt aufgetreten, welches das beobachtete Absorptionsmaximum im äußerst kurzwelligen Bereich des sichtbaren Spektrums besaß. Das Absorptionsmaximum konnte mit 408,83 nm bestimmt werden (Abbildung 3-68). Infolge des Auftretens des Reaktionsproduktes waren die Proben bereits ab einem Badalter von 30 Minuten leicht gelbgrünlich gefärbt. Eine nennenswerte Extinktion durch das Reaktionsprodukt war im Spektrum aber erst später detektierbar. Das Auftreten eines oder von eventuell mehreren Zersetzungsprodukten von *Pyrinan* steht in Einklang mit HPLC-MS-Untersuchungen des Chelatbildners in 30 % H_2O_2 ^[137].

Verfolgung der vom Badalter abhängigen Extinktionsänderung (Abbildung 3-71) der Wellenlänge 317,55 nm ergab die folgend dargestellte Situation: eine, bis auf die ersten 10 bzw. 30 Minuten, annähernd konstante, vom Badalter unabhängige Extinktion. Demgegenüber konnte die Anfangsphase durch einen annähernd linearen Abfall der Extinktion approximiert werden. Mit Hilfe der gezeigten Auftragung konnte die Halbwertszeit von *Pyrinan* nicht bestimmt werden. Die zeitliche Konstanz ergab sich u. a. aus der

Experimenteller Teil

hypsochromen Wanderung der betrachteten Absorptionsbande. Die zur Verfolgung der Extinktion verwendete Wellenlänge befand sich mit zunehmender Reaktionsdauer immer weniger am Maximum der Bande. Sie wanderte in Richtung der bathochromen Flanke der Bande. Bei gleichzeitiger, während des Beobachtungsintervalls nicht substantiell fortschreitender Minderung der Gesamtextinktion führte dies zu einer quasikonstanten Extinktion in der Flanke der Absorptionsbande.

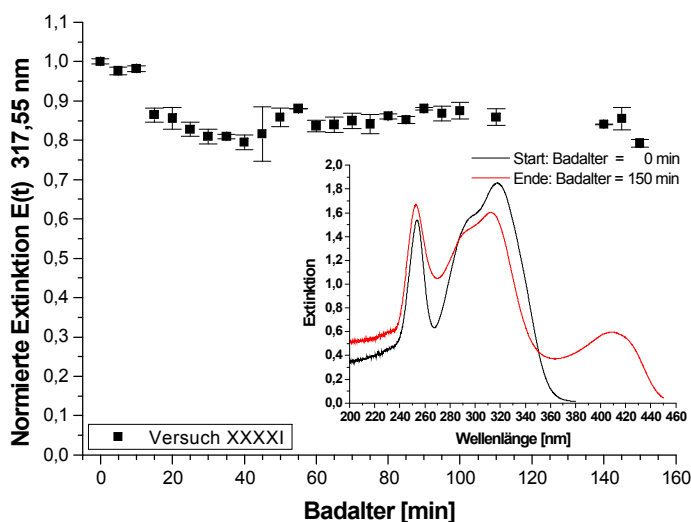


Abbildung 3-71: Vom Badalter abhängige Extinktion von Pyrinan der Wellenlänge 317,55 nm.

3.7.8 Zusammenfassung

Die Ergebnisse der Stabilitätsbestimmungen der Komplexbildner und der Reinigungslösungen können nun kurz zusammengefasst werden:

- Die spektralphotometrische Untersuchung der Komplexbildner war nur gegen eine gleiche, frische, die Absorption der Matrix eliminierende Referenzprobe möglich.
- Die Halbwertszeitbestimmungen profitierten davon, dass bei den Pyridinonkomplexbildnern keine unbekanntes absorbierenden Reaktionsprodukte in dem beobachteten spektralen Bereich in Erscheinung traten (*Pyrinan*, Abschnitt 3.7.7.8).
- Die Halbwertszeit des Komplexbildners *DEHP* wird in den untersuchten Reinigungslösungen im Wesentlichen vom Angriff des (alkalischen) H_2O_2 bestimmt. Es konnte keine substantielle alkalische Hydrolyse bestimmt werden.
- Die Halbwertszeit von *DEHP* ist unabhängig von den hier zur Anwendung gelangten Konzentrationen von H_2O_2 . Die Konzentrationsänderung von H_2O_2 wirkte sich aufgrund dessen großem Überschuss gegenüber *DEHP* nicht auf die Halbwertszeit von letzterem aus.

- e) Vielmehr bestimmt der Typ der drei zur Anwendung gekommenen Basen die Stabilität von *DEHP* und damit die der Reinigungslösungen, wobei die folgende Stabilitätsreihenfolge gefunden werden konnte:

Cholin (NC) > NH₃ (SC1) > TMAH (TPM)

- f) *DEHP* konnte die jeweils untersuchten Reinigungslösungen durchschnittlich zwischen drei bis vier Halbwertszeiten stabilisieren (sogenannte *delay time*).
- g) Die Halbwertszeiten diverser, sich in den Seitenketten strukturell unterscheidender Pyridinonkomplexbildner unterschieden sich in SC1 nicht signifikant (Abschnitt 3.7.7.7).
- h) Zur Temperaturabhängigkeit der Halbwertszeiten von *DEHP* kann zusammenfassend festgestellt werden, dass die Einsatzmöglichkeit von *DEHP* (und wahrscheinlich auch die anderer Komplexbildner) bei der SC1-Reinigung von dem bisher vorherrschenden Trend der Reduzierung der Reinigungstemperatur profitiert.

Schließlich sind in der folgenden Tabelle die einzelnen, im Text erwähnten Lebensdauerhältnisse des Komplexbildners *DEHP* in den drei hauptsächlich untersuchten Reinigungslösungen aufgeführt.

		1/4/20 SC1			1,65/1/5 NC			1,65/1/5 TPM	
		35 °C	50 °C	70 °C	35 °C	50 °C	70 °C	35 °C	50 °C
1/4/20 SC1	35 °C		0,29	0,07	1,24	0,36	0,10	0,83	0,14
	50 °C	3,47		0,25	4,31	1,26	0,35	2,87	0,47
	70 °C	14,02	4,04		17,42	5,09	1,41	11,57	1,91
1,65/1/5 NC	35 °C	0,81	0,23	0,06		0,29	0,08	0,66	0,11
	50 °C	2,75	0,79	0,20	3,43		0,28	2,27	0,38
	70 °C	9,96	2,87	0,71	12,38	3,61		8,21	1,36
1,65/1/5 TPM	35 °C	1,21	0,35	0,09	1,50	0,44	0,12		0,17
	50 °C	7,34	2,11	0,52	9,11	2,66	0,73	6,05	

Tabelle 3-35: Zusammengefasste Verhältnisse der Halbwertszeiten von *DEHP* in den drei Reinigungslösungen 1/4/20 SC1, 1,65/1/5 NC und 1,65/1/5 TPM in Abhängigkeit der jeweils untersuchten Reinigungsbadtemperaturen.

4. DISKUSSION

4.1 Synthese der Komplexbildner und intrinsische Metallkontamination

Die in der Arbeit untersuchten und synthetisierten Komplexbildner, 3-Hydroxypyridin-4(1*H*)-one, sowie der Chelatbildner *Pyrinan* waren in guten Ausbeuten präparativ zugänglich. Anfängliche Probleme bei der Aufarbeitung, insbesondere der letzten Verbindung, konnten gelöst und sie damit ebenfalls leicht präparativ erhalten werden. Einschränkend muss jedoch angemerkt werden, dass *Pyrinan* nicht vollständig in Reinsubstanz vorlag, was aus zahlreichen späteren HPLC-Analysen ersichtlich war. Bei einem Nebenprodukt handelte es sich um ein Derivat von *Pyrinan*, welches nur zwei, anstelle von drei, Substituenten am Triazacyclononan-Grundgerüst trug.

Das im Abschnitt 1.2.1 an die Komplexbildner gestellte, aber zwangsläufig nicht streng umsetzbare Kriterium der „Einstufensynthese“ wurde nur von *Pyrinan* erfüllt. Die Pyridinonkomplexbildner konnten mit Hilfe einer dreistufigen Synthese verfügbar gemacht werden. Eine Vielzahl strukturell ähnlicher Verbindungen wurde durch die Verwendung einfacher, substituierter Amine präpariert. Deren Darstellung baute auf dem Synthesezwischenprodukt BZMA bzw. BZEMA (Abbildung 3-1) auf. Somit wurde von dieser Stufe ausgehend eine gewisse Diversifikation der synthetisierbaren Produkte erreicht. Diese war jedoch im Wesentlichen auf die Ringposition **1** und untergeordnet auf die Position **2** beschränkt (Tabelle 3-1). Weitergehende strukturelle Änderungen standen im Widerspruch zu den bereits im Abschnitt 1.2.1 erwähnten Vorgaben. Das Augenmerk musste auch auf eine ausreichende Löslichkeit im alkalischen Milieu der Reinigungslösungen gerichtet werden. Von vorerst untergeordneter Priorität war deren Löslichkeit in konzentrierten Lösungen von H₂O₂.

Die Aufreinigung der öligen Zwischenprodukte war in manchen Fällen nicht möglich bzw. nicht notwendig, da die Pyridinonkomplexbildner auch ohne diese Zwischenschritte gut darstellbar waren. In der Literatur wurden sie vorzugsweise in Form ihrer Hydrochloridsalze präpariert, während sie in der vorliegenden Arbeit jedoch in Form der freien Base erhalten wurden, um das Einbringen von Fremdstoffen, hier Chlorid, bei der Anwendung der Komplexbildner in den Reinigungslösungen zu unterbinden.

Der Gehalt ausgewählter metallischer Verunreinigungen der Komplexbildner, hier intrinsische Metallkontaminationen (Metallgehalte) genannt, wurde nach salpetersauren Druckaufschlüssen untersucht, deren Ziel die Zerstörung der organischen Matrix war. Orientiert man sich bei der Beurteilung der

Metallgehalte an der etwas gröberen Einteilung der Tabelle 3-2, so fiel auf, dass die kommerziellen Komplexbildner in der Summe die geringsten und die (selbst)synthetisierten Pyridinonkomplexbildner die höchsten Metallkontaminationen aufwiesen. *Pyrinan* nahm die Mittelstellung der drei betrachteten Gruppen ein. Dieses Verhalten lässt sich im Falle der Pyridinone und von *Pyrinan* mit der Zahl der notwendigen Syntheseschritte bzw. den Handhabungsschritten korrelieren. Mit der Zunahme um zwei Synthesestufen stieg ebenfalls die Gefahr der systematischen Kontamination der Präparate durch die zur Präparation benötigten Reagenzien, Hilfsmittel sowie die Umweltbedingungen. Die Kontaminationsgefahr durch die Reagenzien sollte, sofern möglich, durch die Verwendung analysereiner Produkte minimiert werden. Unterdurchschnittliche intrinsische Metallkontaminationen besaßen teilweise solche Komplexbildner, welche in der Form des bereits erwähnten Hydrochloridsalzes dargestellt oder welche mit der Anwendung eines Hilfschelatligners (z. B. EDTA) synthetisiert wurden.

Die großen Streuungen der intrinsischen Metallgehalte der untersuchten Komplexbildner könnte nicht nur auf die bereits erwähnten Phänomene, sondern auch auf die Analyse selbst zurückgeführt werden. Hierbei waren die einzelnen Verfahren- und Handhabungsschritte zwar identisch, zufällige, aus der Umwelt kommende Kontaminationen könnten die einzelnen Messwerte aber verfälscht haben. Die Präparationsschritte wurden zwar, soweit das den gegebenen Möglichkeiten entsprach, unter Laminarstromboxen durchgeführt, wodurch das Kontaminationsrisiko gegenüber der herkömmlichen Laboratmosphäre vermindert war. Bei einigen Handhabungen war jedoch die Präparation unter diesen Anlagen ausgeschlossen. Die Analyten konnten somit leichter durch die verschiedensten Umwelteinflüsse kontaminiert werden. Als eine sehr wahrscheinliche Kontaminationsquelle kann Flugstaub erachtet werden.

Die Gewichtung in der die Kontaminanten auftraten entsprach der zu erwartenden Reihenfolge. Aluminium und Eisen sind als die dritt- bzw. vierthäufigsten Elemente der Erdkruste ubiquitär verbreitet. Eine weitaus geringere Verbreitung weisen die verbleibenden Übergangsmetalle auf ^[153], ^[154]. Die im Gegensatz zu der natürlichen Verbreitung von Zn stehende hohe Kontamination der Komplexbildner, könnte auf dessen Verwendung als Korrosionsinhibitor zurückgeführt werden. Als weitere in Frage kommenden Kontaminationsquellen könnten einerseits der „Mensch“, aufgrund der Häufigkeit von Zn in Form von ZnO in kosmetischen (Pflege)Produkten, und andererseits die im Labor häufig anzutreffenden Kunststoffe (Abschnitt 4.2.1) erachtet werden ^[155], ^[156].

Problematisch bei der Bewertung der Analysenergebnisse ist die Tatsache, dass nur eine (kleine) Stichprobe dem bevorrateten Komplexbildner entnommen wurde, welche repräsentativ für die gesamte, möglicherweise heterogene Komplexbildnercharge stehen sollte ^[157].

4.2 SC1-Reinigungsserien mit Metallkontaminationen

4.2.1 Referenzen

Bei beiden Versuchsserien (Abschnitte 3.3.3 und 3.3.4), sowohl der mit Fe (im Folgenden als Versuchserie „Fe“ bezeichnet) wie auch der mit Al bzw. Al und Fe (im Folgenden nur noch als Versuchsserie „Al“ bezeichnet) als Leitelemente, wurde festgestellt, dass die Oberfläche von Silicium sehr anfällig gegenüber der Kontamination durch Al und Fe sowie etwas weniger empfindlich gegenüber der durch Zn aus SC1 war. Die Gewichtung der untersuchten Metalle die Siliciumoberfläche aus SC1 zu kontaminieren, zeigte sich nach der absichtlichen Kontamination der Reinigungslösungen mit jeweils 1 ppbw der Metalle. Sie ist in den beiden untenstehenden Reihenfolgen zusammengefasst.

Versuchserie „Fe“: Fe > Zn > Ni > Cu

Versuchserie „Al“: Al > Fe > Zn > Ni > Cu > Cr

Die Gewichtung beider Versuchsserien entspricht der in der Literatur zitierten ^[158]. Allerdings hatte sich bei der Versuchsserie „Al“ die Reihenfolge an den Positionen Zn und Fe überraschenderweise fast umgekehrt. Das annähernd identische durchschnittliche Kontaminationsniveau (Tabelle 3-10) von Zn und Fe steht im Widerspruch zu den in der Tabelle 3-5 zusammengefassten Versuchsergebnissen der Versuchsserie „Fe“. Die Ursache der hohen Kontamination der Oberfläche durch Zn im Rahmen der Versuchsserie „Al“ kann auf die Verwendung von Kontaminationsgefäßen aus unterschiedlichen Materialien zurückgeführt werden. Die der Versuchsserie „Fe“ bestanden aus PFA (Perfluoralkoxy-Copolymer) ^[159], während jene der Versuchsserie „Al“ aus PP (Polypropylen) gefertigt waren. Die Analyten der Versuchsserie „Al“ wurden darüber hinaus bis zur endgültigen Quantifizierung in Eppendorf®-Caps zwischengelagert. Der Austausch der Reinigungsgefäße ging mit der Verwendung unterschiedlicher Siliciumsubstrate einher. Die höheren Zinkniveaus könnten jedoch auch durch die unterschiedliche Präparation und damit verbunden, die vermehrten Handhabungsschritte des Analyten erklärt werden. Aufgrund des nachfolgend skizzierten Zusammenhanges, sollten jedoch nur die aus Polypropylen gefertigten Gefäße von Interesse und wahrscheinlich die Hauptquelle für die beobachteten hohen Oberflächenkonzentrationen von Zn sein.

Kunststoffe zeichnen sich zur Eignung für die alltägliche Verwendbarkeit durch eine breite Palette ihnen zugesetzter Additive aus. In herkömmlichen Polyolefinen (z. B. Polyethylen, PE, und PP) werden beispielsweise Calciumstearat und unter anderem auch Zinkstearat als Additive verwendet.

Die Calcium- und Zinkseife erfüllen hierbei die Funktion eines Säuresammlers, werden aber auch als Farbstabilisator oder generell als Prozesshilfsmittel zur Schmierung oder Stabilisation der Schmelze eingesetzt ^{[160], [161]}. Die Auslaugung von dem in Polypropylen vorhandenen Zn ist demzufolge wahrscheinlich als Ursache für die um den Faktor 3,4 höhere mittlere Oberflächenkonzentrationen von Zn der Versuchsserie „Al“ im Vergleich zu der der Versuchsserie „Fe“ verantwortlich zu machen (Tabelle 3-6 und Tabelle 3-11).

Die mittleren Kontaminationsniveaus der Übergangsmetalle Cu ($2,3 \cdot 10^{11}$ Atome/cm²) und Ni ($3,2 \cdot 10^{11}$ Atome/cm²) waren bei der Versuchsserie „Fe“ nach Zusatz von jeweils 1 ppbw zur SC1-Lösung um die Faktoren sieben bzw. fünf niedriger als das von Fe ($17,03 \cdot 10^{11}$ Atome/cm², Tabelle 3-6). Durch den Vergleich dieser Werte mit den durchschnittlichen SC1-Hintergrundkontaminationen konnte gezeigt werden, dass die beiden Metalle Cu und Ni als Oberflächenkontaminanten keine Rolle spielten. Beide Oberflächenkonzentrationen stimmten überein (Tabelle 3-6).

Die Situation war prinzipiell auch für die Versuchsserie „Al“ zutreffend (Tabelle 3-11). Für einen der beiden Hauptkontaminanten, Fe, wurde eine mit der der Versuchsserie „Fe“ gut übereinstimmende durchschnittliche Oberflächenkonzentration bestimmt ($19,6 \cdot 10^{11}$ Atome/cm²). Die durchschnittlichen Oberflächenkonzentrationen von Cu und Ni lagen jedoch um den Faktor sieben (Cu) bis acht (Ni) unterhalb von denen, welche bei der Versuchsserie „Fe“ bestimmt wurden. Diese Diskrepanz kann unter Berücksichtigung mehrerer, die Analyse beeinflussender Faktoren erklärt werden.

Die Einsammelraten beim VPD-Verfahren, insbesondere die von Cu, sind abhängig von der Zusammensetzung der verwendeten Einsammellösung (Scanlösung) sowie darüber hinaus von der Einsammelgeschwindigkeit, d. h. der Geschwindigkeit mit welcher der Tropfen der Scanlösung über die Oberfläche geführt wird. Die Geschwindigkeit mit welcher der Tropfen geführt wurde, konnte aufgrund manueller Durchführung des Vorgangs nicht reproduzierbar kontrolliert werden. Dadurch kann es zu systematischen Minderbefunden kommen. Einen stärkeren Einfluss übt die Zusammensetzung der Einsammellösung aus. Wie bereits im Abschnitt 2.1 kurz erläutert, besteht bei silanterminierten Waferoberflächen in Verbindung mit Halb- als auch Edelmetallen die Gefahr, dass sich diese auf der Waferoberfläche reduktiv abscheiden können. Aus diesem Grund sollen die genannten Kontaminanten mit der Verwendung eines starken Oxidationsmittels durch die Scanlösung oxidiert, gelöst und anschließend in Lösung gehalten werden. Wenn nun die Einsammellösung ein unzureichendes Oxidationspotential besitzt, die Konzentration des Oxidationsmittel zu gering ist oder die Lösung kontinuierlich daran verarmt, können sich die Kontaminanten erneut reduktiv auf der Oberfläche abscheiden bzw. sind erst gar nicht in Lösung gegangen. Kinetische

Diskussion

Effekte können hiermit überlagern (z. B. die Geschwindigkeit der Tropfenführung). Die in der Arbeit verwendete Scanlösung besaß eine Einsammelrate von Cu, die zwischen 10 % bis 30 % betrug ^{[162], [163]}. Im Falle von Ni wird, neben der möglicherweise ebenfalls stattfindenden reduktiven Deposition, die Bildung von Nickelsiliciden auf der Waferoberfläche für systematisch zu niedrige Einsammelraten verantwortlich gemacht. Beide Metalle, Cu und Ni, zeichnen sich darüber hinaus durch eine sehr hohe Diffusivität in Silicium aus ^{[1], [13]}. Wenn sich also Keime auf der Oberfläche gebildet haben, dann können diese als Quellen dienen, aus welchen beide Kontaminanten kontinuierlich in den Siliciumbulk eindiffundieren.

Des Weiteren können kleine Abweichungen in der Geometrie der Messanordnung der beiden verwendeten TXRF-Systeme zu einer systematischen Diskrepanz der Messergebnisse führen. Die Fluoreszenzintensitäten beider Messgeräte können sich in Abhängigkeit des Einfallswinkels der Anregungsstrahlung und des Typs des gemessenen Analyten erheblich unterscheiden. Je nach dem, ob der anzuregende Analyt eher Film- oder Partikelcharakter besitzt, können sich die Fluoreszenzintensitäten unterscheiden. Es gibt allerdings einen Einfallswinkel der Anregungsstrahlung, bei welchem beide Extremformen, in denen der Analyt vorliegen kann, gleiche Fluoreszenzintensitäten liefern. Hier schneiden sich die beiden winkelabhängigen Kurven der Fluoreszenzintensitäten. Dieser Punkt wird als *crossover angle* bezeichnet und beträgt 1,3 mrad. TXRF-Messungen werden im Allgemeinen aus diesem Grund mit dem *crossover angle* durchgeführt. Unterscheiden sich nun die Einfallswinkel beider Messverfahren (TXRF 8010 und TXRF EXTRA IIA) geringfügig, dann kann das sehr schnell zu einer systematisch falschen Bewertung der Messergebnisse führen ^[164]. Abschließend kann das Problem noch mit der Messung nahe an den jeweiligen Nachweisgrenzen bei der Versuchsserie „Fe“ erklärt werden. Die Messwerte von Cu und Ni lagen nahe der Nachweisgrenze, was auch anhand der relativ großen Messfehler ersichtlich war, sodass bei der Quantifizierung eine Überbewertung der (scheinbar) gemessenen Oberflächenkonzentrationen aufgetreten sein könnte.

In der Summe ergaben die durchschnittlichen Oberflächenkonzentrationen der einzelnen Metalle der Versuchsserie „Al“ nach Kontamination mit 1 ppbw Multielementstandard einen Wert von $96 \cdot 10^{11}$ Atome/cm² (Tabelle 3-10). Somit handelte es sich durchschnittlich bei jedem hundertsten Oberflächenatom der (100)-Siliciumoberfläche um einen Kontaminanten. Dabei bildeten Al und Fe mit 81 % Anteil die beiden Hauptkontaminanten, gefolgt von Zn. Die Streuungen der Oberflächenkonzentrationen beider Versuchsserien waren bei der Versuchsserie „Al“ aufgrund des geringeren Probenumfangs größer.

Das letzte betrachtete Element, Cr, spielte als Kontaminant eine sehr untergeordnete Rolle (Tabelle 3-11). Dessen Oberflächenkonzentration

($0,006 \cdot 10^{11}$ Atome/cm²) war nach Kontamination aus SC1 sogar durchschnittlich vier Größenordnungen niedriger als die von Fe oder Al. Die durchschnittlichen Oberflächenbelegungen nach Kontamination mit 1 ppbw Multielementstandard und die durchschnittliche SC1-Hintergrundkontamination stimmten überein.

Die Speziesverteilung der Kontaminanten konnte mit Hilfe des Computerprogramms SPE berechnet werden (Abschnitt 7.13) [165], [166], [167], [169], [170]. Für Cr ist die Speziesverteilung nicht dargestellt.

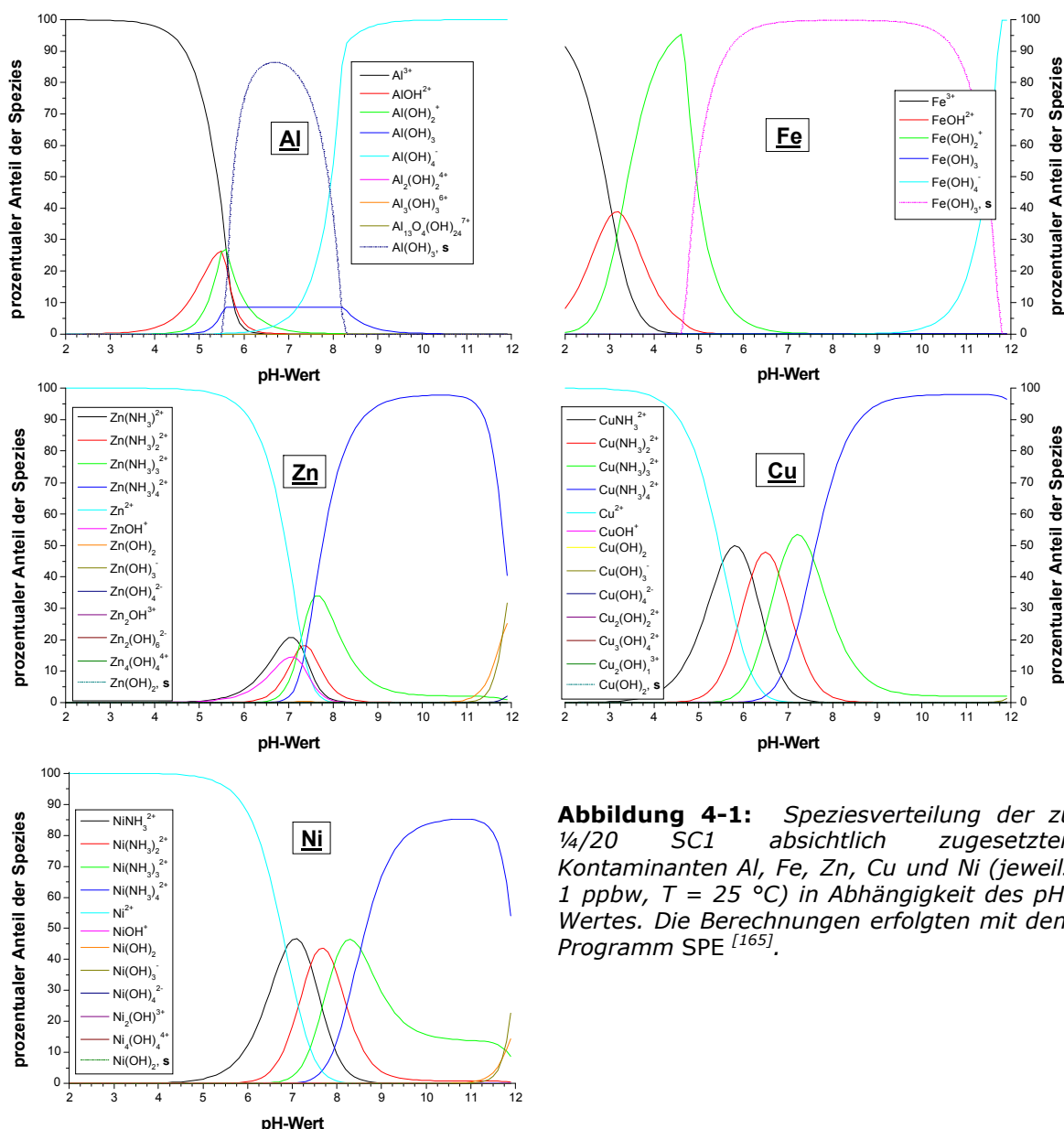


Abbildung 4-1: Speziesverteilung der zu 1/4/20 SC1 absichtlich zugesetzten Kontaminanten Al, Fe, Zn, Cu und Ni (jeweils 1 ppbw, T = 25 °C) in Abhängigkeit des pH-Wertes. Die Berechnungen erfolgten mit dem Programm SPE [165].

Die Ursache der geringeren Kontamination der Siliciumoberfläche durch die Elemente Cu, Ni und weniger ausgeprägt durch Zn, ist hauptsächlich in der Bildung stabiler Amminkomplexe zu suchen. Diese können die Metallionen, unter Berücksichtigung der unter den gegebenen Versuchsbedingungen vorherrschenden Konzentrationen, bis in den teilweise stark alkalischen pH-

Diskussion

Bereich in Lösung halten (Abbildung 4-1). So liegt Ni bei dem pH-Wert von 9,5 gemäß der Berechnung der Speziesverteilungen zu 78,92 % in Form des Tetramminkomplexes und zu 19,64 % in Form des Triamminkomplexes vor. Zn liegt bei diesem pH-Wert zu 96,84 % als Tetramminkomplex und zu 3,10 % als Triamminkomplex vor und Cu bildet zu 96,95 % den entsprechenden Tetramminkomplex und zu 3,04 % den Triamminkomplex. Dem gemäß sollte Ni die Siliciumoberfläche stärker kontaminieren als Zn und Cu, was experimentell nur bedingt beobachtet werden konnte. Im Fall der Kontaminationspotentiale von Ni und Cu stehen die Berechnungen im Einklang mit den experimentellen Ergebnissen.

Die mittlere Oberflächenkonzentration von Zn unterlag im Vergleich zu den beiden anderen Metallen jedoch einer hohen Streuung. Die höhere Streuung kann von der größeren technischen Verbreitung von Zn im Vergleich zu Cu und Ni abhängen, wodurch sie sich auf Umwelteinflüsse zurückführen lassen kann.

Die Chemisorption der freien Metallionen an der Waferoberfläche steht im Wettbewerb mit deren in der Lösung stattfindenden Amminkomplexierung, was die Chemisorptionsgleichgewichte negativ beeinflusst (Gleichung 2-3 und Gleichung 2-6), weil somit die Konzentration der im Gleichgewicht vorliegenden freien Metallionen reduziert wird. Das zeigt sich unter anderem an der im Vergleich zu Al oder Fe um eine Größenordnung niedrigeren Oberflächenkonzentration der amminokomplexbildenden Metallionen.

Die Chemisorbierbarkeit von Metallionen kann mit Hilfe der folgenden Gleichgewichtsformulierung (Gleichung 4-1) beschrieben werden. Hierbei ist K_{C1} die Gleichgewichtskonstante für die Chemisorption eines Metallions an einer auf der Oberfläche vorliegenden Silanolgruppe. Der Ausdruck $\{\text{Si-O-H}\}$ bzw. $\{\text{Si-O-M}^{n-1}\}$ beschreibt die jeweiligen Oberflächenkonzentrationen. Im Falle der (100)-Siliciumoberfläche beträgt die Oberflächenkonzentration etwa $136000 \cdot 10^{11}$ Silanolgruppen/cm².

$$K_{C1} = \frac{\{\text{Si-O-M}^{n-1}\} \cdot [\text{H}^+]}{\{\text{Si-O-H}\} \cdot [\text{M}^{n+}]} \quad \text{Gleichung 4-1}$$

$$\log K_{C1} = -0,09 + 0,62 \cdot \log K_{H1} \quad \text{Gleichung 4-2}$$

Ist die Gleichgewichtskonstante K_{C1} eines Metallions unbekannt, dann kann diese mit Hilfe der Gleichung 4-2 abgeschätzt werden, indem die erste Gleichgewichtskonstante für dessen Hydrolyse mit dessen Gleichgewichtskonstante der ersten Chemisorptionsstufe (an Siliciumdioxid) in Beziehung gesetzt wird. Die Chemisorbierbarkeit eines Metallions nimmt gemäß Gleichung 4-2 mit dessen Hydrolyse zu (Gleichgewichtskonstante K_{H1} für die erste Hydrolysestufe), d. h. je saurer das betrachtete Metallion ist oder je stärker es der Hydrolyse in Wasser unterliegt, desto stärker chemisorbiert es an der Siliciumoberfläche ^[171]. In der Tabelle 4-1 sind die

Gleichgewichtskonstanten gemäß der Gleichung 4-2 abgeschätzt. Anhand der tabellierten Werte für die Gleichgewichtskonstante K_{C1} wird deutlich, dass Fe und Al stärker an Siliciumdioxid chemisorbiert werden als die verbleibenden Metallionen. Zn wiederum wird stärker chemisorbiert als Cu und Ni. Eine Abschätzung, welche qualitativ in Einklang mit den experimentellen Beobachtung steht. Dies gilt insbesondere auch dann, wenn wie bei Zn, was aus der Berechnung der Speziesverteilungen hervorgeht, im Gleichgewicht der Spezies bei pH 9,5 eine im Vergleich zu Ni um eine Größenordnung niedrigere Konzentration des freien Metallions vorliegt. Diese vereinfachte Betrachtung der Chemisorptions-gleichgewichte kann somit die stärkere Kontamination der Siliciumoberfläche durch Zn gegenüber der durch Ni, die im Widerspruch zu

Spezies	log K_{H1}	log K_{C1}
[AlOH] ²⁺	-5,69	-3,62
[FeOH] ²⁺	-3,05	-1,98
[ZnOH] ⁺	-7,50	-4,74
[CuOH] ⁺	-7,97	-5,03
[NiOH] ⁺	-9,50	-5,98

Tabelle 4-1: Nach der Gleichung 4-2 abgeschätzte Gleichgewichtskonstanten für die Chemisorption von Metallionen an Siliciumdioxid.

der oben beschriebenen Situation der Speziesverteilungen der Amminkomplexe steht, qualitativ gut erklären.

Auch zwischen den positiv geladenen Amminkomplexen von Zn, Cu und Ni und der im alkalischen Milieu negativ geladenen Siliciumoberfläche (negatives ζ -Potential) besteht eine elektrostatische Anziehung, sodass die Amminkomplexe ebenso wie die freien Metallionen an der Waferoberfläche adsorbiert werden könnten. Die

Übergangsmetallkomplexe der dritten Periode zeichnen sich im Allgemeinen durch kinetische Labilität aus, d. h. sie unterliegen einem schnellen Ligandenaustausch, wodurch sie substitutionslabil sein können [171], [172]. Durch Annäherung der Amminkomplexe an die negativ geladene Siliciumoberfläche könnten sich in deren unmittelbaren Nähe befindende deprotonierte Silanolgruppen in die Koordinationssphäre der Metallionen eintreten und somit Amminliganden infolge der Ligandenaustauschreaktionen aus der Koordinationssphäre verdrängen. Die thermodynamisch Stabilität der Assozierung der deprotonierten Silanolgruppen an die Metallionen kann mit Hilfe der in der Tabelle 4-1 gegebenen Werte abgeschätzt werden.

Weiterhin kann man die Kontamination der Siliciumoberfläche mit Hilfe der Löslichkeitsprodukte der betreffenden Metalle erklären. So können Metallionen, welche sehr schwer lösliche Hydroxidniederschläge zu bilden vermögen, die Oberfläche infolge der Abscheidung von Hydroxidniederschlägen kontaminieren. Da die Hydroxide von Al und Fe von den hier betrachteten Metallen die niedrigsten Löslichkeitsprodukte besitzen, sollte von beiden auch der größte Anteil in Form unlöslicher Hydroxide vorliegen. Die Abbildung 4-1 in der berechneten Speziesverteilungen zeigen jedoch, dass im Fall von Al die

Diskussion

Bildung eines Hydroxidniederschlags ab einem pH-Wert von 9 keine signifikante Rolle mehr spielen sollte. Demgegenüber ist Fe über einen weiten pH-Bereich schwerlöslich, was die die starke Kontamination der Siliciumoberfläche erklären kann. In der Tat liegt Fe gemäß der berechneten Speziesverteilung zu 99,30 % in Form des ungelösten Hydroxids vor. Die Hydroxide können kolloidal (gelöst) vorliegen und sind in der Regel positiv geladen. Damit können sie entweder von der negativ geladenen Waferoberfläche angezogen oder durch die erhöhte Temperatur der Lösung zum Ausflocken gebracht werden. In der Literatur wird jedoch berichtet, dass die Löslichkeitsbetrachtung der Hydroxide für das beobachtete Kontaminationsverhalten eher untergeordneten Charakter besitzt und diese im Falle von Fe eher ausgeschlossen wird ^[158].

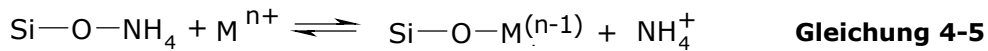
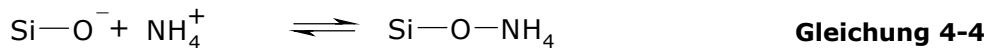
Andererseits beschreibt das Löslichkeitsprodukt die Löslichkeit eines schwerlöslichen Salzes insofern unvollständig, als dass die Konzentration des gelösten, undissoziierten Salzes durchaus gleich der Konzentration der gelösten Ionen sein kann. Dieser Fall ist in den Speziesverteilungen berücksichtigt worden. Die blauen Graphen in der Abbildung 4-1 zeigen im Fall von Al und Fe die Konzentrationen der undissoziierten, jedoch gelösten Hydroxide. Die Stabilitäten dieser Verbindungen, ausgedrückt in Form der logarithmische Bruttostabilitätskonstanten der Bildung der Hydroxokomplexe, können beträchtlich sein: $\beta_3 [\text{Al}(\text{OH})_3] = 24,8$ und $\beta_3 [\text{Fe}(\text{OH})_3] = 28,2$.

Im Fall von Al fällt der prozentualer Anteil in der Lösung bei pH 9,5 mit 0,50 % gering aus, ebenso beträgt er bei Fe lediglich 0,50 %. Bei den verbleibenden Metallen spielen diese Spezies einerseits aufgrund der geringeren Bruttostabilitätskonstanten sowie andererseits wegen ihrer ausgeprägten Neigung zur Bildung von Amminkomplexen keine nennenswerte Rolle (bei Zn 0,01 %). Diese gelösten Hydroxide von Al und Fe können sich auf der Waferoberfläche abscheiden ^[158]. Die Adsorption neutraler Spezies sollte unter den in der SC1 gegebenen Bedingungen möglich sein.

Während dessen sollte die Adsorption des sehr stabilen und bei dem pH-Wert von 9,5 fast ausschließlich auftretenden Tetrahydroxometallat(III)-Komplexes von Al (99,50 %, Abbildung 4-1) an der Waferoberfläche, infolge deren in der SC1-Lösung vorherrschenden negativen ζ -Potentials und der daraus resultierenden gegenseitigen elektrischen Abstoßung, erschwert sein. Fe liegt in dieser Form und unter diesen Bedingungen zu 0,56 % vor. Es wird jedoch berichtet, dass auf Basis quantenchemischer Berechnungen sowohl die Chemisorption von $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ wie auch von $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^-$ und von gelöstem $\text{Fe}(\text{OH})_3$ an der Siliciumoberfläche zu erwarten sind ^[173].

Der Adsorption der Metallionen an der Waferoberfläche ist die Adsorption von NH_4^+ entgegengerichtet. Die Metalle müssen NH_4^+ aus den Adsorptionsgleichgewichten bzw. von der Waferoberfläche verdrängen (Gleichung 4-3 bis Gleichung 4-5). Das an der Waferoberfläche weniger stark

adsorbierte NH_4^+ kann durch seine gegenüber den Metallen sehr viel höhere Konzentration deren Adsorption jedoch reduzieren ^[25].



Die in der Abbildung 4-1 für eine 1/4/20 SC1-artige Lösung berechneten und dargestellten Speziesgleichgewichte können sich erheblich von der realen Situation unterscheiden, wenn in der der Siliciumoberfläche direkt anhaftenden Flüssigkeitsgrenzschicht („boundary layer“) ein von der Gesamtlösung abweichender pH-Wert vorherrscht. Weiterhin wird die Aussagekraft beschränkt durch die Güte der verwendeten thermodynamischen Konstanten. Sie sind u. a. von der in der Lösung vorherrschenden Ionenstärke abhängig. Die Ionenstärke in der SC1-Lösung ist jedoch als sehr gering einzustufen. Eine Folge einer geringeren Ionenstärke ist die verminderte elektrolytische Dissoziation, die sich in einer höheren Stabilität der gelösten bzw. ungelösten Hydroxide manifestieren sollte. Der Effekt der Ionenstärke könnte auch die Dissoziationsgleichgewichte in der „boundary layer“ betreffen. Die geringe Oberflächenkontamination durch Cr ist dessen Oxidation zu Chromat in SC1 zuzuordnen ^[57].

Untermuert wird eben Genanntes durch den Vergleich der Referenzwerte mit und ohne Kontamination der SC1 durch den Multielementstandard. Im Prinzip entsprechen die Oberflächenkonzentrationen der Elemente Zn, Cu, Ni und Cr einander (Tabelle 3-6 und Tabelle 3-11). Demgegenüber differierten die Oberflächenkonzentrationen von Al und Fe bezüglich der jeweiligen Hintergrundkontamination um den Faktor zwei bis drei. Das Kontaminationsniveau von Al ($58,2 \cdot 10^{11}$ Atome/cm²) nach Kontamination mit 1 ppbw Multielementstandard betrug das Dreifache dessen von Fe ($19,4 \cdot 10^{11}$ Atome/cm², Tabelle 3-10).

Wendet man sich den Referenzwerten mit jeweils 100 ppmw der zu untersuchenden Komplexbildner zu, dann zeigte sich hier ebenfalls, dass die Oberflächenkonzentrationen der Elemente Cu, Ni und Cr von der Anwendung der Komplexbildner im Wesentlichen unbeeinflusst blieben. Demgegenüber wurden die Kontaminationsniveaus von Al und Fe in fast allen Fällen positiv beeinflusst. Aus diesen Referenzwerten war ebenfalls ersichtlich, dass die intrinsische Metallkontamination der Komplexbildner in der Regel keinen Beitrag zu den Kontaminationsniveaus während der zehninütigen Immersionsdauer der Siliciumsubstrate in der 1/4/20 SC1-Lösung, im Vergleich zu den jeweiligen SC1-Hintergrundkontaminationen, lieferte. Einzeleffekte sind bereits in den Abschnitten 3.3.3.2 und 3.3.4.2 diskutiert worden.

4.2.2 Reinigungen mit dem Zusatz von Komplexbildnern

Für beide Versuchsserien kann kurz resümierend festgehalten werden, dass die Oberflächenkonzentrationen der Metalle Cu, Ni und Cr in den meisten Fällen infolge der Anwendung der Komplexbildner nicht signifikant reduziert wurden. Im Mittel war kein Effekt nachzuweisen (Tabelle 3-8 und Tabelle 3-13). Obschon Cu, wie in der Abbildung 4-2 dargestellt, unter den in der Lösung vorherrschenden Bedingungen (pH 9,5) zu 78 % von *DEHP* komplexiert sein sollte. Die verbleibenden 22 % entfallen auf den Tetramminkupfer(II)-Komplex. Die für Ni in der Abbildung 4-2 berechnete Situation kann die experimentellen Ergebnisse besser erklären: Ni bildet unter den vorherrschenden Bedingungen keine stabilen Komplexe mit *DEHP*. Es liegt bei pH 9,5 zu 91 % in Form des Tetramminkomplexes vor. Die Ammoniakmoleküle können effektiver um das Zentralion Ni wettbewerben als *DEHP*, wodurch offensichtlich wird, dass *DEHP* deshalb die Oberflächenkontamination durch Ni nicht signifikant zu beeinflussen vermag. Cr spielte bei der Versuchsserie „Al“ im Vergleich zu den beiden zuerst genannten Metallen eine untergeordnete Rolle. Zwischen den durchschnittlichen Kontaminationsniveaus von Cr ($0,006 \cdot 10^{11}$ Atome/cm²) und denen von Cu ($0,30 \cdot 10^{11}$ Atome/cm²) und Ni ($1,53 \cdot 10^{11}$ Atome/cm²) lagen vor und nach dem Einsatz der Komplexbildner zwei bis drei Größenordnungen (Tabelle 3-13).

Bei von dem Kooperationspartner IMEC durchgeführten komplementären Experimenten wurden die gleichen Trends erkannt. Da die Experimente dort in einer Reinraumumgebung durchgeführt wurden, waren diese nicht so anfällig gegenüber Kontaminationen aus der Umwelt. In den Versuchen konnten nach der Anwendung der untersuchten Komplexbildner durchschnittliche Oberflächenkonzentrationen von Fe, welche sich im Rahmen von $0,1 \cdot 10^{10}$ bis $1 \cdot 10^{10}$ Atomen/cm² befanden, detektiert werden.

Der Komplexbildner *Tiron* wurde als Natriumsalz verwendet. Prinzipiell ist das Einbringen weiterer Fremdstoffe in die Reinigungslösungen in keinem Fall wünschenswert. Insbesondere Alkalimetallionen stehen im Verdacht als mobile Ladungsträger auf der Siliciumoberfläche vorzuliegen^[39]. Untersuchungen bei IMEC zeigten jedoch, dass die Verwendung von *Tiron* in SC1 nicht zu einer erhöhten Oberflächenkonzentration von Na auf dem Wafer führte^[174].

4.2.2.1 Reinigung mit Komplexbildnern in Gegenwart von Eisen

Von den untersuchten Komplexbildnern waren fast alle geeignet, der SC1-Lösung absichtlich zugesetzte Eisenkontaminationen in Lösung zu halten. Im Mittel konnte die Oberflächenkonzentration von Fe gegenüber den Referenzwerten um 65 % reduziert werden. Die Abbildung 4-2 zeigt die Speziesverteilung der Kontaminanten in SC1 in Abhängigkeit des pH-Wertes und in Abhängigkeit des Komplexbildners *DEHP*, welcher stellvertretend für alle Pyridinonkomplexbildner stehen soll. Für die anderen untersuchten

Pyridinone (wie beispielsweise *1-EMHP* und *PEHP*) sind nur unvollständige Datensätze der jeweiligen Komplexbildungskonstanten mit den in der Abbildung 4-2 betrachteten Metallen verfügbar. So ist Fe demgemäß Fe ab pH 6 vollständig in einem Komplex mit einem Liganden zu Metallionen-Verhältnis von 3:1 gebunden.

Unter Berücksichtigung der jeweils eingesetzten (Stoffmengen) Konzentrationen und unter Einbeziehung des in Abschnitt 3.3.3.3 definierten „Effizienzquotienten“ konnten die Verbindungen, welche eine gegenüber Kontaminationen durch Fe besonders gute Schutzwirkung zeigten, ermittelt werden. Sie sind mit abnehmender Wirksamkeit in der unteren Reihenfolge angeordnet.

Desferal® > Pyrinan > Tiron > DEHP*HCl

Die im Folgenden drei zusammengefassten Punkte können sich aus der oberen Anordnung entnehmen lassen:

1. „Chelatbildner“ (*Desferal*® und *Pyrinan*) sind anscheinend besser geeignet als „Komplexbildner“ (*Tiron* oder *DEHP*).
2. Die o. g. Reihenfolge entspricht der der individuellen Komplexstabilitätskonstanten – mit Ausnahme von *Desferal*®, welches bezüglich dieser Gliederung nach *DEHP* folgen sollte.
3. Hydroxamate (*Desferal*®) und Catechole (*Tiron*) werden in der Literatur als effektive Komplexbildner für Fe beschrieben (Abschnitt 2.3.4), was sich in dieser Reihenfolge widerspiegelt – allerdings besitzt *Pyrinan* keines der beiden Koordinationsmotive (Abbildung 2-8).

Bemerkenswert war der ausgezeichnete Schutz, welchen der Chelatbildner *Pyrinan* bot. Setzt man diesen in Beziehung zu der Tatsache, dass *Pyrinan* sowohl in H₂O₂ als auch in SC1 schnell angegriffen und die ursprüngliche Struktur durch die postulierte Bildung von Aminoxiden verändert bzw. nach kurzer Expositionsdauer zerstört wird, wurde hier die Frage und das Interesse an den potentiellen Zersetzungsprodukten und deren Wirkung augenfällig^[132]. Alle untersuchten Pyridinonkomplexbildner zeigten eine vergleichbare „Effizienz“. Das kann auf deren vergleichbar große Komplexstabilitätskonstanten mit Fe zurückgeführt werden. Die Modulation der jeweiligen Schutzwirkung könnte ursächlich mit den unterschiedlichen individuellen intrinsischen Metallgehalten einhergehen, auch wenn, wie bereits dargelegt, dieser Einfluss bei den zugehörigen Referenzversuchen nicht offensichtlich war (Abbildung 3-6).

Diskussion

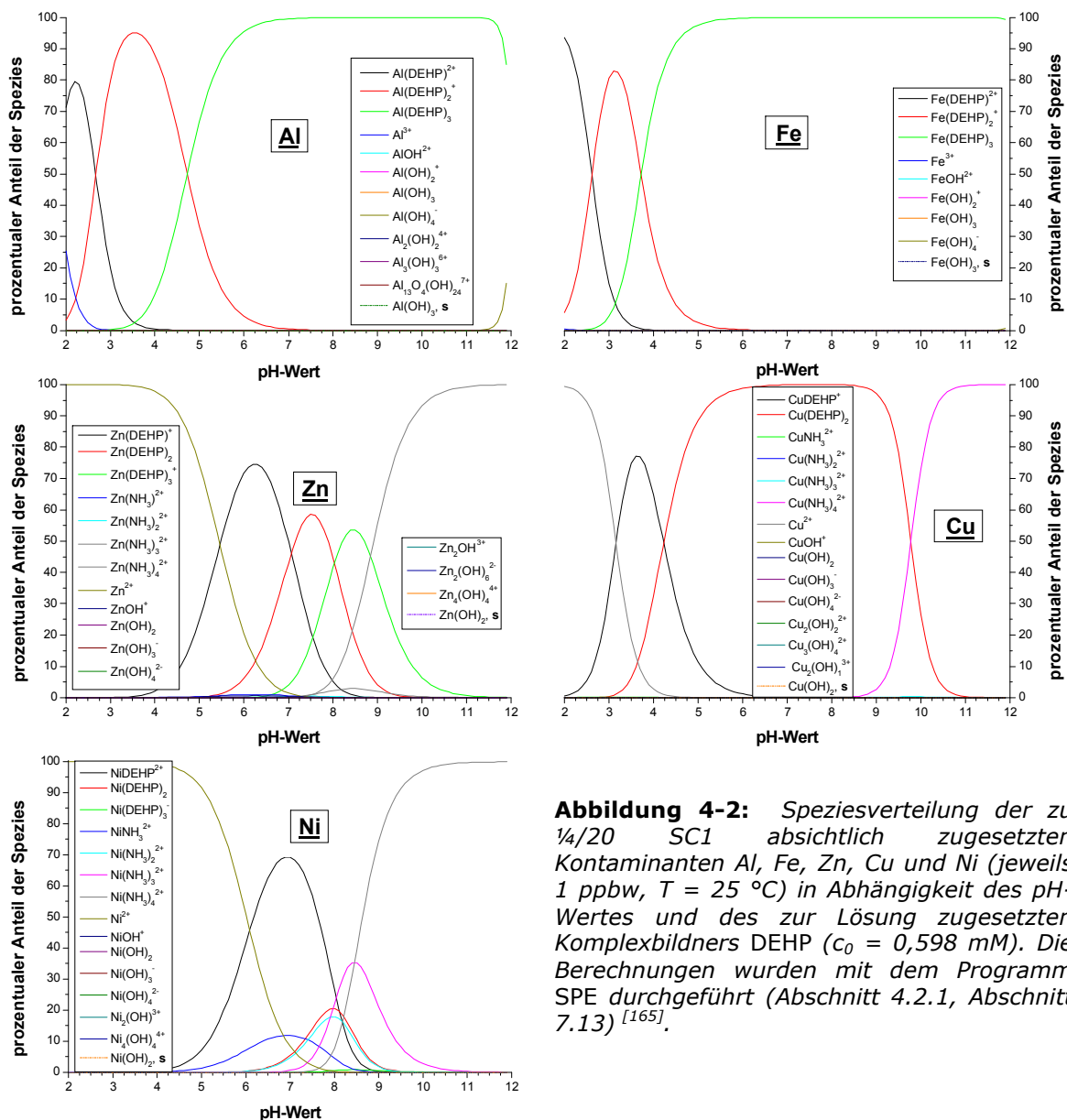


Abbildung 4-2: Speziesverteilung der zu 1/4/20 SC1 absichtlich zugesetzten Kontaminanten Al, Fe, Zn, Cu und Ni (jeweils 1 ppbw, $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$) in Abhängigkeit des pH-Wertes und des zur Lösung zugesetzten Komplexbildners DEHP ($c_0 = 0,598\text{ mM}$). Die Berechnungen wurden mit dem Programm SPE durchgeführt (Abschnitt 4.2.1, Abschnitt 7.13) ^[165].

Gemessen an der Wirkung der übrigen Verbindungen fiel die geringe Schutzwirkung von *8hgsa* auf. Dessen Nichteignung deutete sich bereits bei den Referenzwerten an (Abbildung 3-6). Die Schutzwirkung blieb hinter der durchschnittlichen der übrigen untersuchten Komplexbildner zurück. Diese Beobachtung wird einer schnellen oxidativen Zersetzung von *8hgsa* bzw. Inaktivierung der Koordinationsstellen (eventuell Bildung eines Aminoxidhydrates am Stickstoffatom des Chinolinringes) in SC1 zugeordnet. Die Oberflächenkonzentrationen von Zn wurden von den Komplexbildnern im Mittel nur geringfügig reduziert. Zn sollte in dem interessierenden Bereich des pH-Wertes, zwischen 9 und 10, ebenfalls vollständig komplexiert vorliegen. So liegt Zn bei dem pH-Wert 9,5 zu 17,65 % in Form des $[\text{Zn}(\text{DEHP})_3]^-$ -Komplexes und zu 80,82 % als Tetramminkomplex vor. Das verdeutlicht einerseits die geringere Wirksamkeit der Pyridinonkomplexbildner gegenüber Zn wie andererseits demzufolge noch die Möglichkeit bestehen sollte, dass die

positiv geladenen Amminokomplexe von der negativ geladenen Siliciumoberfläche elektrostatisch angezogen werden können. Die Komplexbildung in negativ geladenen Komplexen könnte eventuell die Kontamination der Oberfläche durch Zn noch stärker reduzieren. Demgegenüber sind insbesondere die Verbindungen *Desferal*[®] und *Pyrinan* als sehr wirksam in Erscheinung getreten. Stellte man eine wie der für Fe definierten „Effizienzreihenfolge“ für Zn auf, so ergab sich die untenstehende und die mit der für Fe fast übereinstimmende Ordnung. Anstelle von *DEHP* nahm nun *1-EMHP* dessen Position ein.

Desferal[®] > Pyrinan > Tiron > 1-EMHP

Diese Ordnung reflektiert die hohen Komplexstabilitätskonstanten von Tiron und *1-EMHP* für Zn. Die von *Tiron* ist um den Faktor 10^5 höher als die von *1-EMHP* abgeschätzte (*DEHP* als Bezugssubstanz verwendet). *Desferal*[®] fügt sich jedoch nicht in diese Ordnung ein. Dessen Komplexbildungskonstante für Zn ist niedriger als die von *DEHP* und damit wahrscheinlich auch als die von *1-EMHP*. Von *Pyrinan* liegen diesbezüglich keine Daten vor.

Bei der Untersuchung der Stabilität der Komplexbildner und der von dem Badalter der SC1-Lösung abhängigen Deposition der in der Lösung vorliegenden metallischen Kontaminanten auf der Siliciumoberfläche wurde die, nach abnehmender Stabilität der untersuchten Komplexbildner geordnete Reihe, festgestellt:

Pyrinan > DEHP*HCl > Tiron

Das Ergebnis war bezüglich *Pyrinan* überraschend. Von den zeitabhängigen Kontaminationsversuchen unabhängige und bei IMEC durchgeführte Experimente, welche die Geschwindigkeit, mit der H_2O_2 in SC1 in Gegenwart von *Pyrinan* als Stabilisator zersetzt wird, kamen zu dem Ergebnis, dass *Pyrinan* die SC1-Lösung in der Größenordnung mehrerer Hundert bis nahezu Tausend Minuten zu stabilisieren vermochte^{[175], [176]}. Diese Erkenntnis lenkte, unter Einbeziehung der bereits oben dargelegten Ergebnisse, damit den Fokus auf interessante Zersetzungsprodukte.

Die Zersetzung der o. g. Komplexbildner setzte nach einem Badalter von 30 bis 60 Minuten, im Falle von *Tiron*, bzw. oberhalb von 60 Minuten im Falle von *DEHP*HCl* ein. Bei *Pyrinan* wurde während des Beobachtungsintervalls keine Zersetzung erkannt. Die Zersetzung oder Inaktivierung der Komplexbildner ist von einem teilweise extremen Anstieg der Kontaminationsniveaus aller betrachteten Metalle, insbesondere aber denen von Fe, begleitet (Abbildung 3-11). Bei Zn wurden die gleichen Effekte gefunden, die sich in einer Erhöhung der Kontaminationsniveaus von mehreren Hundert bis hin zu über Tausend Prozent manifestierten. Dabei können Zunahmen um 200 % bis 300 % als

Diskussion

realistisch eingeschätzt werden, wohingegen eine Verzehnfachung gegenüber der Referenzbelegung durch zusätzliche äußere Kontaminationsquellen hervorgerufen worden sein könnte.

Der Anstieg der Oberflächenkonzentrationen ist das Resultat der Freisetzung der intrinsischen Metallgehalte infolge der Zerstörung der Komplexbildner. Da alle untersuchten Substanzen die stabilsten Komplexe mit Fe respektive Al bilden, ist die Freisetzung der übrigen Metalle aus ihren Komplexen besonders sensibel gegenüber in der Lösung stattfindenden Konzentrationsänderungen (Abbildung 4-2 und Abbildung 4-7). Somit sollte sich die Zersetzung generell in dem Trend äußern, dass die Kontaminationsniveaus von Cu, Ni und Zn anzusteigen beginnen, bevor sich das von Fe erhöht. Dieser Effekt ist im Prinzip beobachtet worden, wird aber durch die in der Lösung stattfindende Ammin-Komplexbildung der genannten Metalle abgepuffert. Zersetzungsprodukte mit komplexierendem Potential können in diesen Prozess ebenfalls eingreifen. Von der Idee der her sollten sie eine geringere Komplexstabilitätskonstante für die betrachteten Metalle als die Muttersubstanz, aus welcher sie hervorgegangen sind, besitzen ^[177]. Demgegenüber konnte aber bei *Pyridin* beobachtet werden, dass dessen erste Stufe der Zersetzung nicht gleichbedeutend mit dem Abbau des Moleküls zu kleineren Zersetzungsprodukten war. Vielmehr blieb das strukturelle Grundgerüst erhalten ^[132]. Somit stellt sich insbesondere bei *Pyridin* und dessen Zersetzungsprodukten die Frage nach deren Komplexbildungskonstanten mit den Kontaminanten.

Infolge der Freisetzung der intrinsischen Kontaminanten aus dem Komplexbildner kommt es zu einer Konzentrationserhöhung der freien Metallspezies in der Lösung. Wählt man beispielhaft die Pyridinonkomplexbildner mit den für sie typischen durchschnittlichen Kontaminationsniveaus (Tabelle 3-2), so erreicht man in Fall von Fe eine Verdopplung des Metallgehaltes. Statt der zu Beginn absichtlich zugesetzten 1 ppbw steigt der Gehalt auf 2 ppbw durch das Einbringen des Komplexbildners an. Bei Zn wird der Gehalt durchschnittlich auf das 1,6-fache angehoben. Die, bei der vermutlich vollkommenen Zerstörung der Komplexbildner, beobachteten Oberflächenkonzentrationen, welche für Fe zwischen $3 \cdot 10^{12}$ Atome/cm² bis annähernd $1 \cdot 10^{13}$ Atome/cm² betragen, stimmen sehr gut mit solchen, in der Literatur publizierten, überein ^{[158], [178]}. Die zusätzlichen Beiträge des Komplexbildners zu den beiden verbleibenden Metallen Cu und Ni sind erwartungsgemäß weniger stark ausgeprägt.

Metalle	Al	Fe	Zn	Cu	Ni
[ppbw]	1,5	1,2	0,6	0,08	0,02

Tabelle 4-2: Durchschnittlicher zusätzlicher Beitrag des intrinsischen Metallgehaltes der Pyridinonkomplexbildner zum Gesamtmetallgehalt des Reinigungsbades.

Als problematisch, die hohen Kontaminationsniveaus bei den Zeitabhängigkeitsversuchen begünstigend, könnte sich die, in der technischen Praxis so nicht realisierte, lange Aussetzung der Siliciumoberfläche gegenüber der aggressiven SC1-Lösung erwiesen haben. Lange Exposition führt zu einer zunehmenden Aufrauung und Facettierung infolge anisotroper Ätzung des Siliciums. Eine rauere Oberfläche ist verstärkt zu Adsorption befähigt, wodurch sich tendenziell mehr Kontaminanten auf der Oberfläche abscheiden können. Neben der Aufrauung der Oberfläche könnte einfach der Faktor Zeit, sprich die lange Expositionsdauer in der kontaminierten Lösung, zu einer höheren Oberflächenbelegung geführt haben. Adsorptionsgleichgewichte könnten sich während der langen Exposition besser einstellen als in einer kurzen. Es diffundieren mehr Kontaminanten an die Oberfläche oder an ihr vorbei, sodass noch verbliebene freie Adsorptionsplätze effektiver mit den Metallen besetzt werden können ^[179]. Eine systematisch zu hohe Oberflächenkonzentration gegenüber der bei zehnmütiger Immersionsdauer beobachtenden könnte somit die Folge gewesen sein.

Darüber hinaus ist ein katalytischer Effekt der Siliciumoberfläche bei der Zerstörung der Komplexbildner infolge der langen Expositionsdauer nicht auszuschließen.

Als Folge des zusätzlichen Metalleintrages, insbesondere dem von Fe, könnte die Stabilität eines Komplexbildners nicht nur als Funktion seiner Oxidationsbeständigkeit, letztlich seiner Struktur, sonstigen Reaktionsparametern wie beispielsweise der Temperatur und der Konzentration von H_2O_2 , sondern auch seines Metallgehaltes aufgefasst werden. Fe katalysiert die Zersetzung von H_2O_2 (*Haber-Weiss-Mechanismus*), wobei reaktive Sauerstoffspezies generiert werden. Alternativ kann die katalytische Zersetzung über die *Fenton-Reaktion* erfolgen. Hierzu sind, abgesehen von Fe, auch andere Übergangsmetalle wie beispielsweise Mn befähigt. Besondere Beachtung verdienen in diesem Zusammenhang die Platinmetalle. Palladium konnte als Kontaminant in manchen Komplexbildnern entdeckt werden. Der Eintrag rührt von der Verwendung des auf Aktivkohle suspendierten Palladiums als Katalysator bei der Hydrogenolyse der Komplexbildner her. Bei der Synthese der Komplexbildner können mikroskopische Partikel in das Präparat gelangen. In die Reinigungslösung eingebracht, kann das Palladium als die Zersetzung von H_2O_2 katalysieren ^[180]. Die dabei entstehenden reaktiven Sauerstoffspezies können Komplexbildner in ihrer unmittelbaren Umgebung angreifen und zerstören. Je höher der Eintrag der Metalle, desto größer könnte infolge der katalysierten Thermolyse von H_2O_2 die Wahrscheinlichkeit sein, dass die Komplexbildner angegriffen werden können. Mit Pyrinan bei IMEC durchgeführte Untersuchungen zeigten im Gegensatz zu dem eben postulierten jedoch, dass die Stabilität der SC1 in Abhängigkeit eines steigenden Gehaltes metallischer Kontaminanten nicht beeinflusst wurde ^[176]. Die Stabilität wurde anhand einer der *delay time*

(Abschnitt 3.7.6.1) vergleichbaren Größe beurteilt, die Konzentration von *Pyriman* wurde also nicht direkt verfolgt.

4.2.2.2 Reinigung mit Komplexbildnern in Gegenwart von Aluminium

Alle untersuchten Komplexbildner, ausgenommen *Pyriman*, erzielten eine im Durchschnitt um 60 % reduzierte Oberflächenkonzentrationen von Al im Vergleich zur durchschnittlichen Referenzbelegung ($58,20 \cdot 10^{11}$ Atome/cm²). Damit war die durchschnittlich Oberflächenkonzentration ($24,63 \cdot 10^{11}$ Atome/cm²) gleich der durchschnittlichen experimentellen SC1-Hintergrundkontamination ($25,57 \cdot 10^{11}$ Atome/cm², Tabelle 3-11). Die Verdreifachung der eingesetzten (Massen)Konzentration der Komplexbildner führte zu einem teilweise deutlich gestiegenen Schutz der Oberfläche. Die durchschnittliche Oberflächenkonzentration von Al ($10,93 \cdot 10^{11}$ Atome/cm²) betrug danach lediglich 20 % der durchschnittlichen Referenzbelegung. Damit war sie um den Faktor 2,5 niedriger als die durchschnittliche SC1-Hintergrundkontamination. Eine vergleichbar stark ausgeprägte Tendenz konnte jedoch bei Fe nicht beobachtet werden. Zur effektiven Komplexierung von Al benötigt man daraus rückschließend deutlich höhere Konzentrationen der Komplexbildner als im Fall von Fe, um damit eine ausreichende Schutzfunktion gegenüber der Kontamination durch Al zu gewährleisten.

Die geringfügige Wirkung von *Pyriman* gegenüber Al kann auf die äußerst geringen Affinität von Al zu Koordinationsstellen mit Stickstoffdonoren zurückgeführt werden (Tabelle 2-2). *Pyriman* bildet Chelatkomplexe, die bei oktaedrischer Koordinierung sowohl über drei fünf- als auch drei sechsgliedrige Chelatringer verfügen. Diese beiden Aspekte zusammengenommen, also die mögliche Koordination durch Stickstoffdonoren wie auch die Bildung einer teilweise wenig bevorzugten Koordinationsgeometrie, führen zu einer geringen Selektivität des Komplexbildners *Pyriman* gegenüber Al. Das drückt sich bei Al in einer Erhöhung des Kontaminationsniveaus bei gleichzeitiger Erhöhung der Konzentration von *Pyriman* aus. Hier agiert *Pyriman* als Kontaminationsquelle (Abbildung 3-19) und führte zu Oberflächenbelegungen, welche um 14 % bzw. 56 % höher als der Referenzwert waren (Abbildung 3-19).

Tiron zeigte bei dieser Versuchserie erneut, wie auch bereits im Abschnitt 3.3.3.3.1 dargelegt, dass es sowohl als Komplexbildner für Fe als auch für Al geeignet war. Gefolgt wurde dessen Reinigungswirkung von dem als *PEHP* bezeichneten Pyridinonkomplexbildner.

Die Reinigungsversuche zeigen deutlich, dass Eisenkontaminationen in der SC1-Lösung mit einer Vielzahl von Komplexbildnern recht gut kontrolliert und deren Deposition auf der Waferoberfläche unterbunden werden können. Deutliche Unterschiede ergeben sich, wenn das Element Al in die Betrachtung einbezogen wird. Hier kann insbesondere der Kontamination durch Al nur mit hohen Komplexbildnerkonzentrationen begegnet werden, wobei die Koordinationschemie von Al besondere Anforderungen an einen geeigneten

Komplexbildner stellt. Glücklicherweise zeichnen sich sowohl Al als auch Fe durch eine in den Grundzügen gleiche Koordinationschemie aus, sodass Komplexbildner, die für das eine Element geeignet, dies mit Einschränkungen auch für das andere sind. In der Praxis wird man jedoch auf Mischungen selektiver Komplexbildner angewiesen sein ^{[15], [16]}. Werden weiterhin die Elemente Zn, Cu und Ni, die per se ein geringeres Kontaminationspotential besitzen, betrachtet, dann müssen, um Kontaminationen durch die genannten Elemente zu unterbinden, Komplexbildnerkombinationen eingesetzt werden.

In weiterführenden Untersuchungen des Kooperationspartners IMEC wurde die Behandlung bereits aus SC1 vorkontaminierter Siliciumoberflächen mit komplexbildnerhaltigen SC1-Lösungen, welches von gleich großem Interesse sein muss, untersucht. Hier konnten die Kontaminationsniveaus durch die Anwendung der Komplexbildner ebenfalls reduziert werden. Die Reinigungswirkung ist jedoch deutlich weniger ausgeprägt. Das ist insbesondere auf die hohe Affinität von Al und Fe zur SiO₂-Deckschicht auf den Wafern und der Bildung sehr stabiler, schwer remobilisierbarer Oxide darin zurückzuführen. Die Wirkung der Komplexbildner besteht hierin in der Komplexierung der Metalle, die bei der Ätzung der Siliciumoberfläche in Lösung überführt werden. Es wird also die Redeposition der Kontaminanten vermieden.

Im Prinzip konnte gezeigt werden, dass der Einsatz von Komplexbildnern in der SC1-Reinigung eine sinnvolle Alternative, mit allen damit verbundenen Vorteilen, zur mehrstufigen RCA-Reinigungssequenz darstellt. Deren Einsatz kann die Kontaminationsniveaus der Übergangsmetalle auf die reduzieren, die von der *International Technology Roadmap of Semiconductors (ITRS)* für FEOL-Reinigungsprozesse zukünftiger Bauelementegenerationen gefordert werden.

4.3 Langzeitstabilisierung von Wasserstoffperoxid

Die im Abschnitt 3.4 des Kapitels „Experimenteller Teil“ vorgestellten Lagerungsversuche der Komplexbildner in H₂O₂ hatten zum Ziel, zu evaluieren, ob die gewählten Substanzen unter den vorgegebenen Bedingungen als Stabilisatoren für H₂O₂ geeignet sind. Die Versuchsergebnisse zeigen jedoch, dass die untersuchten Komplexbildner für diesen Zweck nicht geeignet sind. Insbesondere bei erhöhten Temperaturen können sie H₂O₂ nicht über den minimal geforderten Zeitraum von sechs Monaten stabilisieren.

Die Konsequenz hieraus ist, dass sich kein SC1+ (oder APM+[®])-H₂O₂ herstellen lässt, welches bereits einen der betrachteten Komplexbildner in ausreichend hoher Konzentration enthält. Dieser sollte bei der späteren Verwendung des H₂O₂ in den alkalischen Halbleiterreinigungsbädern eine

effektive Komplexierung der darin enthaltenen oder der in die Lösung eingebrachten Metalle gewährleisten.

Alternativ zu den hier untersuchten Bedingungen könnte allerdings eine Stabilisierung von gekühltem H₂O₂ erfolgversprechender sein. Durch die Kühlung würde eventuell die Reaktionsgeschwindigkeit der Oxidation der Komplexbildner soweit reduziert werden, dass eine Stabilisierung von H₂O₂ über den bisher beobachteten Zeitraum und möglicherweise über eine Periode von sechs Monaten und darüber hinaus möglich wäre. Diesem Ansatz steht jedoch wahrscheinlich der sich daraus ergebende logistische und technische Mehraufwand entgegen.

Allen Versuchsreihen war gemein, dass die Referenzprobe, die höchste Stabilität besaß. Demgegenüber zeigten die stabilisierten Proben, insbesondere die bei 70 °C gelagerten, eine deutliche Reduktion des H₂O₂-Gehaltes. Obgleich sich die Stabilitätsmuster in Abhängigkeit der drei untersuchten Lagerungstemperaturen, Raumtemperatur, 50 °C und 70 °C, ein wenig unterschieden, ließ sich dennoch eine, für alle drei Bedingungen gültige Stabilitätsreihenfolge der Komplexbildner feststellen.

(Referenz) > Pyrinan > ECEHP ≈ Tiron > Dequest[®] 2060s

In diesem Zusammenhang waren insbesondere die vergleichsweise geringe Stabilität der Lagerungsproben mit dem Chelatbildner *Dequest[®] 2060s*, welcher, wie dessen Derivat DTPA, intensive Anwendung als Stabilisator für H₂O₂ bei der Zellstoff- und Papierbleiche findet ^{[181], [182], [183]}, sowie die anfangs geringe, aber dann lange Zeit gleichbleibende Stabilität der Proben mit *Pyrinan* von Interesse. Letzteres induzierte in der Anfangsphase der Lagerungsdauer eine Reduktion des H₂O₂-Gehaltes von wenigen Prozent, wonach die Probe stabil blieb.

Als Ursache für die Reduktion des H₂O₂-Gehaltes der komplexbildnerhaltigen Lagerungsproben wurde in allen Fällen die Zersetzung der Komplexbildner angenommen. Im Folgenden soll nur die Zersetzung des Chelatbildners *Dequest[®] 2060s* weiter diskutiert werden. Zur mechanistischen Vorstellung der Zersetzung von *Pyrinan* wird auf [132] verwiesen. Die Zersetzung der Pyridinonkomplexbildner (z. B. von *ECEHP*) und von *Tiron* wird in den folgenden Abschnitten (Abschnitt 4.4 und Abschnitt 4.5) behandelt werden.

Es wurde bereits ausgeführt, dass die Zersetzung von *Dequest[®] 2060s* infolge massenspektrometrischer Untersuchungen (Abschnitt 3.4) und in Analogie zu den ebenfalls massenspektrometrischen Untersuchungen von *Pyrinan* mit einer schnellen Oxidation der Stickstoffatome in Einklang gebracht werden konnte ^[132]. Als primäre Oxidationsprodukte fallen dabei die sogenannten Aminoxidhydrate oder Aminoxide (hier kurz als N-Oxide bezeichnet) an ^{[43], [136]}. Im Falle von *Dequest[®] 2060s* können drei Aminoxide gebildet werden, welche alle auch in den Massenspektren gefunden wurden. Diese

Beobachtungen stehen im Einklang mit solchen aus der Literatur ^{[177], [184], [185]}. Die dabei gebildeten Aminoxide können ebenfalls komplexierendes Potential besitzen, welches jedoch vermutlich jedoch nicht so groß sein wird, wie das der Ausgangssubstanz ^{[186], [187]}. Ein Effekt, der bei der Bildung des Aminoxides von NTA (Nitrilotriessigsäure) dokumentiert ist. Ein anderes Dequest[®]-Produkt, das Derivat von NTA, NTMP {Nitrilotris(methylenphosphonsäure), auch als Dequest[®] 2010 bezeichnet}, und das von diesem abzuleitende N-Oxid zeigen jedoch vergleichbar gute komplexierende Eigenschaften ^[188]. Die Ursache der vermutlich als schwächer einzuschätzenden Komplexbildung der Aminoxide ist in der Blockierung der Stickstoffatome durch das neu eingeführte Sauerstoffatom zu suchen, wodurch das freie Elektronenpaar des Stickstoffs zur Bindung des Sauerstoffs verloren geht. Dadurch sind die Stickstoffatome nicht mehr zur Koordination an Metallionen befähigt. Sowohl die Poly(α -aminomethylen-carbonsäuren) als auch die Poly(α -aminomethylenphosphonsäuren) nutzen die Stickstoffatome und deren freie Elektronenpaare als strukturbildendes Motiv in ihren Koordinationsverbindungen ^[189].

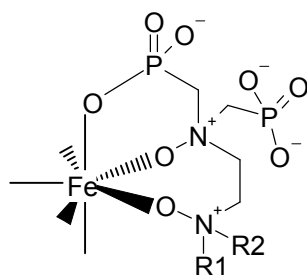


Abbildung 4-3: Skizzierte, vermutliche Koordinierung von Fe mit oxidiertem Dequest[®] 2060s.

Alternativ kann nun aber die Koordinierung von Metallionen über die Sauerstoffatome der N-Oxide erfolgen ^[190]. Diese dürften aber, aufgrund ihrer Bindung zu dem elektronegativen und positiv geladenen Stickstoff, eine schwächere Bindung zum Metall ausbilden als andere Sauerstoffdonoren. Darüber hinaus erzwingt eine solche Koordinierung sechs- und siebengliedrige Chelatringe (Abbildung 4-3), die, wie bereits Abschnitt 2.3.1

erwähnt, die Komplexstabilität aufgrund höherer sterischer Wechselwirkung und einem möglicherweise stärker gespannten Ring destabilisieren könnten. Als Folge hiervon sind höhere Konzentrationen freier Metallionen in der Lösung zu erwarten, welche die Zersetzung von H₂O₂ katalysieren können. Je höher die Konzentration freier Metalle in der Lösung ist, desto effektiver wird die Zersetzung von H₂O₂ katalysiert.

Umgekehrt setzt die katalytische Zersetzung um so später ein, je größer der Überschuss des Komplexbildners und je oxidationsstabiler er ist ^[187]. Andererseits sind die aus Dequest[®] 2060s und bestimmten Metallionen gebildeten Komplexe oxidationsstabiler als der freie Chelatbildner ^[187]. Die höhere Stabilität ist in der Komplexbildung der Stickstoffatome begründet, womit das freie Elektronenpaar des Stickstoffs nicht mehr zu Reaktion mit H₂O₂ zur Verfügung steht.

Parallel zu der schnellen Bildung der Aminoxide im Fall von Dequest[®] 2060s, kann, wie durch die Gleichung 2-7 beschrieben und wie bei den anderen

untersuchten Komplexbildnern auch, die sogenannte *Fenton-Reaktion* zum tragen kommen (Gleichung 2-11) ^{[43], [191]}. Dabei handelt es sich ursprünglich um die Bildung von Hydroxylradikalen durch die Reaktion von Fe(II)-Salzen mit H₂O₂. Diese Reaktion führt letztlich ebenfalls zu der vollständigen Zersetzung von H₂O₂. Komplexbildner, die die katalytische Zersetzung von H₂O₂ (*Haber-Weiss-Mechanismus*, Abschnitt 2.2.2) unterbinden sollen, können aber durchaus die *Fenton-Reaktion* katalysieren. Der aus Fe(II) und EDTA gebildete Chelatkomplex ist sowohl *fentonaktiv* als auch ein Katalysator des *Haber-Weiss-Zyklus*. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der *Fenton-Reaktion* mit diesem Komplex ist sogar um den Faktor 90 höher als die der Reaktion mit unkomplexiertem Fe(II) ^[43]. *Dequest*[®] 2060s in Verbindung mit Fe(II) katalysiert, ebenso wie das Derivat DTPA, die *Fenton-Reaktion*. Allerdings verläuft die Reaktion mit *Dequest*[®] 2060s um eine Größenordnung schneller als die mit DTPA. Da andererseits DTPA in Form seines Fe(III)-Komplexes den *Haber-Weiss-Zyklus* (Gleichung 2-7) nicht zu katalysieren vermag, wird selbiges aufgrund der strukturellen Ähnlichkeiten auch von *Dequest*[®] 2060s vermutet ^[43].

Eine Voraussetzung, damit eine fentonartige Reaktion durch Fe(III)-Komplexe initiiert werden kann, ist, dass diese über wenigstens eine freie Koordinationsstelle oder einen leicht zu verdrängenden Liganden verfügen ^[192]. Hier kommt komplex gebundenes Wasser als Ligand in Frage ^[193]. Das koordinativ gebundene Wasser kann, thermodynamisch betrachtet, bei pH-Werten unterhalb von 10 durch das sehr viel nucleophilere Hydroperoxidanion (Komplexbildungskonstante $pK_1 \sim 10$) verdrängt werden ^{[194], [195]}. Eine Möglichkeit, die bei allen bisher genannten Poly(α -aminomethylen-carbon-säure)- als auch Poly(α -aminomethylenphosphonsäure)-Chelatbildnern gegeben ist ^{[196], [197], [198], [199], [200], [201]}.

Die bei der *Fenton-Reaktion* gebildeten Hydroxylradikale sind starke Oxidationsmittel, die allerdings aufgrund ihrer sehr hohen Reaktivität eine äußerst geringe Lebensdauer besitzen. Werden diese an einem Eisenatom bzw. an einem Eisenkomplex gebildet, dann kann das Hydroxylradikal sich in der direkten Umgebung befindende Substrate angreifen und oxidieren. So wird beispielsweise EDTA zu CO₂ und NH₃ umgesetzt ^{[200], [202]}. Ein radikalischer Angriff auf den Chelatbildner, in diesem Fall *Dequest*[®] 2060s erscheint damit nicht unplausibel. Von einem solchen Angriff und der Eigenschaft von *Dequest*[®] 2060s als Radikalfänger zu wirken, wird in der Literatur berichtet ^{[43], [203]}. Es wird jedoch auch von komplexen Zwischenprodukten der Assoziation von H₂O₂ an Übergangsmetallatome mit konsekutiver Oxidation organischer Substrate berichtet, welche nicht mit freien, sondern vielmehr mit „gebundenen“ Hydroxylradikalen erfolgen soll ^{[200], [204], [205]}.

Zu prinzipiell ähnlichen Produkten wie denen, beim radikalischen Angriff von *Dequest*[®] 2060s beobachteten, sollte man jedoch auch gelangen, wenn die Möglichkeit der Aminoxide unter *Aminoxid-Pyrolyse*, der sogenannten *Cope-*

Reaktion, zu Olefinen und sekundären Hydroxylaminen zu zerfallen, in Betracht gezogen wird ^[136].

Zusammengenommen bedeutet das, dass *Dequest*[®] 2060s durch Oxidation in Aminoxide überführt wird, die möglicherweise den radikalischen Zerfall aufgrund postulierter Radikalfängereigenschaften bremsen können, wahrscheinlich aber gleichzeitig schlechtere Komplexbildner als die Ausgangsverbindung sind. Dadurch erhöhen sich die Konzentrationen der freien Metallionen in der Lösung und der *Haber-Weiss-Zyklus* als auch die *Fenton-Reaktion* können in die Zersetzung der Komplexbildner eingreifen. Werden alle freien Chelatbildnermoleküle am Stickstoff oxidiert, unterliegen die Metallkomplexe der Dissoziation und schließlich können nur noch die vermutlich instabileren Komplexe mit den Aminoxiden von *Dequest*[®] 2060s entstehen. Diese könnten ihrerseits die Fentonaktivität infolge der veränderten Koordinationsgeometrie und der bereits eben erwähnten geringeren Stabilität fördern.

Andere Übergangsmetalle, wie beispielsweise Cu und Mn, sind ebenfalls in der Lage die *Fenton-Reaktion* zu katalysieren ^[206], ^[207]. Da deren Komplexstabilitäten in der Regel um mehrere Größenordnungen geringer sind als die der betreffenden Eisenkomplexe, sollten diese zuerst *fentonaktiv* werden.

Die in der Literatur durch nucleophile Substitution der Aminstickstoffe durch Hydroperoxidanionen diskutierte Zerstörung des Chelatbildners EDTA in alkalischer H₂O₂-Lösung, könnte ein, auf SC1-Lösungen bezogener, alternativer Oxidationsvorgang sein, welcher jedoch in 30 % H₂O₂, aufgrund des in der Lösung vorherrschenden pH-Wertes, keinen nennenswerten Beitrag liefern sollte ^[177].

Betrachtet man die jeweiligen Referenzproben, deren Stabilität und den typischen Gesamtmetallgehalt von 25 ppbw, dann erkennt man, dass dieser erheblich geringer sein muss als der der stabilisierten Proben ^[208]. Der Komplexbildner stellt, neben der Handhabung der Proben, die jedoch vergleichbar war und damit auch das Kontaminationsrisiko, die Hauptquelle für metallische Kontaminanten dar. Geht man hierzu von dem durchschnittlichen intrinsischen Eisengehalt der Pyridinonkomplexbildner aus, dann werden in diesem Fall allein durch den Komplexbildner etwa 77 ppbw Fe in die H₂O₂-Lösung eingebracht. Das ist das 77-fache des vom Hersteller spezifizierten Maximalgehaltes. Im Falle des Chelatbildners *Dequest*[®] 2060s ist prinzipiell das gleiche zu erwarten. Unter diesem Gesichtspunkt ist die Stabilität der Proben und die der Komplexbildner wahrscheinlich auch eine Funktion deren Reinheit bzw. intrinsischen Metallkontamination. Die Stabilität der Referenzproben ist somit in deren äußerst niedrigem metallischen Kontaminationsniveau und der daraus folgend nicht katalysierten *Fenton-Reaktion* bzw. dem nicht katalysierten *Haber-Weiss-Zyklus* begründet.

Die höhere Stabilität der Komplexbildner *ECEHP* und *Tiron* könnte somit auf die von ihren Eisenkomplexen berichtete Eigenschaft, nämlich die, dass sie nicht *fentonaktiv* sind, zurückgeführt werden ^{[209], [210]}.

4.4 Komplexbildnerlagerungsversuche in Ammoniak

Besonders erwähnenswert ist in dieser Versuchsserie nur das Verhalten des Komplexbildners *Tiron*, der zu einer intensiv dunkelrot gefärbten Lösung führte. Diese Reaktion wird mit der Oxidation von *Tiron* durch Luftsauerstoff erklärt. Sie steht in Einklang mit in der Literatur beschriebenen Beobachtungen ^{[211], [212], [213]}.

Tiron wird in konzentriertem NH_3 , entweder ausgehend von der Hemicatecholatform oder vollständig deprotoniert, zum Semichinonradikalanion und anschließend zum korrespondierenden ortho-Chinon oxidiert (Abbildung 4-4) ^[214]. Die kurz nach dem Lösen aufgetretene Gelbfärbung der ammoniakalischen Lösung wird mit der Bildung der chinoiden Form von *Tiron* in Zusammenhang gebracht ^[215].

Da die Oxidation über einen radikalischen Zwischenschritt verläuft, könnten (polymere) Kupplungsprodukte bei der Oxidation entstanden sein (vgl. Oxidation von Phenolen), welche die intensive Färbung der Lösung hervorgerufen haben.

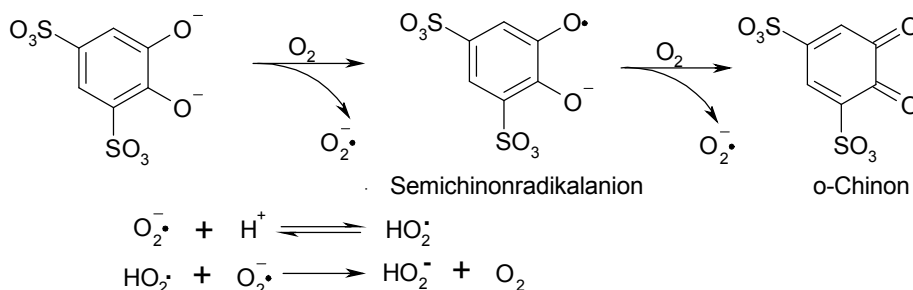


Abbildung 4-4: Oxidation von *Tiron* in alkalischen Medien unter gleichzeitiger Bildung von H_2O_2 ^[214].

4.5 Lebensdauerbestimmung mittels UV/Vis-Spektroskopie

Im Abschnitt 3.7 konnte gezeigt werden, dass die UV/Vis-Spektralphotometrie sich als analytische Methode zur Bestimmung der Komplexbildnerkonzentration in Halbleiterreinigungslösungen eignet. Im vorliegenden Fall wurden 1/4/20 SC1- und verwandte Reinigungslösungen auf deren Komplexbildnergehalt untersucht. Im Prinzip können aber auch die Konzentrationen anderer Inhaltsstoffe bestimmt werden, die in bei der industriellen Prozessierung von Halbleitern häufig benutzten Medien gelöst sind. Als konkretes Beispiel seien die in jüngster Zeit häufig verwendeten und

mit einer in naher Zukunft stetig steigenden Verbreitung zu rechnenden CMP-Slurries genannt. Das Akronym CMP steht für einen, mit der auf den Chips realisierten Kupfermetallisierung stark an Bedeutung gewonnen, als chemisch-mechanisches Polieren oder Planarisieren bezeichneten Prozessschritt ^[4]. Die dabei eingesetzten sogenannten CMP-Slurries, sind komplexe wässrige Mischungen aus Abrasivstoffen, Wasserstoffperoxid, Komplexbildnern, oberflächenaktiven Stoffen und Korrosionsinhibitoren, die typischerweise einen pH-Wert von etwa 10 besitzen. In diesem System hängt die erfolgreiche Substratprozessierung von der ausreichenden Stabilität und auch Konzentration der verwendeten Komplexbildner und Korrosionsinhibitoren ab. Diese könnten recht einfach, nach Abtrennung des Abrasivums mit Hilfe der Spektralphotometrie quantifiziert werden. Einschränkend muss aber festgehalten werden, dass die Komplexbildner über eine chromophore Gruppe verfügen müssen. Somit können recht leicht aromatische Systeme quantifiziert werden. Die Quantifizierung solcher mit aliphatischem Grundgerüst ist nur nach erfolgreicher Derivatisierung der Ausgangsverbindung bzw. der Zersetzungsprodukte mit geeigneten Reagenzien möglich. Damit entziehen sich bewährte Chelatbildner wie *cTRAMP* ^[49], oder allgemein die phosphonsäurehaltigen Chelatbildner der Dequest[®]-Serie, als auch *Desferal*[®] der direkten photometrischen Analyse. Über die Stabilität der Erstgenannten und deren finale Zersetzungsprodukte könnte eventuell mit Hilfe der Phosphormolybdänblau-Reaktion eine Aussage getroffen werden ^[216].

Die Analyse der Proben konnte ohne vorhergehende aufwändige, das Ergebnis beeinflussende, Zerstörung der störenden Matrix erzielt werden. Prinzipiell lässt sich die Matrix, im Wesentlichen hier H₂O₂, durch den Zusatz von, dessen Zersetzung katalytisch beschleunigenden Reagenzien, schnell zerstören. Als Katalysatoren sind entweder Braunstein oder ein Platinblech denkbar. Alternativ ließe sich die Matrix auch durch die Verwendung des Enzyms Katalase zerstören. Die katalytische Zersetzung durch Braunstein verläuft heftig, wobei eine erhebliche Wärmemenge freigesetzt wird. Die damit inbegriffene Erwärmung des Analyten und die gleichzeitige Generierung von Sauerstoff, eventuell gar Singulett-Sauerstoff, hätte den Analyten verändern können und wurde deshalb bereits zu Beginn ausgeschlossen. Demgegenüber verläuft die Zersetzung von H₂O₂ an einem Netz einer Platinlegierung vergleichsweise langsam ab, sodass die Zersetzung in der reaktiven Matrix des Komplexbildners hätte fortschreiten können. Eine systematisch fehlerhafte Analyse wäre die sich daraus ergebende Konsequenz.

Die Zerstörung der H₂O₂-Matrix mit Hilfe des in allen Gewebsformen vorkommenden, Fe(III) enthaltenden, Enzyms Katalase wäre bereits bei den konservierten (gefrorenen) Proben und deren kontrolliert langsamen Auftauen in einem Kühlschrank möglich gewesen. Hier hätte sich jedoch, wie auch im Falle der peroxidhaltigen Matrix, das Problem einer Differenzmessung ergeben. Die Anwendung weniger Mikroliter einer kommerziell erhältlichen

Diskussion

Katalaselösung wäre theoretisch für eine schnelle Zerstörung ausreichend gewesen. Aufgrund deren hoher Viskosität und deren starken Benetzungsvermögens der Spitzen der verwendeten Mikroliterpipetten, war jedoch eine reproduzierbare Dosierung von Katalase nicht möglich. Mit der Verwendung verdünnter Lösungen hätte das Problem umgangen werden können, auch wäre die der Katalase im Spektrum zuzuordnende Absorption, die mit der der Komplexbildner im Bereich von 280 nm überlagert hätte, durch die weitere Verdünnung mit der verwendeten Pufferlösung in der Küvette so stark reduziert worden, dass diese in die Größenordnung der Streuung der Basislinie gelangt wäre. Doch das wäre mit einer verminderten Aktivität bei der Zerstörung von H_2O_2 erkauft worden, womit, wie bereits bei Platin als Katalysator erwähnt, die Konzentration des Analyten hätte verfälscht werden können.

Die, die Matrix betreffende, zerstörungsfreie Analyse wäre hinsichtlich einer unter Produktionsbedingungen automatisierten Prozesssteuerung wünschenswert und konnte durch die photometrischen Differenzmessungen erzielt werden.

Somit wurde die an das Analysenverfahren im Vorfeld gestellte Bedingung, die Matrix möglichst zerstörungsfrei zu handhaben, erfüllt.

Der interferierende Einfluss reduziert sich, wenn Lösungen mit geringerer Konzentration von H_2O_2 untersucht werden. Die Verwendung verdünnterer Reinigungschemie ist eine Entwicklung, die bereits seit mehreren Jahren im Gang ist und auch in der Zukunft fortschreiten wird.

Die Handhabung des Analyten machte aus o. g. Erwägungen eine effektive Probenkonservierung notwendig. Hierzu wurden die Proben in fl. N_2 schockgefroren und konnten dann über einen begrenzten Zeitraum in einem konventionellen Tiefkühlschrank bei -22 °C oder aber direkt in fl. N_2 aufbewahrt werden.

Die Analyse profitierte bei der Konzentrationsbestimmung des Komplexbildners davon, dass keine Reaktionsprodukte in den Spektren auftraten, die zu einer Überlagerung der Extinktion mit der der untersuchten Substanz führten ^[109]. Ein Negativbeispiel, im konkreten Fall *Pyrimin* (Abschnitt 3.7.7.8), konnte das deutlich illustrieren. Ist eine Überlagerung von Zersetzungsprodukten mit denen der Ausgangsverbindung(en) zu erwarten, muss eine geeignete Trennung der einzelnen Substanzen erzielt werden, damit deren Konzentrationen simultan erfasst werden können. Diese Möglichkeit wurde in [137] dargelegt.

Die Analyse von Komplexbildnermischungen in Reinigungslösungen ist prinzipiell mit dem gleichen Problem behaftet.

Die Bestimmungen der Halbwertszeiten des Komplexbildners *DEHP* in den verschiedenen, untersuchten Reinigungslösungen führten zu dem erwarteten Ergebnis, dass die Stabilität des Komplexbildners zunimmt, sobald die Temperatur des Reinigungsbad reduziert wurde. Die Reduktion der

Temperatur der verwendeten Reinigungsbäder von 70 °C auf 50 °C und von 50 °C auf 35 °C führten zur Erhöhung der für *DEHP* in ¼/20 SC1 berechneten Halbwertszeiten um den Faktor vier und den Faktor 3,5 (Abschnitt 3.7.7.3). Abweichende, jedoch vergleichbare Verhältnisse wurden für die berechneten Halbwertszeiten von *DEHP* in 1,65/1/5 NC gefunden (Abschnitt 3.7.7.5). Im Falle von 1,65/1/5 TPM (Abschnitt 3.7.7.4), wobei die Halbwertszeit nur in Abhängigkeit von den beiden Reinigungsbadtemperaturen 35 °C und 50 °C untersucht wurde, war das Verhältnis der beiden Halbwertszeiten fast doppelt so groß. Die größere Temperaturabhängigkeit der Halbwertszeit von *DEHP* in den TPM-Lösungen als in den SC1-Lösungen deutet auf eine größere Aktivierungsenergie in diesem System hin. Diese Schlussfolgerung steht jedoch im Widerspruch zu der in 1,65/1/5 TPM beobachteten schnelleren Zersetzung von *DEHP*. Dieser Gegensatz kann mit den hier zu Grunde liegenden Daten nicht geklärt werden.

Die in den Fällen von ¼/20 SC1 und 1,65/1/5 NC beschriebene Reduktion der Reaktionsgeschwindigkeit bzw. die Erhöhung der Halbwertszeit entspricht einer bekannten Faustregel der Reaktionskinetik. Diese besagt, dass sich die Reaktionsgeschwindigkeit verdoppelt bis vervierfacht, sofern die Reaktionstemperatur um 10 °C erhöht wird (RGT-Regel). Die Anwendung von Komplexbildnern in Reinigungslösungen profitiert damit von dem bei der nasschemischen Reinigung von Siliciumsubstraten fortschreitenden Trend zu immer niedrigeren Reinigungsbadtemperaturen überzugehen.

Die für *DEHP* in ¼/20 SC1 bei 70 °C bestimmte Lebensdauer der Reinigungslösung von 65 Minuten (Abbildung 3-45) korreliert sehr gut mit der aus den Reinigungsversuchen abgeleiteten Stabilität von *DEHP*HCl* (Abbildung 3-13). Diese konnte mit einem Badalter zwischen 60 Minuten bis 120 Minuten liegend bestimmt werden.

Die Halbwertszeiten von *DEHP* in Abhängigkeit der verwendeten Reinigungslösungen ist in der untenstehenden Reihenfolge angeordnet:

NC > APM > TPM

Diese Reihenfolge korreliert mit den in den beiden Systemen 1,65/1/5 NC und ¼/20 SC1 bestimmten Aktivierungsenergien (Abschnitt 3.7.7.3.2 und 3.7.7.5.2) und präexponentiellen Faktoren. Andererseits korreliert sie nicht mit den zu erwartenden Übergangsmetallionenkonzentrationen der Lösungen (Abschnitt 3.7.7.1). Die SC1-Lösung sollte in diesem Zusammenhang die geringsten Konzentrationen besitzen, da sie aus Chemikalien, welche typischen Halbleiterspezifikationen entsprachen, angesetzt wurde.

Die obere Stabilitätsreihenfolge galt für alle untersuchten Temperaturen. Die mittlere Halbwertszeit von *DEHP* in 1,65/1/5 NC war bei 50 °C (81 min) um 25 % größer als diejenige in ¼/20 SC1 (64,2 min), welche wiederum um den Faktor zwei größer war als die in 1,65/1/5 TPM (30,4 min). Die höhere

Diskussion

Stabilität von *DEHP* in 1,65/1/5 NC hätte auf die im Vergleich zu ¼/20 SC1 um 20 % geringere Konzentration von H_2O_2 zurückgeführt werden können, wenn die Bestimmung der Halbwertszeit in der 1,65/1/5 TPM-Lösung zum gleichen Ergebnis geführt hätte. Das war aber nicht der Fall, zumal Untersuchungen von NC-Lösungen mit der der ¼/20 SC1 identischen Konzentration von H_2O_2 zu dem Ergebnis führten, dass die Halbwertszeit von *DEHP* in dem untersuchten Intervall nicht signifikant von der Konzentration von H_2O_2 abhängig war. Bei der Verwendung geringerer Konzentrationen von H_2O_2 in den Reinigungslösungen, wie beispielsweise in SC1-Lösungen der Zusammensetzung 1/1/48 oder 1/1/80, sollte die Halbwertszeit des Komplexbildners eine deutliche Abhängigkeit von der Konzentration von H_2O_2 zeigen. Diese Annahme ist konsistent mit der Vorstellung, dass die zeitliche Änderung der Komplexbildnerkonzentration bei den hier verwendeten Konzentrationen von H_2O_2 (teilweise) als Reaktion Pseudo-I. Ordnung beschrieben werden kann. Obgleich die Auswertungen mit Hilfe der Differenzgleichung (Gleichung 3-9) zeigten, dass die Differenzen der Messwerte von der berechneten Ausgleichsgeraden abzuweichen begannen. Das war insbesondere bei denen Differenzen, die zu einem höheren Badalter gehörten, der Fall.

Die alkalische Hydrolyse von *DEHP* konnte ausgeschlossen werden (Abschnitt 3.7.7.2), sodass dem Typ der verwendeten Base ein entscheidender Einfluss zugeordnet wurde. Die drei Basen unterscheiden sich unter anderem in ihren komplexbildenden Eigenschaften. TMAH, besitzt kein freies Elektronenpaar und kann deshalb kein Komplexbildner für Metallionen, wie beispielsweise Cu, sein. NH_3 ist als Komplexbildner der Metallionen Zn, Cu und Ni bereits mehrfach genannt worden, währenddessen Cholin als Komplexbildner wirken könnte, da es über eine Alkoholfunktion als potentiellen Donor verfügt, der auch mit Fe wechselwirken könnte. Als (zusätzlicher) Komplexbildner könnte Cholin somit zur Gesamtstabilität der Reinigungslösung beitragen.

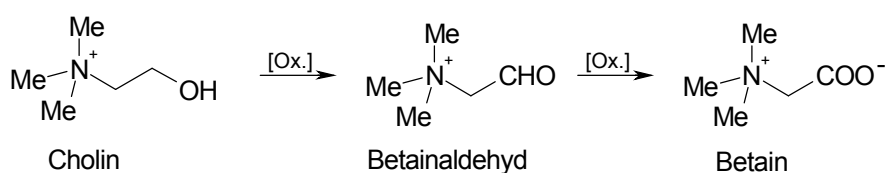


Abbildung 4-5: Oxidation der Base Cholin zu Betain.

Des weiteren ist die Oxidation von Cholin in der Reinigungslösung vorstellbar, worin es sich von den beiden übrigen verbleibenden Basen unterscheiden würde. Ein bekanntes Oxidationsprodukt von Cholin ist Betain, welches in dem oxidativen Milieu der Reinigungslösungen entstehen könnte. Bei Betain handelt es sich um eine α -Aminocarbonsäure. Somit ähnelt es strukturell den bekannten und bereits zitierten Komplexbildnern EDTA und DTPA, vornehmlich jedoch NTA. Aufgrund dessen könnte ein komplexbildendes Potential von

Betain vermutet werden, welches zur Stabilisierung der Reinigungslösung beitrüge.

Die parallel zur Oxidation von *DEHP* stattfindende Oxidation von Cholin könnte somit auch die im Vergleich zur SC1-Lösung höhere Aktivierungsenergie und den kleineren präexponentiellen Faktor erklären.

Ähnlich der aus der Technik bekannten elektrochemischen Opferanode, würde Cholin (als *Opferreduktionsmittel*) zu Betain oxidiert werden, welches anschließend in der Reinigungslösung als weiterer Komplexbildner wirken könnte. Bei einfachen massenspektrometrischen Analysen (ESI) konnte jedoch das Vorliegen von Betain in cholinhaltigen Reinigungslösungen nicht bestätigt werden (nicht dargestellt).

Die die Reinigungslösungen stabilisierende Wirkung von Cholin konnte sehr gut anhand der Substitutionsversuche, bei denen TMAH durch Cholin ersetzt wurde, verfolgt werden (Abschnitt 3.7.7.6). Je höher der Anteil von Cholin in der Reinigungslösung gewählt wurde, desto höher war prinzipiell die *delay time* der gesamten Reinigungslösung, als auch diese bedingend, die Halbwertszeit des Komplexbildners *DEHP* (Abbildung 4-6).

Aus den Regressionskurven der Zeitabhängigkeit der Extinktionen von *DEHP* in den Reinigungslösungen konnte im Falle der 1/4/20 SC1-Lösungen geschlussfolgert werden, dass die Zersetzung des Komplexbildners scheinbar einer Reaktionskinetik I. Ordnung oder Pseudo-I. Ordnung gehorchte. Eine Kinetik Pseudo-I. Ordnung wäre aufgrund des hohen Konzentrationsüberschusses von H₂O₂ gegenüber *DEHP* plausibel. Die Annahme, dass die Zersetzung von *DEHP* in 1/4/20 SC1 einer Kinetik I. Ordnung gehorcht, wurde durch die Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit der Halbwertszeit unterstützt. Im von *DEHP* untersuchten Konzentrationsintervall konnte keine Konzentrationsabhängigkeit festgestellt werden (Tabelle 3-24). Bei 1,65/1/5 NC wurde bei zwei der drei

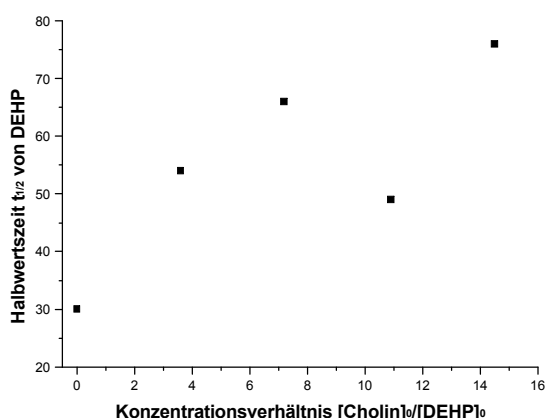


Abbildung 4-6: Abhängigkeit der Halbwertszeit von *DEHP* bei den TMAH-Substitutionsexperimenten von dem Konzentrationsverhältnis der Ausgangskonzentrationen von Cholin zu *DEHP* (3,2 mM).

Gewählten Startkonzentrationen ebenfalls Unabhängigkeit von der Konzentration festgestellt (Tabelle 3-31). Die Halbwertszeit der dritten Konzentration wich jedoch stärker von denen der bereits genannten ab und lag auch außerhalb deren Streuung. Dieser Effekt könnte durch eine Kontamination der Lösung hervorgerufen worden sein, welche die Lebensdauer (*delay time*) der Reinigungslösung bzw. die Halbwertszeit von *DEHP* verkürzte. Im Falle der 1/4/20 SC1 besteht ein Konzentrationsverhältnis von 490

Diskussion

zwischen der Ausgangskonzentration von H_2O_2 zu *DEHP*, während es im Falle der 1,65/1/5 TPM sowie der 1,65/1/5 NC 400 beträgt. Diese Verhältnisse sind ausreichend hoch, damit die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der in diesem Bereich gewählten Konzentration von H_2O_2 sein sollte bzw. sich die Konzentration von H_2O_2 infolge der Reduktion durch *DEHP* nur geringfügig ändert. Die zum Teil lineare Zeitabhängigkeit der Extinktion von *DEHP* in den Reinigungslösungen 1,65/1/5 TPM und 1,65/1/5 NC entspricht anscheinend einer Reaktion 0. bzw. Pseudo-0. Ordnung. Das bedeutet, dass die beobachtete Konzentrationsänderung von *DEHP* in den genannten Lösungen unabhängig von der Konzentration wäre. Diese Beobachtung könnte im Falle der 1,65/1/5 NC mit dem möglichen Verhalten von Cholin erklärbar sein. Im Falle der 1,65/1/5 TPM-Lösung ist dieser Effekt jedoch nicht mit der dem Cholin zugeschriebenen und vergleichbaren Rolle, nämlich als potentiell Opferreduktionsmittel zu fungieren, zu verdeutlichen. Ein komplexerer Reaktionsablauf könnte zufällig zu der beobachteten linearen Extinktionsabhängigkeit führen.

Eine Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten wäre durch den primären und sekundären kinetischen Salzeffekt erklärbar ^{[217], [218]}. Sowohl in der TPM- als auch in der NC-Lösung ist die Ionenstärke größer als in der SC1. Die höhere Ionenstärke wird durch die Substitution der Base NH_3 durch das ionische TMAH bzw. Cholin hervorgerufen. Setzt man die effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Zersetzung von *DEHP* in der SC1-Lösung als Bezugspunkt, dann sollte sie in der TPM-Lösung bei 25 °C um den Faktor 1,5 größer sein (primärer kinetischer Salzeffekt). Die Erhöhung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ist jedoch nur verständlich, wenn es sich um eine Ionenreaktion handelt. Sollte das den Komplexbildner angreifende Agens nicht das H_2O_2 selbst, sondern, wie von Untersuchungen von Bleichprozessen in der Literatur berichtet, das Hydroperoxidanion (HOO^-) sein ^{[181], [183]}, dann könnte der kinetische Salzeffekt die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten plausibel machen. Bei einem pH-Wert von $\sim 9,5$ liegt H_2O_2 zu 0,7 % dissoziiert vor. Bezogen auf die Gesamtkonzentration von *DEHP* entspricht das nur noch einem dreifachen Konzentrationsüberschuss der Hydroperoxidanionen. Somit stünde nicht mehr ein sehr großer Konzentrationsüberschuß des Oxidationsmittels, der der Bedingung einer Reaktion Pseudo-I. Ordnung genügt, zur Verfügung. Des weiteren beeinflusst die höhere Ionenstärke die Aktivitätskoeffizienten der in der Lösung vorhandenen geladenen Teilchen. Eine erhöhte Dissoziation von *DEHP* und von H_2O_2 sollte dadurch die Folge sein.

Die Vermutung, dass es sich bei dem den Komplexbildner angreifenden Agens um das Hydroperoxidanion handeln könnte, würde auch die sehr viel höhere Lebensdauer der Komplexbildner in 30 % H_2O_2 erklären ^[109]. Trotz des von 30 % H_2O_2 sehr viel größeren Redoxpotentials als vergleichsweise das der SC1-Lösung, könnte die Oxidation kinetisch gehemmt sein, weil der Anteil

verfügbarer Hydroperoxidanionen um mehr als sieben Größenordnungen geringer ist.

Der Vergleich der Halbwertszeiten verschiedener Pyridinonkomplexbildner in 1/4/20 SC1 bei 50 °C zeigte, dass die aller Komplexbildner im gleichen Bereich streute. Diese Tatsache spricht dafür, dass das Grundgerüst angegriffen wird und nicht die Variationen in den beiden Seitenketten für die unterschiedlichen Stabilitäten in alkalischen Reinigungslösungen verantwortlich sind, so wie das beispielsweise unter [219] beobachtet wurde.

	Al	Fe	Zn	Cu	Ni
Pyridinone [ppbw]	8,2	6,6	3,4	0,4	0,1

Tabelle 4-3: Metallionenkonzentrationen in den Reinigungslösungen, die sich gemäß der durchschnittlichen intrinsischen Metallkontamination der Pyridinonkomplexbildner und nach deren vollständiger Zersetzung ergeben würden.

Die Gesamtlebensdauer der Reinigungslösungen, charakterisiert durch die sogenannte *delay time*, betrug im Mittel das Drei- (1,65/1/5 TPM, Abschnitt 3.7.7.4) bis Vierfache (1/4/20 SC1, Abschnitte 3.7.7.3 und 3.7.7.5) der in den betreffenden Lösungen für *DEHP* bestimmten Halbwertszeit. Das entspricht einer durchschnittlichen Reduktion der Ausgangskonzentration von *DEHP* um entweder den Faktor acht oder den Faktor sechzehn, beziehungsweise einer Reduktion auf 12,5 % oder 6,25 % der Ausgangskonzentration. Das bedeutet, dass in Abhängigkeit von der verwendeten Reinigungslösung eine kritische Metallionenkonzentration bzw. eine Schwellkonzentration des Komplexbildners in der Lösung vorliegen muss, bevor die Reinigungslösung von den verbleibenden Komplexbildnern nicht mehr stabilisiert werden kann. Diese Schwellkonzentration als auch ihr zeitliches Erreichen ist vom verwendeten Komplexbildnertypus und dessen intrinsischem Metallgehalt abhängig. Die Ergebnisse zeigen, dass selbst mit Chemikalien geringerer Reinheit als der, der bei der Reinigung von Halbleiteroberflächen üblichen, sehr gute *delay times* erzielt werden konnten (Abschnitt 3.7.7.5).

Ausgehend von den durchschnittlichen intrinsischen Metallgehalten der Pyridinonkomplexbildner (Tabelle 3-2) führte *DEHP* nach seiner vollständigen Zersetzung zu den in der folgenden Tabelle aufgelisteten Metallkonzentrationen in den Reinigungslösungen. Bei den typischen, in der Tabelle 4-3 gezeigten, im Reinigungsbad durch das Einbringen von *DEHP* zu erwartenden Konzentrationen der intrinsischen Kontaminanten, entspricht das nach dem Verstreichen von vier Halbwertszeiten immerhin noch einem annähernd 650-fachen Konzentrationsüberschuss des Komplexbildners gegenüber dem höchstkonzentriertesten Kontaminanten ($c[Al] = 3,05 \cdot 10^{-7}$ mol/L). Diese Zahl reduziert sich geringfügig, weil die Komplexbildner noch im Gleichgewicht mit den Metallkomplexen der verbleibenden Kontaminanten liegen. Hierbei ist jedoch noch nicht berücksichtigt, dass die Komplexbildner

Diskussion

beispielsweise mit Al Komplexe bilden, welche ein Verhältnis von drei Liganden zu einem Metallion besitzen. Somit vermindert sich der Konzentrationsüberschuss des Komplexbildners auf den Faktor ~ 210 . Ein genereller, bei der Anwendung von Komplexbildnern gegenüber der von Chelatbildnern, in Kauf zu nehmender Nachteil kann darüber hinaus in Erscheinung treten. Es handelt sich dabei um den sogenannten *Verdünnungseffekt*. Mit diesem ist verbunden, dass Metallkomplexe eines Komplexbildners (z. B. *DEHP*) mit der Komplexbildungskonstanten K einer stärkeren Dissoziation in Lösung unterliegen als diejenigen, welche aus einem Chelatbildner („Pseudo-*DEHP*“) mit der selben Komplexbildungskonstanten K gebildet wurden (Tabelle 4-4). In der Tabelle 4-4 sind die Anteile α der jeweiligen Spezies in Abhängigkeit der beteiligten Komplexbildungsgleichgewichte und in Abhängigkeit der Anzahl fiktiver Halbwertszeiten der Komplexbildner in SC1 dargestellt.

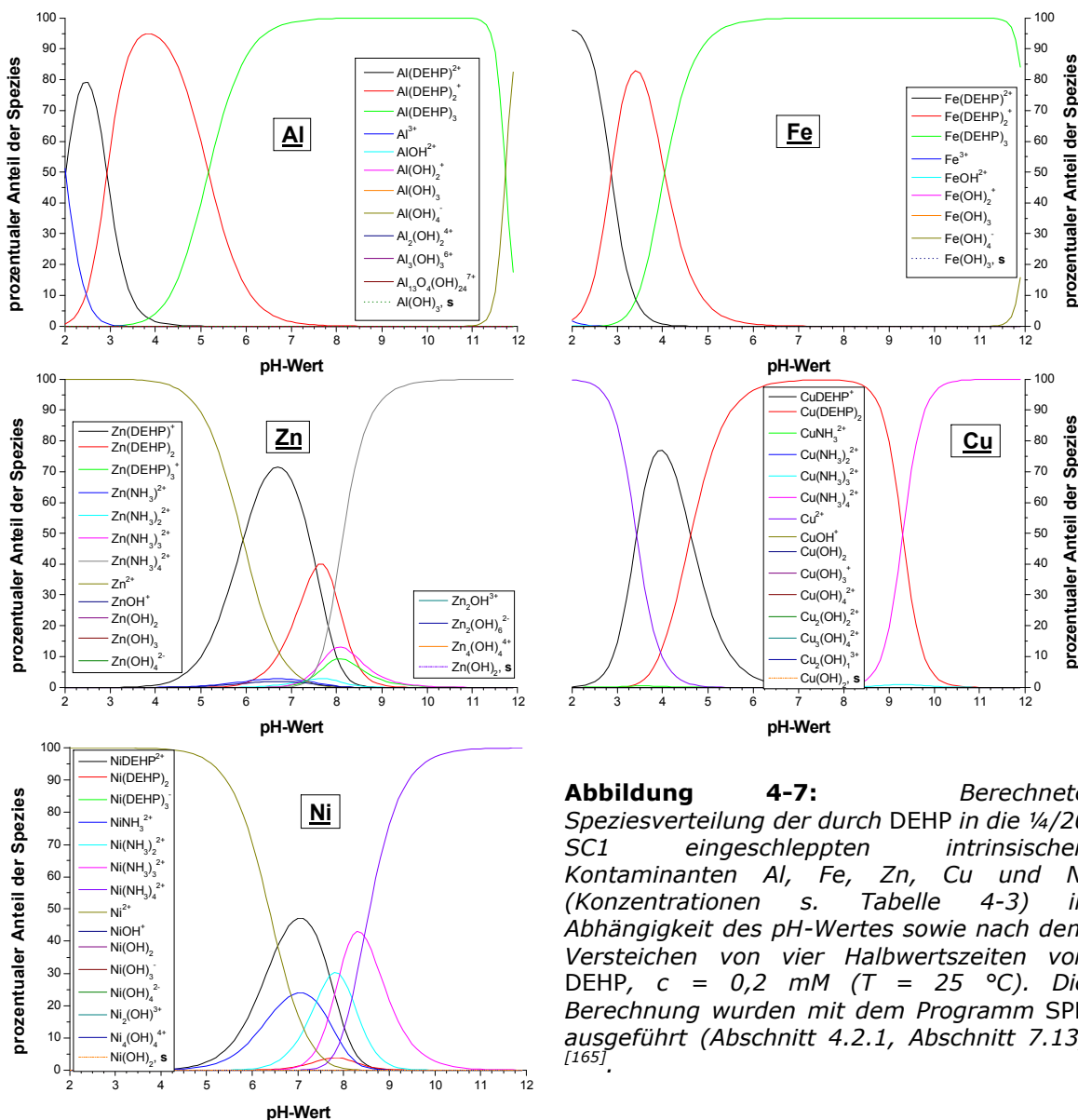
Spezies	DEHP			„Pseudo-DEHP“		
	$t = 0 \cdot t_{1/2}$	$t = 4 \cdot t_{1/2}$	Faktor	$t = 0 \cdot t_{1/2}$	$t = 4 \cdot t_{1/2}$	Faktor
$\alpha[\text{Fe}]$	$2,79 \cdot 10^{-28}$	$1,15 \cdot 10^{-24}$	4121	$6,30 \cdot 10^{-34}$	$1,01 \cdot 10^{-32}$	16
$\alpha[\text{FeL}]$	$3,83 \cdot 10^{-16}$	$9,86 \cdot 10^{-14}$	257	~ 1	~ 1	1
$\alpha[\text{FeL}_2]$	$1,91 \cdot 10^{-7}$	$3,10 \cdot 10^{-6}$	16			
$\alpha[\text{FeL}_3]$	$\sim 1,00$	$\sim 1,00$	1			

Tabelle 4-4: Anteile α der möglichen Eisenspezies bei pH 9,5 im Komplexbildungsgleichgewicht (ohne Berücksichtigung hydrolytischer Spezies) des Komplexbildners *DEHP* (3:1-Komplexe) in Abhängigkeit der Anzahl der in $\frac{1}{4}/20$ SC1 verstrichenen Halbwertszeiten der Zersetzung des Komplexbildners und im Vergleich zu dem fiktiven Chelatbildner „Pseudo-*DEHP*“ (1:1-Komplexe). Die Berechnungen wurden mit SPE durchgeführt ^[165].

Die Berechnungen wurden für eine Konzentration von 3,2 mM im Falle von *DEHP* und eine Konzentration von 1,07 mM im Falle von „Pseudo-*DEHP*“ durchgeführt. Die Gesamtkonzentration von Fe betrug $1,18 \cdot 10^{-7}$ M (6,6 ppbw). Die Spalte „Faktor“ gibt an, um welchen Faktor sich die jeweiligen Anteile nach dem Verstreichen von vier Halbwertszeiten in SC1 gegenüber der Ausgangssituation erhöht haben. Aus der Tabelle 4-4 geht deutlich hervor, dass bei dem Komplexbildner *DEHP* ein um Größenordnungen höherer Anteil an unkomplexiertem oder nur teilweise komplexiertem Fe vorliegt als bei dem fiktiven Chelatbildner.

Aus der Berechnung der Speziesverteilungen in der Abbildung 4-7 geht hervor, dass bei dem pH-Wert von 9,5 und nach dem Ablauf von vier Halbwertszeiten alle Metalle vollständig komplexiert sein sollten. Al und Fe sollten demnach vollständig von *DEHP* komplexiert sein, während dessen Zn fast ausschließlich in Form des als Tetramminkomplexes (grau) vorliegen sollte (98 %). Cu liegt

zu ~ 29 % als [Cu(DEHP)₂]-Komplex (rot) und zu ~ 71 % in Form des Tetramminkomplexes (magentafarben) vor. Während dessen herrscht bei Ni eine dem Zn vergleichbare Situation vor: es ist zu 91,6 % in Form des Tetramminkomplexes (violett) gebunden.



Von der berechneten Situation ausgehend, sollte selbst nach dem Verstreichen von vier Halbwertszeiten von DEHP das die Zersetzung von H₂O₂ am stärksten katalysierende Metall, Fe, noch vollständig komplexiert und deshalb inaktiv sein. Die zusätzlichen Beiträge, die aus den verwendeten Chemikalien kommen, sind zumindest im Fall der SC1-Lösung gegenüber den tabellierten Werten als vernachlässigbar einzustufen. Somit erscheint jedoch auch plausibel, dass der Komplexbildner sich nicht so verhält, wie es gemäß Abbildung 4-7 auf thermodynamischen Daten basierenden Berechnungen zu

Diskussion

erwarten wäre. Kinetische, in der Literatur berichtete Phänomene, könnten zu den Abweichungen der hier skizzierten Situation beitragen.

In wässriger Lösung können die Pyridinonkomplexbildner in mehreren tautomeren Formen vorliegen, wobei dem Tautomer III der neutralen Spezies die geringste Gewichtung zukommen sollte (Abbildung 3-29) ^[220]. Die Tautomere zeichnen sich darüber hinaus durch unterschiedliche Redoxpotentiale aus. Die neutrale Form von *DEHP* (Strukturen I, II und III) besitzt dabei ein höheres Redoxpotential als die anionische oder deprotonierte Form (Struktur IV). Thermodynamisch betrachtet besitzt somit die Oxidation der deprotonierten Form eine höhere Triebkraft als die Oxidation der neutralen. Die beiden als Hauptfraktionen verbleibenden Tautomere der neutralen Spezies (Strukturen I und II) unterscheiden sich ebenfalls in ihren Redoxpotentialen, was, wenn die Oxidation am phenolischen Sauerstoff stattfindet, aus den Strukturen ersichtlich wird. Die erhöhte Elektronendichte des phenolischen Sauerstoffs der Struktur II und damit auch die des benachbarten Kohlenstoffs vereinfacht den Elektronenentzug an dieser Stelle gegenüber dem phenolischen der zur Struktur II tautomeren Struktur I. Die beiden Tautomere stehen darüber hinaus in einem sich langsam einstellenden Gleichgewicht. Ein mögliches Oxidationsprodukt von *DEHP* ist in der Literatur beschrieben worden (Abbildung 4-8) ^[221]. Die ortho-chinoide Struktur von *DEHP* (3, 4-Dioxo-3, 4-dihydropyridinium-Kation) wird wahrscheinlich nur als reaktives Zwischenprodukt in der Lösung vorliegen. Das Chinon kann durch H_2O_2 zur entsprechenden Dicarbonsäure oxidiert werden, während der Pyridiniumring durch einen nucleophilen Angriff von Hydroxid- oder Hydroperoxidanionen an den Positionen C1 und C5 gespalten werden könnte. Die komplexbildende Eigenschaft der Pyridinone dürfte nach deren Oxidation zum entsprechenden ortho-Chinon verloren gehen. Übertragen auf die Stabilität von *DEHP* in den Reinigungslösungen könnte das bedeuten, dass sowohl die deprotonierte Spezies IV als auch das Tautomer II schneller oxidiert werden können als das Tautomer I der neutralen Form. Von dieser

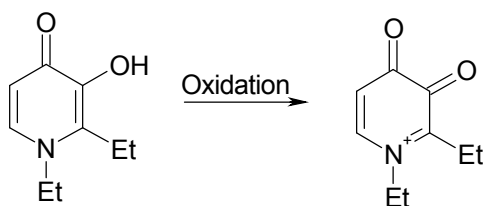


Abbildung 4-8: In der Literatur postuliertes Produkt bei anodischer Oxidation von *DEHP* ^[221].

Werden sukzessive die oxidierten Spezies über Neueinstellung des schnellen Dissoziations- bzw. langsamen Tautomerengleichgewichtes nachgeliefert. Die vermutlich langsameren Oxidationen der beiden Tautomere I und II können nicht geschwindigkeitsbestimmend sein, solange die Oxidation von *DEHP*

über die ebenfalls vermutlich schnellere Reaktion mit der Struktur IV verlaufen kann. Die deprotonierte Form kann immer wieder über das sich schnell einstellende Protolysegleichgewicht nachgeliefert werden. Somit sollte in allen drei Reinigungslösungen eine exponentielle Konzentrationsverminderung des

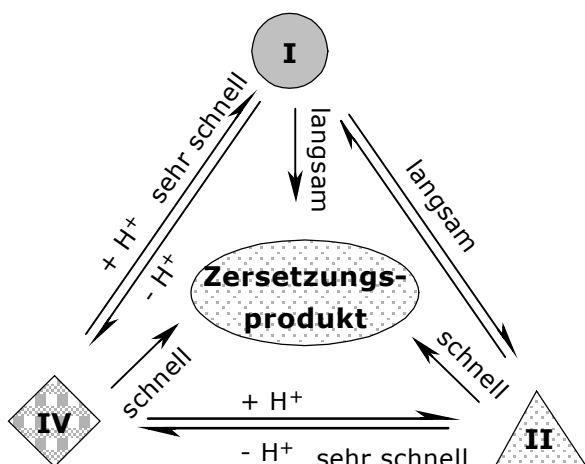


Abbildung 4-9: Zersetzungsdreieck für DEHP.

Komplexbildners die Folge sein. Ein Ergebnis, welches nur bei den SC1-Lösungen so beobachtet werden konnte. Andererseits wären die dort beobachteten Zeitabhängigkeiten mit einer linearen Ausgleichsfunktion ebenfalls gut zu beschreiben gewesen. Es könnte sich bei der von DEHP beobachteten Zersetzungsreaktion somit um ein komplexeres Reaktionsgeschehen als beispielsweise dem einer einfachen Kinetik I. oder Pseudo-

I. Ordnung handeln – auch wenn das anscheinend experimentell belegt wurde. Die Vermutung, dass Cholin als Opferreduktionsmittel in Erscheinung tritt, kann zwar die geringere Geschwindigkeitskonstante in den NC-Lösungen erklären, nicht aber den linearen funktionellen Zusammenhang zwischen der Komplexbildnerkonzentration und der Badzeit.

Das in relativ hoher Konzentration vorliegende Fe könnte, neben dem in der Lösungen vorhandenen Cu, die Zersetzung von H_2O_2 katalysieren. Bei dieser Reaktion könnten durch die Bildung reaktiver Sauerstoffspezies Komplexbildner, welche sich in unmittelbarer Nähe dieses Prozesses befinden, direkt durch diese oxidiert werden. Andererseits könnte der Komplexbildner auch durch eine intermediär, in hoher Oxidationsstufe vorliegende, in diesem Falle, Eisenspezies oxidiert werden, wobei letztere dabei reduziert wird. Der zu beobachtende Zusammenhang zwischen der Komplexbildnerkonzentration und dem Badalter könnte dann, gemäß dem Vorbild des *Michaelis-Menten-Mechanismus*, in zwei Extrembereiche eingeteilt werden ^{[222], [223]}. Zu Beginn der Reaktion ist so viel Substrat in der Lösung vorhanden, dass der Katalysator andauernd seine katalytischen Zyklen durchführen kann. Damit hinge die Konzentrationsabnahme des Komplexbildners nur von der Konzentration des Katalysators und der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ab, mit welcher der Katalysator das Produkt generiert. Eine annähernd lineare Konzentrationsabhängigkeit ist dann die Folge. Sollten während der Reaktionszeit neue katalytisch aktive Zentren entstehen, dann sollte sich die Konzentrationsverminderung des Komplexbildners beschleunigen. Liegt dessen Konzentration oberhalb einer bestimmten Schwellkonzentration, so kann die Konzentrationsabhängigkeit vom Badalter immer noch linear erfolgen. Sobald diese Schwellkonzentration unterschritten wird, nimmt die Konzentrationsabhängigkeit eine annähernd exponentielle Form an. Die exponentielle Zeitabhängigkeit ergibt sich, sobald die Sättigung des Katalysators unterschritten wird.

Diskussion

Dieser Übergang einer linearen zur exponentiellen Zeitabhängigkeit konnte hier aufgrund des eingeschränkten Messintervalls nicht beobachtet werden. Die katalytische Zersetzung von H_2O_2 setzt jedoch eine freie Koordinationsstelle am katalytischen Zentrum (z. B. Fe) voraus ^[192]. Im Falle des oktaedrischen $[\text{Fe}(\text{DEHP})_3]$ -Komplexes sollten alle Koordinationsstellen von Fe besetzt sein. Demgemäß werden die Komplexe in der Literatur als nicht *fentonaktiv* beschrieben ^[209]. Die in den Reinigungslösungen relativ hohen Konzentrationen von H_2O_2 könnten dennoch zu einer fentonartigen Reaktion führen. Die freie Koordinationsstelle könnte durch die (teilweise) Verdrängung eines Liganden aus der Koordinationssphäre von Fe durch das in sehr großem Überschuss vorliegende H_2O_2 oder das sehr viel nucleophilere Hydroperoxidanion erreicht werden. Die Schaffung einer siebten Koordinationsstelle, wie das bei dem Chelatkomplex zwischen EDTA und Fe beobachtet wurde (aber für den Triskomplex aus *DEHP* und Fe in der Literatur nicht beschrieben ist) und welche im Regelfall von H_2O okkupiert wird, würde alternativ die benötigte Koordinationsstelle liefern ^[193]. Anschließend, unter dem Einfluss des Metallzentrums stattfindende Homolyse der Sauerstoffbindung von H_2O_2 würde ein Hydroxylradikal generieren. Diese könnten einen der an das Eisenzentrum gebundenen Komplexbildner oxidieren. Alternativ könnte die Bildung in der Literatur zitierter reaktiver Intermediate von Fe und deren Wirkung als Oxidationsmittel die Oxidation des Komplexbildners erwirken. Die Katalyse verläuft um so effektiver, je mehr Katalysator in der Lösung vorhanden ist. Das ist bei den TPM- bzw. den NC-Reinigungslösungen im Vergleich zu den SC1-Lösungen aufgrund der geringeren Reinheit der verwendeten Ausgangschemikalien, sprich der Basen, der Fall. Weiterhin beeinflusst die Amminkomplexbildung, wie in der Literatur berichtet wird, die katalytische Aktivität von Cu. Wird TMAH anstelle von NH_3 verwendet, dann ändert sich die Reaktivität von Cu, was vermutlich in der mit der Koordination von H_2O_2 an Cu konkurrierenden und der in TMAH enthaltenden fehlenden Amminkomplexbildung ammoniakalischer Lösungen begründet ist ^[224]. In den beiden Reinigungslösungen, NC und TPM, liegt also außer *DEHP* kein weiterer Komplexbildner für Cu vor. Da die Komplexbildungskonstante von Cu mit *DEHP* ~ 17 Größenordnungen geringer ist als die von Fe, ist die vollständige Komplexbildung von Cu sehr viel sensibler gegenüber den in den Reinigungslösungen stattfindenden Konzentrationsänderungen des Komplexbildners. Darüber hinaus wird in der Literatur berichtet, dass Cu, in äquimolarer Konzentration vorliegend, Fe aus Komplexen der Pyridinonkomplexbildner verdrängen konnte – trotz der sehr viel geringeren Komplexbildungskonstanten von Cu ^[225]. Die Oxidation von *DEHP* durch H_2O_2 führt, im Wettbewerb der Komplexbildung mit NH_3 , zu einer Freisetzung von Cu aus den mit *DEHP* gebildeten Komplexen. Berechnungen der Komplexbildungsgleichgewichte für $1/4/20$ SC1-artige Bedingungen zeigen, dass zu Beginn der Reaktion, d. h., wenn die Konzentration von *DEHP* 3,2 mM

beträgt, $\sim 0,95$ % des in der Lösung vorhandenen Cu (Tabelle 4-3) als Tetramminkomplex vorliegt. Nach dem Verlauf von vier Halbwertszeiten von *DEHP* liegt Cu bereits zu ~ 71 % in Form des Tetramminkomplexes vor, obschon das Verhältnis von *DEHP* zu Cu $\sim 3 \cdot 10^4$ beträgt. Vergleichbar gestaltet sich die Situation bei Ni, welches die *Fenton-Reaktion* ebenfalls zu katalysieren vermag ^[152]. Ni tritt bereits zu Beginn der Reaktion zu ~ 68 % in Form des entsprechenden Tetramminkomplexes auf. Durch die Verdrängung des Ammoniaks durch H_2O_2 aus der Koordinationssphäre könnte eine fentonartige Reaktion initiiert werden. Die Koordinierung durch NH_3 entfällt in den TPM- und NC-Reinigungslösungen. Hier ist gemäß Berechnungen (nicht dargestellt) Cu vollständig von *DEHP* komplexiert. Doch bei allen Reinigungslösungen konnte die Komplexbildung durch Hydroperoxidanionen nicht mit in Betracht gezogen werden. Diese könnten aufgrund ihres im Vergleich zum Komplexbildner sehr hohen Konzentrationsüberschusses den Komplexbildner aus der Koordinationssphäre verdrängen und so die *Fenton-Reaktion* einleiten.

Die für die NC-Lösungen bestimmten geringeren Geschwindigkeitskonstanten könnten, auch im Falle der katalytisch initiierten Zersetzung des Komplexbildners, der Anwesenheit von Cholin zugeordnet werden. Einerseits könnte Cholin mit seiner Hydroxylgruppe eine freie Koordinationsstelle beispielsweise an Eisenkomplexen besetzen, andererseits könnte es jedoch auch hier als Opferreduktionsmittel die Oxidationsgeschwindigkeit von *DEHP* reduzieren, indem es beispielsweise mit Hydroxylradikalen reagiert.

Parallel zur Oxidation des Komplexbildners findet die Dissoziation der Komplexe statt. Die Rekoordinierung freigesetzter Metallionen zu den entsprechenden Eisen- und Kupferkomplexen wird als langsam beschrieben ^{[225], [226]}. Die Koordinierung verläuft vermutlich schneller mit der tautomeren Form II als mit der Form I ab (Abbildung 3-29). Deren Maximalkonzentration ist aber durch das langsame Tautomerengleichgewicht und die mögliche Oxidation durch H_2O_2 bestimmt. Vermutlich kann sich keine Gleichgewichtskonzentration einstellen, da die Einstellung durch fortschreitende Oxidation des Tautomers II permanent gestört wird.

Als Folge hiervon liegt bezogen auf die Konzentration von Al nicht mehr ein 650-facher oder 210-facher, sondern ein deutlich geringerer effektiver Konzentrationsüberschuss des Komplexbildners vor. Eine starke negative Beeinflussung des Komplexbildungsgleichgewichts erscheint damit, selbst bei Konzentrationsüberschuss des Komplexbildners, plausibel. Die katalytische Zersetzung des Komplexbildners würde somit über die in der Literatur berichtete kinetische Hemmung der Rekoordinierung katalytisch aktiver Metallionen noch gefördert werden. Die beispielhafte Darstellung der Speziesverteilung der Kontaminanten in der Abbildung 4-7 ist somit nur als vereinfachend zu betrachten, da sie die kinetischen Aspekte der Tautomerie nicht mit berücksichtigen kann.

Die mit der Oxidation des Komplexbildners einhergehende Konzentrationsverminderung lässt darüber hinaus den Verdünnungseffekt in Erscheinung treten. Die vollständig koordinierten Metallionen, Triskomplexe bei Al, Fe, Zn und Ni bzw. Biskomplexe bei Cu, unterliegen der Komplexdissoziation zu Gunsten der Bildung von Bis-, Monokomplexen und den freien Metallionen. Das Redoxpotential des Fe(III)-Bis(DEHP)-Komplexes ist zu niedrig, um durch das Superoxidradikal reduziert zu werden – des durch Fe(III) katalysierten *Haber-Weiss-Mechanismus* (Gleichung 2-10). Jedoch stehen nunmehr zwei freie Koordinationsstellen zur Verfügung, an die H₂O₂ bzw. Hydroperoxidanionen koordinieren können ^[226]. Dieser Schritt kann wiederum initiierend zur katalytischen Zersetzung von H₂O₂ beitragen. Alternativ könnte in dem gebildeten Komplex Sauerstoff direkt auf die Komplexbildner als Substrate übertragen werden ^{[227], [228]}.

Die Stabilität von H₂O₂ als auch die des Komplexbildners in den Reinigungslösungen kann in beiden Fällen als eine Funktion der sich in der Lösung befindenden Übergangsmetalle angesehen werden. Insbesondere die letztere Überlegung könnte den teilweise unerwarteten funktionalen Zusammenhang zwischen dem Badalter der Reinigungslösung und der Komplexbildnerkonzentration erklären. Demzufolge könnte es bei der Zersetzung des Komplexbildners um eine Überlagerung von zwei miteinander konkurrierenden, die Zersetzung hervorrufende Reaktionen handeln. Die Annahme, dass sich dabei um eine einfache Kinetik I. Ordnung handelt ist demzufolge nur scheinbar gerechtfertigt. Zum einen kann der Komplexbildner vom H₂O₂ selbst zu einem nicht mehr komplexierend wirkenden Oxidationsprodukt oxidiert werden, zum anderen stünde diese Zersetzung in Konkurrenz zur eventuell effektiveren katalytischen Oxidation des Komplexbildners. Insbesondere für die letztere Reaktionsmöglichkeit kann als klassisches Beispiel die durch den Chelatkomplex aus Fe(III) und EDTA katalysierte Zersetzung von H₂O₂ herangezogen werden.

Es ist deshalb zu vermuten, dass möglicherweise der katalytische Anteil der Zersetzung des Komplexbildners zurückgedrängt werden könnte, sofern die Konzentration der Übergangsmetalle in der Lösung reduziert werden würde. Dies kann u. a. durch den Einsatz der in der industriellen Produktion üblichen Reinraumbedingungen erzielt werden. Im konkreten Fall war das nicht möglich, sodass die konsequente Umsetzung zu einer deutlich höheren Stabilität der Reinigungslösungen und des Komplexbildners beitragen sollte. Die Halbwertszeit der Komplexbildner ist demnach sowohl als eine Funktion deren Struktur und deren Oxidationsbeständigkeit wie auch als Funktion deren intrinsischer Metallgehalte aufzufassen. Die konsequente Reduktion des Letzteren sollte so zu einer erhöhten Lebensdauer des Komplexbildners selbst als auch der Lebensdauer des Reinigungsbades führen können.

5. ZUSAMMENFASSUNG

In der Arbeit wurden neue Komplexbildner für die nasschemische, alkalische Reinigung von Siliciumhalbleiteroberflächen vorgestellt. Dabei handelte es sich neben kommerziell verfügbaren Verbindungen, wie beispielsweise *Tiron*, um den Chelatbildner *Pyriman* und die vielversprechende Gruppe der 3-Hydroxypyridin-4(1*H*)-on-Komplexbildner („Pyridinone“). Insbesondere Letztere sind als effiziente Eisenkomplexbildner von präklinischen Untersuchungen zur Therapie von Eisenstoffwechselerkrankungen bekannt und haben deshalb großes Interesse hervorgerufen.

Die Darstellung von *Pyriman* und der Pyridinone war in befriedigenden bis guten Ausbeuten mit herkömmlichen Syntheseschritten möglich. Die Synthese konnte somit die im Abschnitt 1.2.1 erwähnten Anforderungen an die Komplexbildner befriedigen.

Hinsichtlich der an die Strukturierung von Halbleitermaterialien geknüpften, jedoch bei der Präparation der Komplexbildner nicht realisierten Reinheitsbedingungen, wiesen diese einen teilweise erheblichen Kontaminationsgrad durch Metalle auf. Demzufolge hätten die Komplexbildner als potentielle Kontaminationsquellen bei der SC1-Reinigung von Siliciumsubstraten wirken können. Letzteres konnte jedoch im Rahmen der zehnminütigen Immersionsdauer in 1/4/20 SC1 bei 70 °C weitgehend ausgeschlossen werden.

Der Trend bei der nasschemischen Reinigung von Halbleitersubstraten mit immer stärker verdünnten Reinigungslösungen und reduzierten Reinigungsbadtemperaturen zu arbeiten, sollten dieses und die folgend zusammengefassten Ergebnisse noch weiter begünstigen.

Es wurden Reinigungsexperimente mit Siliciumsubstraten und mit den Reinigungslösungen absichtlich zugesetzten Kontaminanten durchgeführt, um die Wirkungen der einzelnen Verbindungen besser studieren zu können. Es wurden die Metalle Al, Fe, Zn, Cu, Ni und Cr, die in der Halbleiterproduktion als gängige Kontaminanten auftreten, untersucht. Die Metalle Zn, Ni und Cu spielen in der SC1-Lösung, mit abnehmender Gewichtung in der genannten Reihenfolge, aufgrund deren Ammin-Komplexbildung keine nennenswerten Rolle als Oberflächenkontaminanten. Cr(III) wird in der SC1-Lösung zu Chromat oxidiert und kontaminiert aus diesem Grund die Oberfläche ebenfalls nicht. Dem gegenüber sind Al und Fe unter den gewählten Bedingungen sehr starke Oberflächenkontaminanten. Prinzipiell eignen sich fast alle untersuchten Komplexbildner, die Siliciumoberfläche vor der Kontamination durch Fe aus SC1 zu schützen. Hinsichtlich ihrer Wirksamkeit gegenüber Al und Zn wurden sie jedoch deutlich diskriminiert. Daraus schlussfolgernd ist der Einsatz

Zusammenfassung

mehrerer Komplexbildnern erforderlich, um die Kontaminationsgefahr der Siliciumoberfläche durch alle genannten Metalle gezielt kontrollieren und über einen gewissen Schwellenwert vermeiden zu können. Die Wirkung von *Pyrinan* und der Pyridinone ist vergleichbar, meistens jedoch deutlich besser, als die herkömmlicher Poly(α -aminomethylencarbonsäuren) (z. B. EDTA, Untersuchungen von IMEC). Sie erzielen Oberflächenkonzentrationen kritischer Kontaminanten (z. B. Fe) in der Größenordnung, die für die Prozessierung aktueller und künftiger Generationen von Bauelementen erforderlich sind. Konsequenterweise sind deshalb sowohl *Pyrinan* als auch die Pyridinonkomplexbildner und deren Verwendungszweck zum Patent angemeldet worden ^{[229], [230]}.

In einem weiteren Teil der Arbeit wurde die Eignung der Komplexbildner bestimmt, hochkonzentrierte, den Halbleiterspezifikationen entsprechende Lösungen von H_2O_2 stabilisieren zu können. Die Stabilität wurde in Abhängigkeit von drei vorgegebenen Lagerungstemperaturen verfolgt. Sowohl die vorgestellten Verbindungen als auch die als Referenzsubstanz mituntersuchte Verbindung *Dequest*[®] 2060s konnten die an einen geeigneten Stabilisator gestellten Bedingungen nicht befriedigen. Lediglich die nicht stabilisierte Lösung von H_2O_2 , die Referenzprobe, besaß eine, über den gesamten Beobachtungszeitraum ausreichende Stabilität. Das mangelhafte Abschneiden der vorgestellten Verbindungen als potentielle Stabilisatoren wird deren partieller bzw. vollständiger Oxidation durch H_2O_2 zugeordnet und ist am Beispiel von *Dequest*[®] 2060s weiter diskutiert worden. Im Zuge der Oxidation werden die intrinsischen Metallkontaminationen der Komplexbildner freigesetzt, wodurch die Kontaminanten in die Lage versetzt werden können, in das Reaktionsgeschehen katalytisch einzugreifen und die Zersetzung der Proben zu beschleunigen.

Die Lagerung der Komplexbildner in konzentriertem NH_3 stellt die Alternative zur Lagerung in H_2O_2 dar, wenn man zu einem fertig einsetzbaren, industriellen Produkt für die nasschemische Reinigung von Halbleiteroberflächen gelangen möchte, welches eine einstufige alkalische Reinigung (*APM+*[®]) ermöglicht. Hier konnten bis auf die Proben, welche *Tiron* als Komplexbildner enthielten, keine Besonderheiten festgestellt werden. Die mit *Tiron* versetzten Proben führen bereits nach sehr kurzer Lagerungsdauer zu einer intensiv rot gefärbten Lösung, die der im Alkalischen und durch Luftsauerstoff erfolgenden Oxidation von *Tiron* durch Luftsauerstoff zugerechnet wird.

Eine, die Reinigungsexperimente ergänzende und wichtige Information, stellt die Stabilität der Komplexbildner und durch diese bedingt die der gesamten Reinigungslösung dar. Letztere wurde durch die titrimetrische Bestimmung der Konzentration von H_2O_2 ausgesuchter Reinigungslösungen bestimmt. Die Stabilität des Komplexbildners *DEHP* wurde stellvertretend für die ganze Gruppe (der einfachen Pyridinone) in verschiedenen, in der Halbleiterfertigung

üblichen, alkalischen, H₂O₂ enthaltenden Reinigungslösungen untersucht. Die Stabilitätsbestimmungen von *DEHP*, ausgedrückt in Form dessen Halbwertszeit der Zersetzung in den Reinigungslösungen, wurden mit Hilfe der UV/Vis-Spektralphotometrie durchgeführt. Im Zuge der Stabilitätsbestimmungen wurde festgestellt, dass der Komplexbildner *DEHP* die Reinigungslösungen zwischen drei (im Fall von 1,65/1/5 TPM) bis vier (im Fall von ¼/20 SC1 und von 1,65/1/5 NC) Halbwertszeiten zu stabilisieren vermag. Darüber hinaus wurde festgestellt, dass *DEHP* die niedrigste Halbwertszeit in Reinigungslösungen mit TMAH als Base und die höchste in solchen mit Cholin besitzt. Die in den ¼/20-SC1-Lösungen, also mit NH₃ als Base, nimmt die mittlere Stellung der drei untersuchten Typen von Reinigungslösungen ein. Diese Abstufung der Stabilitäten wird einerseits dem individuellen komplexierenden Potential der einzelnen Basen als auch der von Cholin vermuteten Rolle, in der Reinigungslösung als *Opferreduktionsmittel* zu wirken und damit die Lebensdauer (Halbwertszeit) des Komplexbildners zu fördern, zugeordnet.

Die UV/Vis-Spektralphotometrie hat sich darüber hinaus bei den Untersuchungen als einfach handhabbares und möglicherweise auch leicht automatisierbares Quantifizierungsverfahren zur Implementierung in bereits bestehende Reinigungsanlagen erwiesen.

6. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. Wenski, G. Hohl, P. Storck, I. Grössmann, *Chem. Unserer Zeit* 2003, **37**, 198 – 208
- [2] C. Heedt, *Vom Sand zum Siliciumwafer*, Begleit-CD zur 2. Dresdner Sommerschule für Mikroelektronik, 2001
- [3] <http://public.itrs.net/Files/2003ITRS/Home2003.htm>; Kapitel *Introduction*, Seite 10, *International Technology Roadmap for Semiconductors*, 2003
- [4] A. Thies, *Galvanotechnik* 2002, **11**, 2837 – 2843
- [5] K. Reinhardt, *8th International Symposium on Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing*, Short Course, *Basics of Cleaning for Integrated Circuit Manufacturing*, ECS Fall Meeting, Orlando, 2003
- [6] M. Toofan, J. Chu, *Cleaning Solutions in the Semiconductor Wafer Manufacturing Process*, Kapitel 5.4, S. 551, in *Handbook for Critical Cleaning*, Hrsg.: B. Kanegsberg, CRC Press, Boca Raton, USA, 2001
- [7] W. Kern, D. Puotinen, *RCA Review* 1970, **31**, 187 – 206
- [8] W. Kern, *J. Electrochem. Soc.* 1990, **137**, 1887 – 1892
- [9] S. Verhaverbeke, K. Christenson, *Organic Contaminant Removal*, Kapitel 8, in *Contamination-Free Manufacturing for Semiconductor and Other Precision Products*, Hrsg.: R. P. Donovan, Marcel Dekker, USA, 2001
- [10] N. Münter, B. O. Kolbesen, W. Storm, T. Müller, *Solid State Phenomena* 2001, **76 – 77**, 115 – 118, *Proceedings of the 5th International Symposium on Ultra Clean Processing of Silicon Surfaces (UCPSS)*, 2000, Scitec Publications Ltd., Schweiz, 2001
- [11] N. Münter, B. O. Kolbesen, T. Storm, W. Müller, *J. Electrochem. Soc.* 2003, **150**, G192 – G197
- [12] H. Morinaga, M. Suyama, T. Ohmi, *J. Electrochem. Soc.* 1994, **141**, 2834 – 2841
- [13] S. Verhaverbeke, *Deposition of Metallic Contaminants from Liquids and Their Removal*, Kapitel 10, in *Contamination-Free Manufacturing for Semiconductor and Other Precision Products*, Hrsg.: R. P. Donovan, Marcel Dekker, USA, 2001
- [14] T. Q. Hurd, H. F. Schmidt, A. L. P. Rotondaro, P. W. Mertens, L. H. Hall, M. M. Heyns, *Proceedings of the Electrochemical Society*, **PV 1995-20**, 277, The Electrochemical Society, Pennington, USA, 1995
- [15] B. Onsia, E. Schellekes, R. Vos, S. De Gendt, O. Doll, A. Fester, B. Kolbesen, M. Hoffman, Z. Hatcher, K. Wolke, P. Mertens, M. Heyns, *Proceedings of the 7th International Symposium on Cleaning*

- Technology in Semiconductor Device Manufacturing*, **PV 2001-26**, 23, Hrsg.: J. Ruzylo, R. Novak, T. Hattori, R. Opila, The Electrochemical Society, Pennington, USA, 2001
- [16] R. Vos, O. Doll, A. Fester, B. O. Kolbesen, M. Lux, K. Kenis, B. Onsia, S. De Gendt, E. Schellekes, Z. Hatcher, P. Mertens, M. Heyns, *Solid State Phenomena 2001*, **76 - 77**, 119 - 122, *Proceedings of the 5th International Symposium on Ultra Clean Processing of Silicon Surfaces (UCPSS)*, 2000, Scitec Publications Ltd., Schweiz, 2001
- [17] L. Fabry, T. Ehmann, M. Wieser, C. Mantler, *VDI-Berichte* 1999, **1482**, 69 - 78
- [18] G. Vereecke, F. Holsteyns, J. Veltens, M. Lux, S. Arnauts, K. Kenis, R. Vos, P. Mertens, M. Heyns, Abstract 778, *8th International Symposium on Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing*, Orlando, Florida, USA, 2003
- [19] F. Holsteyns, A. Riskin, P.W. Mertens, Abstract 780, *8th International Symposium on Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing*, Orlando, Florida, USA, 2003
- [20] G. K. Celler, D. L. Barr, J. M. Rosamilia, *Electrochemical and Solid State Letters* 2000, **3**, 47 - 49
- [21] G. Kumar, S. Beaudoin, Abstract 783, *8th International Symposium on Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing*, Orlando, Florida, USA, 2003
- [22] A. A. Busnaina, I. I. Kashkoush, G. W. Gale, *J. Electrochem. Soc.* 1995, **142**, 2812 - 2817
- [23] G. W. Gale, A. A. Busnaina, *Particulate Sci. & Technol.* 1999, **17**, 229 - 238
- [24] M. Beck, *Megasonic Cleaning Action*, Kapitel 2.5, in *Handbook for Critical Cleaning*, Hrsg.: B. Kanegsberg, CRC Press, Boca Raton, USA, 2001
- [25] M. Meuris, S. Verhaverbeke, P. W. Mertens, M. M. Heyns, L. Hellemans, Y. Bruynseraede, A. Philipossian, *Jpn. J. Appl. Phys.* 1992, **31**, L1514 - L1517
- [26] D. Walz, J.-P. Joly, G. Kamarinos, *Appl. Phys. A* 1996, **62**, 345 - 353
- [27] A. A. Istratov, H. Hieslmair, E. R. Weber, *Appl. Phys. A* 1999, **69**, 13 - 44
- [28] S. De Gendt, D. M. Knotter, K. Kenis, P. W. Mertens, M. M. Heyns, *J. Electrochem. Soc.* 1998, **145**, 2589 - 2594
- [29] A. A. Istratov, H. Hieslmair, E. R. Weber, *Appl. Phys. A* 1999, **69**, 489 - 534
- [30] A. A. Istratov, H. Hieslmair, E. R. Weber, *Physica B* 1999, **273 - 274**, 412 - 415

- [31] G. Weyer, A. Burchard, M. Fanciulli, V. N. Fedoseyev, H. P. Gunnlaugsson, V. I. Mishin, R. Sielemann, The ISOLDE Collaboration, *Physica B* 1999, **273 – 274**, 363 – 366
- [32] A. A. Istratov, E. R. Weber, *Appl. Phys. A* 1998, **66**, 123 – 136
- [33] C. Flink, H. Feick, S. A. McHugo, A. Mohammed, W. Seifert, H. Hieslmair, T. Heiser, A. A. Istratov, E. R. Weber, *Physica B* 1999, **273 – 274**, 437 – 440
- [34] S. K. Estreicher, *Physica B* 1999, **273 – 274**, 424 – 428
- [35] W. R. Anderhold, N. Shah, S. Bogen, A. Bauer, E. P. Burte, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 1996, **429**, 275 – 280
- [36] J. Kato, Y. Maruo, *J. Electrochem. Soc.* 1992, **139**, 1756 – 1759
- [37] H. Shimizu, *J. Electrochem. Soc.* 1997, **144**, 4335 – 4340
- [38] D. A. Ramappa, W. B. Henley, *J. Electrochem. Soc.* 1999, **146**, 2258 – 2260
- [39] C. K. Williams, R. W. Hamaker, S. G. Ganesan, R. T. Kuehn, K. R. Schwartzel, J. O'Sullivan, *J. Electrochem. Soc.* 1995, **142**, 303 – 311
- [40] W. D. Scott, A. Stevenson, *J. Electrochem. Soc.* 2004, **151**, G8 – G12
- [41] S. Verhaverbeke, *Deposition of Metallic Contaminants from Liquids and Their Removal*, Kapitel 10, in *Contamination-Free Manufacturing for Semiconductor and Other Precision Products*, Hrsg.: R. P. Donovan, Marcel Dekker, USA, 2001
- [42] Merck, 31 % H₂O₂ SLSI 10 Selectipur[®], *Chemicals & Containers 2002*, CD-ROM-Ausgabe, Merck Electronic Chemicals
- [43] S. Croft, B. C. Gilbert, J. R. Lindsay Smith, J. K. Stell, W. R. Sanderson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* 1992, 153 – 160
- [44] D. M. Knotter, S. De Gendt, P. W. Mertens, M. M. Heyns, *J. Electrochem. Soc.* 2000, **147**, 736 – 740
- [45] M. Asano, T. Cho, H. Muraoka, Abstract 354, S. 911, The Electrochemical Society Extended Abstracts, **76 – 2**, Las Vegas, USA, 1976
- [46] M. Toofan, J. Chu, *Cleaning Solutions in the Semiconductor Wafer Manufacturing Process*, Kapitel 5.4, S. 554 f., in *Handbook for Critical Cleaning*, Hrsg.: B. Kanegsberg, CRC Press, Boca Raton, USA, 2001
- [47] G. Loibnegger, Begleit-CD zur 2. Dresdner Sommerschule für Mikroelektronik, 2001
- [48] A. R. Martin, M. Bayens, W. Hub, P. W. Mertens, B. O. Kolbesen, *Techniques and Challenges for 300 mm Silicon: Processing, Characterization, Modelling and Equipment*, *Proceeding of the European Material Research Society (E-MRS)* 1998, **81**, Elsevier Science Ltd, Großbritannien, 1998
- [49] M. Bayens, W. Hub, B. O. Kolbesen, A. R. Martin, P. W. Mertens, *Solid State Phenomena* 1999, **65 – 66**, 18 – 21, *Proceedings of the 4th*

- International Symposium on Ultra Clean Processing of Silicon Surfaces (UCPSS)*, 1998, Scitec Publications Ltd., Schweiz, 1999
- [50] A. R. Martin, M. Bayens, W. Hub, P. W. Mertens, B. O. Kolbesen, *Microelectronic Engineering* 1999, **45**, 197 – 208
- [51] B. O. Kolbesen, M. Bayens O. Doll, A. Fester, Y. Filbrandt, H. Herrmann, W. Hub, A. R. Martin, P. W. Mertens, H. Stelter, R. Vos, *Proceedings of the 3rd International Symposium on Advanced Science and Technology of Silicon Materials* 2000, 365, Kona, Hawaii 2000, The 145th Committee on Processing and Characterization of Crystals, The Japan Society for the Promotion of Science (JSPS), Osaka, Japan, 2000
- [52] T. M. Pan, T. F. Lei, T. S. Chao, M. C. Liaw, F. H. Ko, C. P. Lu, *J. Electrochem. Soc.* 2001, **148**, G315 – G320
- [53] Glenn W. Gale, D. L. Rath, E. I. Cooper, S. Estes, H. F. Okorn-Schmidt, J. Brigante, R. Jagannathan, G. Settembe, E. Adams, *J. Electrochem. Soc.* 2001, **148**, G513 – G516
- [54] O. Doll, S. Metzger, B. O. Kolbesen, Reinigung von Siliciumoberflächen: Aspekte von Reinigungslösungen mit Komplexbildnern, in *Halbleitermaterialien, Prozesstechnologie und Diagnostik*, Freiburger Siliciumtage 2003, Freiburger Forschungsforum, 54. Berg- und Hüttenmännischer Tag 2003, H.-J. Möller, G. Roewer, Herausgeber, Technische Universität Bergakademie Freiberg, Freiburger Forschungshefte: B 327 Werkstofftechnologie, ISBN 3-86012-218-5, Deutschland, 2003
- [55] T. S. Chao, C. H. Yeh, T. M. Pan, T. F. Lei, Y. H. Li, *J. Electrochem. Soc.* 2003, **150**, G530 – G507
- [56] B. O. Kolbesen, O. Doll, S. Metzger, *Proceedings of the 4th International Symposium on Advanced Science and Technology of Silicon Materials* 2004, 56 – 62, Kona, Hawaii, 2004, The 145th Committee of the Japan Society for the Promotion of Science (JSPS), Osaka, Japan, 2004
- [57] R. Vos, M. Lux, S. Arnauts, K. Kenis, M. Maes, B. Onsia, J. Snow, F. Holsteyns, G. Vereecke, P. W. Mertens, M. M. Heyns, O. Doll, A. Fester, B. O. Kolbesen, T. Hackett, M. Hoffmann, *Solid State Phenomena* 2003, **92**, 27 – 32, *Proceedings of the 6th International Symposium on Ultra Clean Processing of Silicon Surfaces (UCPSS)*, 2002, Scitec Publications Ltd., Schweiz, 2003
- [58] R. Chiarello, R. Parker, M. Tritapoe, *Micromagazine* 2000, **6**
- [59] M. G. Tritapoe, R. Chiarello, *Semiconductor Fabtech*, 8th edition, 239 – 243
- [60] P. Garnier, G. Horellou, J. J. Calvier, D. Labaty, D. Levy, *Solid State Phenomena* 2005, **103 – 104**, 41 – 44, *Proceedings of the 7th*

- Conference on Ultra Clean Processing of Silicon Surfaces 2004*, Scitec Publications Ltd., Schweiz, 2005
- [61] E. Bellandi, A. Elbaz, R. Piagge, F. Pipia, M. Alessandri, *Solid State Phenomena 2005*, **103 – 104**, 107 – 110, *Proceedings of the 7th Conference on Ultra Clean Processing of Silicon Surfaces 2004*, Scitec Publications Ltd., Schweiz, 2005
- [62] A. E. Martell, R. D. Hancock, *Metal Complexes in Aqueous Solution*, S. 74 – 82, Plenum Press, New York, USA, 1996
- [63] Jander Jahr, *Maßanalyse*, S. 219, 15. Aufl., de Gruyter, Berlin, Deutschland, 1989
- [64] Reagenzien, E. Merck, *Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex*, S. 22 f.
- [65] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, S. 878 ff., 91. – 100. Aufl., de Gruyter, Berlin, Deutschland, 1985
- [66] A. E. Martell, R. D. Hancock, *Metal Complexes in Aqueous Solution*, S. 44, Plenum Press, New York, USA, 1996
- [67] http://www.uniterra.de/rutherford/tab_ior.htm
- [68] A. R. Martin, W. Hub, B. O. Kolbesen, *Aqueous Solution for Cleaning a Semiconductor Substrate*, Patent, US6,066,609, 2000
- [69] H. Schäfer, A. Lechner, E. Pammer, W. Rieger, W. Bensch, V. Penka, *Method for Removing Metal Impurities on Semiconductor Crystal Surfaces*, Patent, DE3822350, 1990
- [70] I. Hayashida, M. Kakizawa, *Surface Treating Agents and Treating Process for Semiconductors*, Patent, US5,840,127, 1998
- [71] T. Kiss, K. Atkári, M. Jezowska-Bojczuk, P. Decock, *J. Coord. Chem.* 1993, **29**, 81 – 96
- [72] J. A. Kennedy, H. K. J. Powell, *Aust. J. Chem.* 1985, **38**, 659 – 667
- [73] E. S. Jayadevappa, P. B. Hukkeri, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1968, **30**, 157 – 159
- [74] C. F. Richard, R. L. Gustafson, A. E. Martell, *J. Am. Soc.* 1959, **81**, 1033 – 1040
- [75] A. E. Martell, R. D. Hancock, R. M. Smith, R. J. Motekaitis, *Coordination Chemistry Reviews* 1996, **149**, 311 – 328
- [76] C. Gerard, H. Chehhal, R. P. Hugel, *Polyhedron* 1994, **13**, 591 – 597
- [77] O. Doll, Folienhandout von FMC, Frankfurt a. Main, Mai 1999
- [78] Dequest[®]-Produktbeschreibung von Solutia, ehemals Monsanto
- [79] R. D. Ashford, *Dictionary of Industrial Chemicals*, S. 303, 1. Aufl., Wavelength Publication Ltd., London, Großbritannien, 1994
- [80] R. Vos, O. Doll, A. Fester, B. O. Kolbesen, M. Lux, K. Kenis, B. Onsia, S. De Gendt, E. Schellekes, Z. Hatcher, P. Mertens, M. Heyns, *Solid State Phenomena 2003*, **76 – 77**, 119 – 122, *Proceedings of the 5th International Symposium on Ultra Clean Processing of Silicon Surfaces (UCPSS)*, 2000, Scitec Publications Ltd., Schweiz, 2001

- [81] E. Mutschler, *Arzneimittelwirkungen*, S. 408 & 803, 7. Aufl., Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft Stuttgart, Deutschland, 1997
- [82] L. H. Gade, *Koordinationschemie*, S. 363 ff., 1. Aufl., WILEY-VCH, Weinheim, Deutschland, 1998
- [83] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, S. 160 ff., 2. Aufl., Teubner, Stuttgart, Deutschland, 1995
- [84] K. N. Raymond, C. J. Carrano, *Acc. Chem. Res.* 1979, **12**, 183 – 190
- [85] D. Staiger, *Angew. Chem.* 2002, **114**, 2663 – 2668
- [86] G. J. Kontoghiorghes, L. Sheppard, S. Chambers, *Drug Res.* 1987, **37**, 1099 – 1102
- [87] P. Dobbin, R. C. Hider, A. D. Hall, P. D. Taylor, P. Sarpong, J. B. Porter, G. Xiao, D. van der Helm, *J. Med. Chem.* 1993, **36**, 2448 – 2458
- [88] J. J. Molenda, M. M. Jones, D. S. Johnston, E. M. Walker, Jr., D. J. Cannon, *J. Med. Chem.* 1994, **37**, 4363 – 4370
- [89] B. L. Rai, L. S. Dekhordi, H. H. Khodr, Y. Jin, Z. D. Liu, R. C. Hider, *J. Med. Chem.* 1994, **41**, 3347 – 3359
- [90] Z. D. Liu, H. H. Khodr, Y. Liu, S. L. Lu, R. C. Hider, *J. Med. Chem.* 1994, **42**, 4814 – 4823
- [91] Z. Liu, R. C. Hider, G. S. Tilbrook, Patent, WO9854136, 1998
- [92] R. C. Hider, S. Singh, G. S. Tilbrook, P. S. Dobbin, Patent, US5480894
- [93] G. Schwarzenbach, K. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta* 1963, **46** Fasc. IV (154), 1390 – 1400
- [94] G. Anderegg, F. L`Eplattenier, G. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta* 1963, **46** Fasc. IV (155), 1400 – 1408
- [95] G. Anderegg, F. L`Eplattenier, G. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta* 1963, **46** Fasc. IV (155), 1409 – 1422
- [96] P. K. Singh, M. M. Jones, J. E. Lane, A. Nessel, L. J. Zimmerman, R. Ribeiro-Rodrigues, A. Richter, M. R. Stenger, C. E. Carter, *Drug Res.* 1997, **47**, 311 – 315
- [97] M. M. Jones, P. K. Singh, J. E. Lane, R. R. Rodrigues, A. Nessel, C. C. Suarez, B. J. Bogitsh, C. E. Carter, *Drug Res.* 1996, **46**, 1158 – 1162
- [98] R. C. Hider, T. E. A. Peta, S. Singh, S. Whitehead, Patent, US5256676, 1993
- [99] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, S. 351 ff., 2. Aufl., Teubner, Stuttgart, Deutschland, 1995
- [100] E. Mutschler, *Arzneimittelwirkungen*, S. 811, 803, 7. Aufl., Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft Stuttgart, Deutschland, 1997
- [101] A. E. Martell, R. D. Hancock, *Metal Complexes in Aqueous Solution*, S. 166 ff, Plenum Press, New York, USA, 1996
- [102] L. Simpson, S. J. Rettig, J. Trotter, C. Orvig, *Can. J. Chem.* 1991, **69**, 893 – 900

Literaturverzeichnis

- [103] W. O. Nelson, T. B. Karpishin, S. J. Rettig, C. Orvig, *Inorg. Chem.* 1988, **27**, 1045 – 1051
- [104] W. O. Nelson, S. J. Rettig, C. Orvig, *Inorg. Chem.* 1989, **28**, 3153 – 3157
- [105] D. Clevette, W. O. Nelson, A. Nordin, C. Orvig, S. Sjöberg, *Inorg. Chem.* 1989, **28**, 2079 – 2081
- [106] G. Xiao, D. van der Helm, R. C. Hider, P. S. Dobbin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1992, 3265 – 3271
- [107] R. L. N. Harris, *Aust. J. Chem.* 1976, **26**, 1329 – 1334
- [108] H. Stünzi, R. L. N. Harris, D. D. Perrin, T. Teitei, *Aust. J. Chem.* 1980, **33**, 2207 – 2020
- [109] S. Metzger, *Halbleitersilicium-Renigungschemie mit Komplexbildnern – Untersuchung der Komplexbildnerstabilität mit Hochdruckflüssigkeitschromatographie und Massenspektrometrie*, S. 44 ff., Dissertation, Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt am Main, Deutschland, 2004
- [110] Y. Sun, A. E. Martell, J. Reibenspies, M. J. Welch, *Tetrahedron* 1991, **47**, 357-364
- [111] R. J. Motkaitis, Y. Sun, A. E. Martell, *Inorganica Chimica Acta* 1992, **198 – 200**, 421 – 428
- [112] M. Gomez, J. L. Esparza, J. L. Domingo, P. K. Singh, M. M. Jones, *Toxicology* 1998, **130**, 175 – 181
- [113] R. Klockenkämpfer, *Total-Reflection X-Ray Fluorescence Analysis*, John Wiley & Sons, New York, USA
- [114] Praktikumsscript, *Praktikum zur Instrumentellen Analytik*, Arbeitsgruppe Prof. Dr B. O. Kolbesen, Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main, Deutschland, 1997
- [115] D. A. Skoog, J. J. Leary, *Instrumentelle Analytik*, S. 229 ff. 4. Aufl., Springer, Berlin, Deutschland, 1996
- [116] D. A. Skoog, *ibid.*, S. 163 ff.
- [117] H. F. Schmidt, M. Meuris, P. W. Mertens, A. L. P. Rotondaro, M. M. Heyns, T. Q. Hurd, Z. Hatcher, *Proceedings of the 2nd International Symposium on Ultra-Clean Processing of Silicon Surfaces* 1994, 259 – 266, Acco, Leuven, Belgien, 1995
- [118] S. Pahlke, *Spectrochim. Acta Part B* 2003, **58**, 2025 – 2038
- [119] B. O. Kolbesen, O. Doll, S. Metzger, A. Fester, D. Ceglarek, Y. Filbrandt-Rozario, C. Rittmeyer, *Forschung Frankfurt* 2004, **2**, 43 – 45
- [120] S. Hohmann, *Anwendung der Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse (TXRF) zum Nachweis von Spurenelementen in pharmazeutischen Substanzen*, Dissertation, Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt am Main, Deutschland, 2001

- [121] W. Gottwald, *Statistik für Anwender*, S. 43 – 48, 1. Aufl., WILEY-VCH, Weinheim, Deutschland, 2000
- [122] W. Gottwald, *ibid.*, S. 68 ff.
- [123] <http://www.graphpad.com/www/outlier.htm> und
<http://www.graphpad.com/www/grubbs.htm>
- [124] W. Gottwald, *Statistik für Anwender*, S. 50 ff., 1. Aufl., WILEY-VCH, Weinheim, Deutschland, 2000
- [125] D. C. Harris, *Lehrbuch der Quantitativen Analyse*, S. 1063, 1. Aufl., Vieweg, Wiesbaden, Deutschland, 1997
- [126] S. Metz, *Analytik von Kontaminationen auf Silicioberflächen: Möglichkeiten und Grenzen des VPD-Verfahrens*, S. 48, Dissertation, Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt am Main, Deutschland, 2004
- [127] http://www.fb1.uni-siegen.de/soziolog/personen/ludwigmayerhofer/statistik/statistik_downloads/Statistik_II_7.pdf
- [128] <http://www.dkfz-heidelberg.de/epi/StatMeth/Skripten/heft11k4.pdf>
- [129] <http://medweb.uni-muenster.de/institute/imib/lehre/skripte/biomathe/bio/script6.html>
- [130] H. Offermanns, G. Dittrich, N. Steiner, *Chemie in unserer Zeit* 2000, **34**, 150 – 159
- [131] <http://www.fmc.com>
- [132] S. Metzger, B. O. Kolbesen, *Solid State Phenomena* 2005, **103 – 104**, 221 – 224, *Proceedings of the 7th Conference on Ultra Clean Processing of Silicon Surfaces* 2004, Scitec Publications Ltd., Schweiz, 2005
- [133] Jander Jahr, *Maßanalyse*, S. 197 f., 15. Aufl., de Gruyter, Berlin, Deutschland, 1989
- [134] S. Metzger, private Mitteilungen
- [135] S. N. Lewis, *Oxidation – Techniques and Application in Organic Synthesis*, Kapitel 10, *Peracid and Peroxide Oxidations*, S. 246 ff., Hrsg.: R. L. Augustine, Marcel Dekker, Inc., New York, USA, 1969
- [136] M. B. Smith, *Organic Synthesis*, S. 165 & 324, 1. Aufl., McGraw-Hill Inc., New York, USA, 1994
- [137] S. Metzger, *Halbleitersilicium-Renigungschemie mit Komplexbildnern – Untersuchung der Komplexbildnerstabilität mit Hochdruckflüssigkeitschromatographie und Massenspektrometrie*, S. 66 ff., Dissertation, Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt am Main, Deutschland, 2004
- [138] D. E. Metzler, E. E. Snell, 1955, **77**, 2431 – 2437
- [139] A. E. Martell, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 1990, 1748
- [140] S. Ebel, *Fresenius J. Anal. Chem.* 1992, **342**, 769 – 778
- [141] Gmelin, Sauerstoff, S. 2204, 8. Aufl., Lieferung 7, Systemnummer 3

Literaturverzeichnis

- [142] S. Metzger, *Halbleitersilicium-Renigungschemie mit Komplexbildnern – Untersuchung der Komplexbildnerstabilität mit Hochdruckflüssigkeitschromatographie und Massenspektrometrie*, S. 31 ff., Dissertation, Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt am Main, Deutschland, 2004
- [143] W. Gottwald, *Statistik für Anwender*, S. 115, 1. Aufl., WILEY-VCH, Weinheim, Deutschland, 2000
- [144] R. Schlittgen, *Einführung in die Statistik – Analyse und Modellierung von Daten*, S. 434 ff., 9. Aufl., R. Oldenbourg Verlag, München, Deutschland, 2000
- [145] L. Papula, *Mathematik für Chemiker*, S. 385 ff., 3. Aufl., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, Deutschland, 1991
- [146] D. C. Harris, *Lehrbuch der Quantitativen Analyse*, S. 60 ff., 1. Aufl., Vieweg, Wiesbaden, Deutschland, 1997
- [147] H. Mauser, *Formale Kinetik*, Bertelsmann Universitätsverlag, Gütersloh, Deutschland, 1974
- [148] K. A. Connors, *Chemical Kinetics*, VCH, New York, USA, 1990
- [149] A. R. Katrizky, *Handbook of Heterocyclic Chemistry*, S. 173, Pergamon Press, 1985
- [150] M. A. P. Dankleff, R. Curci, J. O. Edwards, H.-Y. Pyun, *J. Am. Chem. Soc.* 1968, **90**, 3209 – 3218
- [151] J.-W. Chu, B. L. Trout, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, **126**, 900 – 908
- [152] M Strlič, J. Kolar, V. S. Šelih, D. Kočar, B. Pihlar, *Acta Chim. Slov.* 2003, **50**, 619 – 632
- [153] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, S. 62 f., 91. – 100. Aufl., de Gruyter, Berlin, Deutschland, 1985
- [154] Vorlesungsscript „*Chemie in der Atmosphäre*“, Prof. Dr. Jaeschke, Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main, 2004, aus P. Warneck, *Chemistry of the Natural Atmosphere*, Vol. 41, 1988, Academic Press
- [155] R. D. Ashford, *Dictionary of Industrial Chemicals*, S. 964, Wavelength Publications Ltd., London, Großbritannien, 1994
- [156] D. Raabe, *Morde, Macht, Moneten*, S. 42, WILEY-VCH, Weinheim, Deutschland, 2001
- [157] W. Gottwald, *Statistik für Anwender*, S. 190 ff., WILEY-VCH, Weinheim, Deutschland, 2000
- [158] Y. Mori, K. Uemura, K. Shimano, *J. Electrochem. Soc.* 1995, **142**, 3104 – 3109
- [159] M. Schuster, S. Ringmann, R. Gärtner, X. Lin, J. Dahmen, *Fresenius J. Anal. Chem.* 1997, **357**, 258 – 265
- [160] <http://www.peter-greven.de>
- [161] <http://www.specialchem4polymers.com>
- [162] R. Vos, private Mitteilungen

- [163] S. Metz, *Analytik von Kontaminationen auf Siliciumoberflächen: Möglichkeiten und Grenzen des VPD-Verfahrens*, S. 6 f., Dissertation, Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt am Main, Deutschland, 2004
- [164] S. Metz, *ibid.*, S. 55 f.
- [165] A. E. Martell, R. J. Motekaitis, *Determination and Use of Stability Constants*, VCH Publishers, Inc., New York, USA, 1992
- [166] <http://www.dfh.dk/~fi/A317/noter/kap%208%20complex%wpc.pdf>
- [167] D. C. Harris, *Lehrbuch der Quantitativen Analyse*, S. 1039, 1. Aufl., Vieweg, Wiesbaden, Deutschland, 1997
- [168] N. Plyasunova, M. Wang, Y. Zhang, M. Muhammed, *Hydrometallurgy* 1997, **45**, 37 – 51
- [169] N. Plyasunova, Y. Zhang, M. Muhammed, *Hydrometallurgy* 1998, **48**, 43 – 63
- [170] Y. Zhang, M. Muhammed, *Hydrometallurgy* 2001, **60**, 215 – 236
- [171] T. Q. Hurd, A. L. P. Rotondaro, J. Sees, A. Misra, C. Appel, *Proceedings of the 5th International Symposium on Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing*, **PV 97-35**, 105 – 112, Hrsg.: J. Ruzyllo, R. E. Novak, The Electrochemical Society, Pennington, USA, 1997
- [172] L. H. Gade, *Koordinationschemie*, S. 348, 1. Aufl., WILEY-VCH, Weinheim, Deutschland, 1998
- [173] T. Hoshino, M. Hata, S. Neya, H. Morinaga, *J. Electrochem. Soc.* 2004, **151**, G590 – G597
- [174] R. Vos, private Mitteilungen
- [175] M. Maes, M. Lux, R. Vos, private Mitteilungen
- [176] R. Vos, M. Lux, private Mitteilungen
- [177] A. Coeur, J. Alary, *Tenside* 1967, **4**, 65 – 69
- [178] A. Leopold, *Neue Konzepte zur Reinigung von Siliciumoberflächen*, Dissertation, Technische Universität München, Deutschland, 2003
- [179] P. W. Mertens, L. M. Loewenstein, R. Vos, S. De Gendt, T. Bearda, M. M. Heyns, *Proceedings of the 8th International Symposium on Silicon Materials and Technology*, **PV 98-1**, 592 – 606, Hrsg.: H. R. Huff, H. Tsuya, U. Gösele, The Electrochemical Society, Pennington, USA, 1998
- [180] A. F. Hollemann, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, S. 467, 91. – 100. Aufl., de Gryuter, Berlin, Deutschland, 1985
- [181] J. Rämö, M. Sillanpää, *J. Cleaner Prod.* 2001, **9**, 191 – 195
- [182] J. Rämö, M. Sillanpää, *Environ. Sci. Technol.* 2001, **35**, 1379 – 1384
- [183] J. Rämö, *Hydrogen Peroxide – Metals – Chelating Agents: Interactions and Analytical Techniques*, Dissertation, <http://herkules.oulu.fi/isbn9514269756>, Universität Oulu, Finnland, 2003

Literaturverzeichnis

- [184] D. M. Davies, R. M. Jones, *J. Chem. Soc., Perkin Tran. II* 1989, 1323 – 1326
- [185] R. P. Carter, M. M. Crutchfield, R. R. Irani, *Inorg. Chem.* 1967, **6**, 943 – 946
- [186] T. Jaschinski, H. Bachus, O. Kordsachia, J. Odermatt, R. Patt, *Verfahren zur Stabilisierung von alkalischen peroxidhaltenden Bleichflotten für die Bleiche von Zellstoffen und anderen Faserstoffen*, Patent, DE19528843
- [187] *Stabilization of Hydrogen Peroxide at High pH by Dequest 2066*, Bericht von Monsanto, 1994
- [188] R. P. Carter, M. M. Crutchfield, R. R. Irani, *Inorg. Chem.* 1967, **6**, 943 – 946
- [189] D. C. Finnen, A. A. Pinkerton, W. R. Dunham, R. H. Sands, M. O. Funk, Jr., *Inorg. Chem.* 1991, **30**, 3960 – 3964
- [190] D. Bayot, B. Tinant, B. Mathieu, J. Declerque, M. Devillers, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2003, 737 – 743
- [191] G. Tachiev, J. A. Roth, A. R. Bowers, *Chem. Kinet.* 2000, **32**, 24 – 35
- [192] E. Graf, J. R. Mahoney, R. G. Bryant, J. W. Eaton, *J. Biol. Chem.* 1984, **259**, 3620 – 3624
- [193] M. D. Lind, M. J. Hamor, T. A. Haor, J. L. Hoard, *Inorg. Chem.* 1964, **3**, 34 – 43
- [194] A. E. Martell, R. D. Hancock, *Metal Complexes in Aqueous Solution*, S. 48, Plenum Press, New York, 1996
- [195] F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, Plenum Press, 1995
- [196] T. Schnepfensieper, S. Seibig, A. Zahl, P. Tregloan, R. van Eldik, *Inorg. Chem.* 2001, **40**, 3670 – 3676
- [197] J. Oaks, E. G. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1983, 601 – 605
- [198] J. Oaks, C. G. van Kralingen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1984, 1133 – 1137
- [199] C. Walling, M. Kurz, H. J. Schugar, *Inorg. Chem.* 1970, **9**, 931 – 937
- [200] F. Neese, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* 1998, **120**, 12829 – 12848
- [201] A. Jalila Simaan, S. Döpner, F. Banse, S. Bourcier, G. Bouchoux, A. Boussac, P. Hildebrandt, J. Girerd, *Eur. Inorg. Chem.* 2000, 1627 – 1633
- [202] C. Walling, *Acc. Chem. Res.* 1975, **8**, 125 – 131
- [203] D. M. Davies, D. Dunn, M. Haydarali, R. M. Jones, J. M. Lawther, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 1986, 987
- [204] D. T. Sawyer, A. Sobkowiak, T. Matsushita, *Acc. Chem. Res.* 1996, **29**, 409 – 416
- [205] J. P. Hage, A. Llobet, D. T. Sawyer, *Bioorg. & Med. Chem.* 1995, **3**, 1383 – 1388

- [206] T. Fujii, A. Naito, S. Yamaguchi, A. Wada, Y. Funahashi, K. Jitsukawa, S. Nagatomo, T. Kitagawa, H. Masuda, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 2003, 2700 – 2701
- [207] P. Chen, K. Fujisawa, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* 2000, **122**, 10177 – 10193
- [208] www.fmc.com; RGS® 1 Grade
- [209] R. T. Dean, P. Nicolson, *Free Rad. Res.* 1994, **20**, 83 – 101
- [210] C. M. Krishna, J. E. Liebmann, D. Kaufmann, W. DeGraff, S. M. Han, T. McMurry, J. R. Mitchell, A. Russo, *Arch. Biochem. And Biophys.* 1992, **294**, 98 – 106
- [211] J. Bognár, O. Jellinek, *Mikrochim. Acta* 1964, 746 – 759
- [212] R. Kucharkowski, H. G. Döge, *Z. Anal. Chem.* 1968, **238**, 241 – 251
- [213] R. Kucharkowski, *Z. Anal. Chem.* 1970, **249**, 2 – 25
- [214] P. A. Clapp, N. Du, D. F. Evans, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1990, **86**, 2587 – 2592
- [215] G. F. Atkinson, W. A. E. McBryde, *Can. J. Chem.* 1957, **35**, 477 – 487
- [216] B. Nowack, A. T. Stone, *J. Phys. Chem. B* 2002, **106**, 6227 – 6233
- [217] K. H. Homann, *Reaktionskinetik*, S. 117 ff., Dr. Steinkopff Verlag, Darmstadt, Deutschland, 1975
- [218] R. Bock, *Methoden der Analytischen Chemie*, Band 2: Nachweis und Bestimmungsmethoden, Teil 3, S. 247 ff., VCH, Weinheim, Deutschland, 1986
- [219] S. Metzger, Halbleitersilicium-Renigungschemie mit Komplexbildnern – Untersuchung der Komplexbildnerstabilität mit Hochdruckflüssigkeitschromatographie und Massenspektrometrie, S. 38 ff., Dissertation, Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt am Main, Deutschland, 2004
- [220] J. A. Sordo, M. Klobukowski, S. Fraga, *J. Amer. Chem. Soc.* 1985, **107**, 7569 – 7572
- [221] A. El-Jammal, D. M. Templeton, *Electrochim. Acta* 1993, **38**, 2223 – 2230
- [222] H. Mauser, *Formale Kinetik*, S. 118, Bertelsmann Universitätsverlag, Gütersloh, Deutschland, 1974
- [223] R. Bock, *Methoden der Analytischen Chemie*, Band 2: Nachweis und Bestimmungsmethoden, Teil 3, S. 236 f., VCH, Weinheim, Deutschland, 1986
- [224] D. M. Knotter, S. De Gendt, M. Baeyens, P. W. Mertens, M. M. Heyns, *J. Electrochem. Soc.* 1999, **146**, 3476 – 3481
- [225] A. El-Jammal, P. L. Howell, M. A. Turner, N. Li, D. M. Templeton, *J. Med. Chem.* 1994, **37**, 461 – 466
- [226] A. El-Jammal, D. M. Templeton, *Inorg. Chim. Acta* 1996, **245**, 199 – 207
- [227] Y. Nishia, S. Nishino, *Z. Naturforsch.* 2001, Teil C, **56**, 144 – 153

Literaturverzeichnis

- [228] A. Scheurer, P. Mosset, M. Spiegel, R. W. Saalfrank, Transition Metal Catalyzed Epoxidation of Unfunctionalized Alkenes, in Peroxide Chemistry – Mechanistic and Preparative Aspects of Oxygen Transfer, Forschungsbericht, DFG, Hrsg.: W. Adam, Wiley-VCH, Weinheim, Deutschland, 2000
- [229] R. Vos, P. Mertens, A. Fester, O. Doll, B. O. Kolbesen, *Composition Comprising Oxidizing and Complexing Compound*, Patent, US2005/0009207 A1
- [230] R. Vos, P. Mertens, A. Fester, O. Doll, B. O. Kolbesen, *Semiconductor Cleaning Solution*, Patent, WO 2005/001016 A1
- [231] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, S. 232 – 233, 5. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Deutschland, 1995
- [232] R. Schlittgen, *Einführung in die Statistik – Analyse und Modellierung von Daten*, S. 338 ff., 9. Aufl., R. Oldenbourg Verlag, München, Deutschland, 2000
- [233] Origin 4.0 User's Manual, S. 293 & 294, 320 f.
- [234] W. Gottwald, *Statistik für Anwender*, S. 92 – 101, 1. Aufl., WILEY-VCH, Weinheim, Deutschland, 2000
- [235] W. Neubauer, E. Bellgardt, A. Behr, *Statistische Methoden*, S. 456, 2. Aufl., Verlag Vahlen, Deutschland, 2002

7. ANHANG

7.1 Verwendete Chemikalien

β-Alanin	puriss p. a.	Fluka
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	puriss p. a.	Riedel de Häen
1, 4, 7-Triazacyclononan	purum, ≥ 97 %	Fluka
3,4-Dihydroxybenzoesäure (3,4-DHBS)	purum	Fluka
3-Aminopropanol	purum	Fluka
3-Hydroxy-6-methylpyridin		Lancaster
4-Aminobuttersäure	Microselect [®] ≥ 99 %	Fluka
5-Aminovaleriansäure	purum	Fluka
6-Aminocaprinsäure	puriss > 99 %	Fluka
8hqa	purum	Fluka
Aceton	VLSI/p. a.	Ashland
Aceton	p. a.	Merck
Al(NO ₃) ₃ *9 H ₂ O in 0,5 M HNO ₃	AAS	Merck
Benzylchlorid	purum ≥ 99 %	Fluka
CDCl ₃	99,8 % D	eurisotop
Celite		
Cellulosepulver aus Fichtenholz	säuregewaschen	Fluka
CH ₂ Cl ₂	reagent grade/p. a.	Ashland
CH ₂ Cl ₂	p. a.	Merck
Cholin	techn., ~ 50 %	Fluka
Cr(NO ₃) ₃ in 0,05 M HNO ₃	AAS	Fluka
Cu(NO ₃) ₂ *3 H ₂ O in 0,05 M HNO ₃	AAS	Fluka
D ₂ O	99,9 %	Deutero
Dequest [®] 2060s		
Desferal [®]		Novartis
Diethylether	LiChrosolv [®]	Merck
Diethylether	p. a.	Merck
DMHP	98 %	Aldrich
EDTA		Lancaster
Essigsäureethylester	LiChrosolv [®]	Merck
Ethanol	abs.	Ashland
Ethanol	abs. Rotipuran [®]	Roth
Ethanolamin	puriss p. a.	Fluka
Ethylamin, 70 % in H ₂ O	purum	Fluka
Ethylmaltol	98 %	Aldrich
Fe(NO ₃) ₂ in 0,05 M HNO ₃	AAS	Fluka

Anhang

Formalin, 37 %	p. a.	Merck
H ₂ O ₂	Gigabit [®]	Ashland
H ₂ SO ₄	p. a.	Merck
HCl, 37 %	VLSI	Ashland
HF	VLSI-Selectipur [®]	Merck
KI		Acros
Maltol	purum	Fluka
MeOH	VLSI	Ashland
MeOH	p. a.	Merck
Methylamin, 41 % in H ₂ O	purum	Fluka
MgSO ₄	p. a.	Riedel de Häen
Millipore-Wasser	18,2 MΩ-Leitfähigkeit	
Na ₂ S ₂ O ₃	Titrisol	Merck
Na ₂ SO ₄	p. a.	Merck
NaOH	Microselect [®] > 98%	Fluka
n-Butylamin	purum	Fluka
n-Butylamin	purum	Fluka
ND ₃ , 25 %		Fluka
NH ₃	Gigabit [®]	Ashland
NH ₃	VLSI-Selectipur [®]	Merck
Ni(NO ₃) ₂ in 0,5 M HNO ₃	AAS	Merck
n-Propylamin	98 %	Aldrich
Pd/C, 5 %	puriss	Fluka
Pyrocatechol	puriss ≥ 99 %	Fluka
RBS-35		Roth
RBS-50		Roth
Salpetersäure, 69 %	p. a.	Merck
Salpetersäure, 69 %	VLSI-Selectipur [®]	Merck
Stärke, löslich	purum	Fluka
Taurin	puriss p. a.	Fluka
Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH)	purum, ~ 25 %	Fluka
Tiron	p. a.	Fluka
Toluol	p. a.	Merck
Zn(NO ₃) ₃ in 0,05 M HNO ₃	AAS	Fluka

7.2 Instrumentelle Analytik

ESI-Massenspektrometer	VG Platform II	Fa. Fisons Instruments
GF-AAS	1100 B	Fa. Perkin-Elmer
NMR	AM 250 MHz	Fa. Bruker

TXRF	8010	Fa. Atomika Instruments
TXRF	EXTRA IIA	Fa. Atomika Instruments
UV/Vis-Spektralphotometer	Cary 1	Fa. Varian

7.3 Verwendete Laborgeräte

Dispenser	10 ml, 20 ml, 50 ml	Fa. Optifix
Einwegspatel		Fa. Brand
Kunststoffdosen (PP)	500 ml	
Messkolben (PP)	25 ml, 250 ml, 500 ml	Fa. Brand
Messkolben	250 ml, 1000 ml	
Mikroliterpipette	1 – 10 µl	Fa. Eppendorf
Mikroliterpipette	100 – 1000 µl	Fa. Eppendorf
Mikroliterpipette	40 – 200 µl	Fa. Finnigan
Dispenser		Fa. Optifix
pH-Indikatorstäbchen	Acilit [®]	Fa. Merck
pH-Indikatorstäbchen	Neutralit [®]	Fa. Merck
pH-Indikatorstäbchen	Alkalit [®]	Fa. Merck
Pipettenspitzen		Fa. Eppendorf
Reaktionsgefäße	0,5 ml, 1 ml, 1,5 ml	Fa. Eppendorf, Fa. Brand
Schraubdeckelgefäße (PFA)	500 ml	Fa. Nalgene
Schraubdeckelgefäße (PTFE)	15 ml	Fa. Nalgene
Schraubdeckelgefäße (PP)	500 ml	Fa. Nalgene
Schraubdeckelgefäße (PTFE)	50 ml	Fa. Nalgene
Ultraschallbäder		Fa. Sonorex
Vollpipetten (AS)	1 – 10 ml, 25 ml	Fa. Brand
Vorratsdosen (PP)	30 ml, 60 ml	Fa. Nalgene
Waage, 0 – 100 g	Genauigkeit 0,0001g	Fa. Mettler
Waage, 0 – 100 g	Genauigkeit 0,0001g	Fa. Sartorius

Des weiteren sonstige Glasgeräte, die im routinemäßigen Betrieb und bei der Synthese Verwendung finden.

7.4 Synthese der Komplexbildner

Im folgenden wird die Synthese der kommerziell nicht erhältlichen, in der Arbeit verwendeten Komplexbildner dargestellt.

7.4.1 Reinigung der Glasgeräte

Nach der Verwendung wurden die Glasgeräte der im Folgenden beschriebenen Reinigungsprozedur unterzogen. In großen Kunststoffeimern wurden sie über Nacht der Einwirkung einer Tensidlösung (RBS-35[®] oder RBS-50[®] in destilliertem Wasser) ausgesetzt. Die Verwendung der RBS[®]-Tenside sollte die Entfernung aller anhaftenden organischen Reste gewährleisten. Die Behandlung schloss mit einer zehnminütigen Beschallung in einem konventionellen Ultraschallbad ab. Hierfür wurden die Glasgeräte in einem kleinen, mit destilliertem Wasser befüllten und mit wenig RBS[®] versetztem Kunststoffeimer in einem Ultraschallbad platziert. Nach der Beschallung wurden die Glasgeräte mit Reinst-(Millipore)wasser abgespült und in ein frisches Säurebad (pH = 1; destilliertes Wasser mit HNO₃) überführt. In diesem verblieben die Glasgeräte ebenfalls über Nacht. Am kommenden Tag wurden sie im Säurebad einer ebenfalls zehnminütigen Beschallung im Ultraschallbad ausgesetzt, anschließend mit Reinstwasser abgespült und zum Trocknen in einen konventionellen Trockenschrank überführt.

7.4.2 Synthese von Pyninan

Die Synthese von „Pyninan“, welches in der Literatur auch unter den Akronymen TACN-HP und TACN-MeHP zu finden ist, lehnt sich eng an die dort gegebene Vorschrift an ^[110]. Es handelt sich um eine Mannich-Reaktion. 1 g 1, 4, 7-Triazacyclononan (7,74 mmol) wurden in 20 ml Ethanol gelöst und 2,1 g 37 % Formalin (69,9 mmol) zugetropft. 2,6 g 3-Hydroxy-6-methylpyridin (24,05 mmol), gelöst in 8 ml EtOH, wurden anschließend der 1, 4, 7-Triazacyclononan enthaltenden Mischung hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde dann 24 Stunden unter Argon (ein mit Argon befüllter Ballon) refluxiert. Die anfänglich gelbliche Lösung verfärbte sich während des Refluxierens orange. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung wurde die Lösung am Rotationsverdampfer eingengt und der zurückbleibende aufgeschäumte, glasige Rückstand in 10 ml CHCl₃ aufgenommen. Nach dem Abnutschen durch einen Glasfaserfilter, um von unlöslichen Bestandteile zu befreien, wurde die Lösung erneut am Rotationsverdampfer eingengt. Das Rohprodukt wurde (gegebenenfalls mehrfach) aus Toluol umkristallisiert und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält ein braunes Pulver. Typische Ausbeute: 1,9 g (51 %, 3,86 mmol). ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): 2,39 ppm (s, 9 H, -CH₃), 2,82 ppm (s, 12 H, -N-CH₂-CH₂-N-), 3,93 ppm (s, 6 H, N-CH₂-(3-Hydroxy-6-methyl-2-pyridyl)), 6,95 ppm (d, 3 H, -C(3)-H-(3-Hydroxy-6-methyl-2-pyridyl)), 7,17 ppm (d, 3 H, -C(4)-H-(3-Hydroxy-6-methyl-2-pyridyl)). ESI-, m/z: 493,5 ([M - H⁺]⁻; 5,53 %), 492,4 ([M - H⁺]⁻; 32,78 %), 491,4 ([M - H⁺]⁻; 100 %), 371,3 ([M - ((3-Hydroxy-6-methyl-2-pyridyl)methyl) - H⁺]⁻; 4,14 %), 370,4 ([M - ((3-Hydroxy-6-methyl-2-

pyridyl)methyl) - H⁺]; 17,71 %), 107,8 (3-Hydroxy-6-methylpyridin; 21,84 %). CHN-Elementaranalyse, berechnet für C₂₇H₃₆N₆O₃: C 65,87 %, H 7,37 %, N 17,07 %, O 9,75 %; gefunden: C 65,61 %, H 7,32 %, N 16,30 %.

7.4.3 Synthese von DEHP

Bei der Synthese von *DEHP*, wie auch bei allen anderen 3-Hydroxypyridin-4(1*H*)-on-Komplexbildnern, handelt es sich um eine dreistufige Synthese, die aus der Literatur entnommen und gegebenenfalls modifiziert wurde ^[87]. Sofern nichts anders vermerkt, wurde bei allen Präparaten Reinstwasser (Millipore-Wasser) verwendet.

7.4.3.1 3-Benzoyloxy-2-ethyl-4*H*-pyran-4-on (BZEMA)

71,3 g Ethylmaltol (2-Ethyl-3-hydroxy-4*H*-pyran-4-on, 0,509 mol), zuvor in Wasser umkristallisiert, wurden in 550 ml MeOH und 52 ml 10 N NaOH gelöst, wobei eine gelbliche Lösung entstand. 115 ml frisch destilliertes Benzylchlorid ($d^{20} = 1,1$ g/ml; 1 mol) wurden hinzugegossen und anschließend 24 Stunden refluxiert. Am Rotationsverdampfer wurde das meiste MeOH abgezogen. 300 ml Wasser wurden zu dem Rückstand gegossen und das sich abscheidende Öl sowie die wässrige Phase wurden mehrere Male mit jeweils 150 ml CH₂Cl₂ behandelt. Die vereinten Extrakte wurden nun mit 300 ml 5 % NaOH-Lösung und anschließend mit 300 ml Wasser gewaschen und danach über Mg(SO₄)₂ getrocknet. Nach dem Einengen am Rotationsverdampfer blieb ein orangefarbenes Öl zurück. Das Rohprodukt kann durch Destillation im Vakuum gereinigt werden: Sdp. 197/11 mm. Es wurde ein gelb-grünes Öl (3-Benzoyloxy-2-ethylmaltol, BZEMA) erhalten. Ausbeute: 94 g (0,408 mol) oder 80 %. ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): 0,96 ppm (t, 3 H, -CH₃), 2,48 ppm (q, 2 H, -CH₂-), 5,14 ppm (s, 2 H, -O-CH₂-C₆H₅), 6,32 ppm (s, 1 H, C-4), 7,3 ppm (m, 5 H, -C₆H₅), 7,60 ppm (s, 1 H, C-5). ESI+, m/z: 480,4 ([2 M + NH₄⁺]⁺; 3,83 %), 479,4 ([2 M + NH₄⁺]⁺; 6,42 %), 478,4 ([2 M + NH₄⁺]⁺; 19,28 %), 463,3 ([2 M + H⁺]⁺; 3,79 %), 462,2 ([2 M + H⁺]⁺; 20,60 %), 461,2 ([2 M + H⁺]⁺; 64,39 %), 248,2 ([M + NH₄⁺]⁺; 4,60 %), 233,1 ([M + H⁺]⁺; 1,73 %), 232,2 ([M + H⁺]⁺; 15,55 %), 231,1 ([M + H⁺]⁺; 100 %), 92,0 ([Tropyliumion]⁺, 3,61 %), 91,0 ([Tropyliumion]⁺, 46,33 %). CHN-Elementaranalyse, berechnet für C₁₄H₁₄O₃: C 73,03 %, H 6,13 %, O 20,84 %; gefunden: C 73,15 %, H 6,34 %. In den ESI-Spektren konnte vermutlich eine teilweise Fragmentierung des Analyten beobachtet werden. Dabei handelte es sich um die Spaltung des Benzylethers und daraus resultierend dem Verlust eines Benzylumions. Von den Fragmentierungen bei der EI-Ionisation ist bekannt, dass benzyliche Bindungen unter den Verlust eines Benzylumions, welches sich anschließend in ein Tropyliumion umlagert, fragmentieren ^[231]. Eine, im Resultat gleiche, Fragmentierung wird auch hier postuliert. Das entstehende Tropyliumion tritt

bei der Masse m/z 91 auf. Die berechneten Isotopenverhältnisse für die postulierten Fragmente stimmten gut mit den gefundenen überein.

7.4.3.2 3-Benzoyloxy-1, 2-diethylpyridin-4(1*H*)-on (BZDEP)

Eine Lösung von 30 g BZEMA (0,13 mol) in 320 ml 50 vol. % EtOH-Wassermischung wurde mit 26 ml 70 % wässriger Ethylaminlösung ($d^{20} = 0,81$ g/ml, 0,467 mol) und tropfenweise mit 10 N NaOH, um einen pH-Wert von 10 zu erzielen, versetzt und anschließend 24 Stunden refluxiert. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung auf die Hälfte am Rotationsverdampfer eingeeengt und durch Zugabe von konz. HCl auf pH 1 gebracht. Die wässrige Phase wurde nun mit 160 ml Ether gewaschen, danach mit 10 N NaOH auf pH 7 gebracht und portionsweise mit jeweils 100 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinten Extrakte wurden über MgSO_4 getrocknet und anschließend am Rotationsverdampfer eingeeengt. Als Rohprodukt bleibt ein gelb-braunes Öl zurück, welches entgegen Literaturangaben nicht durch Aufnahme in EtOH und Zugabe von HCl zur Kristallisation gebracht werden konnte. Das Rohprodukt wurde im siedenden Wasserbad an der Ölpumpe getrocknet. Ausbeute: 32,6 g oder 97 %. Das Öl enthält allerdings noch Lösemittelreste. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): 1,04 ppm (t, 3 H, $-\text{CH}_3$), 1,34 ppm (t, 3 H, $-\text{CH}_3$), 2,58 ppm (q, 2 H, $-\text{CH}_2-$), 3,83 ppm (q, 2 H, $-\text{N-CH}_2-$), 5,27 ppm (s, 2 H, $-\text{O-CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$), 6,45 ppm (s, 1 H, C-4), 7,20 ppm (s, 1 H, C-5), 7,26 ppm (m, 5 H, $-\text{C}_6\text{H}_5$). ESI+, m/z : 516,4 ($[2\text{M} + \text{H}^+]^+$; 2,21 %), 515,4 ($[2\text{M} + \text{H}^+]^+$; 6,19 %), 258,2 ($[\text{M} + \text{H}^+]^+$; 100 %), 259,2 ($[\text{M} + \text{H}^+]^+$; 17,56 %), 260,1 ($[\text{M} + \text{H}^+]^+$; 2,03 %), 90,9 ($[\text{Tropyliumion}]^+$, 11,26 %, siehe auch 7.4.3.1).

7.4.3.3 1, 2-Diethyl-3-hydroxypyridin-4(1*H*)-on (DEHP)

32,6 g BZDEP (Rohprodukt von 7.4.3.2) wurden in 200 ml MeOH aufgenommen, mit 1 g 5 % Pd/C-Katalysator versetzt und 6 Stunden mit Hilfe eines mit H_2 befüllten Ballons hydrogenolysiert. Die Reaktionsmischung wurde anschließend $\frac{1}{2}$ Stunde mit Argon gespült, um restliches H_2 aus der Lösung und dem Kolben auszutreiben. Danach wurde die Suspension über einem Cellulosebett abgesaugt und das Filterbett mit heißem MeOH nachextrahiert. Die Mutterlauge musste gegebenenfalls mehrmals abgenutscht werden, um darin enthaltene Aktivkohlereste zu eliminieren. Die Filtrate wurden vereint und am Rotationsverdampfer zur Trockne eingeeengt. Es blieb ein leicht bräunlicher Feststoff zurück, der aus einer Essigester-EtOH-Mischung umkristallisierte und hierauf an der Ölpumpe getrocknet wurde. Es entstanden weiße Kristalle. Ausbeute: 12,36 g oder 57 % bezogen auf BZEMA. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): 1,21 ppm (t, 3 H, $-\text{CH}_3$), 1,39 ppm (t, 3 H, $-\text{CH}_3$), 2,77 ppm (q, 2 H, $-\text{CH}_2-$), 3,91 ppm (q, 2 H, $-\text{N-CH}_2-$), 6,37 ppm (s, 1 H, C-4), 7,20 ppm (s, 1 H, C-5), 7,26 ppm. ESI+, m/z : 357,1 ($[2\text{M} + \text{Na}^+]^+$; 1,24 %), 335,1 ($[2\text{M} + \text{H}^+]^+$; 2,77 %), 189,9 ($[\text{M} + \text{H}^+]^+$; 4,17 %), 170,0 ($[\text{M} + \text{H}^+]^+$; 1,51 %), 169,0 ($[\text{M} + \text{H}^+]^+$; 16,57 %), 168,3 ($[\text{M} + \text{H}^+]^+$; 100 %). CHN-

Elementaranalyse, berechnet für C₉H₁₃NO₂: C 64,65 %, H 7,84 %, N 8,38 %, O 20,84 %; gefunden: C 64,70 %, H 7,92 %, N 8,31 %.

7.4.4 Synthese von DEHP-Homologen

Die alkylsubstituierten Homologen von *DEHP* wurden wie *DEHP* selbst von BZEMA ausgehend synthetisiert und dann mit den entsprechenden Aminen bzw. Aminalkoholen umgesetzt. Im Falle von Komplexbildnern, die an der C-2-Position eine Methylgruppe tragen, wurde Maltol als Ausgangsverbindung verwendet und zu BZMA (3-Benzyloxymaltol, BZMA), analog zur Synthese von BZEMA, umgesetzt.

7.4.4.1 3-Benzyloxy-2-ethyl-4*H*-pyran-4-on (BZMA)

69,3 g Maltol (2-Methyl-3-hydroxy-4*H*-pyran-4-on, 0,55 mol), zuvor in Wasser umkristallisiert, wurden gelöst in 600 ml MeOH und 60 ml 10 N NaOH gelöst, mit 125 ml frisch destilliertem Benzylchlorid versetzt und 24 Stunden refluxiert. Die rote Lösung färbte sich während der Reaktionsdauer orange und schließlich zitronengelb. Die Aufarbeitung der Mischung erfolgt wie unter Punkt 7.4.3.2 beschrieben. Man erhielt ein gelb-grünes Öl, das bei 190°C/10 mm übergeht. Ausbeute: 86,7 g oder 73 %. ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): 2,08 ppm (s, 3 H, -CH₃), 5,15 ppm (s, 2 H, -O-CH₂-C₆H₅), 6,36 ppm (s, 1 H, C-4), 7,3 ppm (m, 5 H, -C₆H₅), 7,59 ppm (s, 1 H, C-5). ESI+, m/z: 433,2 ([2 M + H⁺]⁺; 2,59 %), 219,1 ([M + H⁺]⁺; 1,66 %), 218,1 ([M + H⁺]⁺; 14,73 %) 217,1 ([M + H⁺]⁺; 100 %) ^[107].

7.4.4.2 1-Alkyl- und 1-(1'-Hydroxyalkyl)-substituierte Pyridin-4(1*H*)-one

Die einfach alkylsubstituierten und C(3)-O-benzylierten Pyridin-4(1*H*)-one fielen sämtlich als gelb-braune oder braune ölige Rohprodukte an, die noch Lösemittel wie beispielsweise CH₂Cl₂ enthielten, welche bei Vakuumtrocknung an der Ölpumpe im siedenden Wasserbad nicht verflüchtigt werden konnten. Die Kristallisation der Produkte in EtOH/HCl wie in der Literatur beschrieben konnte nicht erzielt werden ^[87]. Die Verbindung **2** konnte durch Aufnehmen des öligen Rohproduktes in Aceton und Aufbewahrung im Tiefkühlschrank bei -22°C zur Kristallisation gebracht werden. Die analytischen Daten der synthetisierten Produkte sind im Anschluss an die folgende Tabelle aufgelistet.

	Edukt	Reaktant	R₁ an N1	R₂ an C2	Ausbeute [g; %]
1	BZMA, 15 g	Ethylamin, 20 ml	-C ₂ H ₅	-CH ₃	15,3 g; 91 %
2	BZMA, 20 g	Propylamin, 11,4 ml	-C ₃ H ₇	-CH ₃	22,9 g; 96 %
3	BZEMA, 15 g	Propylamin, 16 ml	-C ₃ H ₇	-C ₂ H ₅	17,3 g; 98 %
4	BZMA, 10 g	Butylamin, 9,2 ml	-C ₄ H ₉	-CH ₃	11,5 g; 92 %
5	BZEMA, 10 g	Butylamin, 8,6 ml	-C ₄ H ₉	-C ₂ H ₅	11,6 g; 93 %
6	BZMA, 10 g	Ethanolamin, 5,6 ml	-C ₂ H ₄ OH	-CH ₃	6 g; 50 %
7	BZMA, 10 g	3-Aminopropanol, 7 ml	-C ₃ H ₆ OH	-CH ₃	8 g; 63 %

Tabelle 7-1: Verwendete Mengen der Edukte und die daraus erzielten Ausbeuten an 3-Benzylloxypyridin-4(1H)-onen.

1 = 3-Benzyloxy-1-ethyl-2-methylpyridin-4(1H)-on

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): 1,29 ppm (t, 3 H, -CH₃), 2,09 ppm (s, 3 H, -CH₃), 3,79 ppm (q, 2 H, -N-CH₂-), 5,21 ppm (s, 2 H, -O-CH₂-C₆H₅), 6,42 ppm (s, 1 H, C-4), 7,18 ppm (s, 1 H, C-5), 7,28 ppm (m, 5 H, -C₆H₅). ESI+, m/z: 489,3 ([2 M + H⁺]⁺; 1,29 %), 488,3 ([2 M + H⁺]⁺; 6,86 %), 487,4 ([2 M + H⁺]⁺; 20,39 %), 246,2 ([M + H⁺]⁺; 1,84 %), 245,2 ([M + H⁺]⁺; 17,43 %), 244,2 ([M + H⁺]⁺; 100 %).

2 = 3-Benzyloxy-2-methyl-1-propylpyridin-4(1H)-on

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): 0,89 ppm (t, 3 H, -CH₃), 1,64 ppm (sex, 2 H, -CH₂-), 2,06 ppm (s, 3 H, -CH₃), 3,70 ppm (t, 2 H, -N-CH₂-), 5,20 ppm (s, 2 H, -O-CH₂-C₆H₅), 6,42 ppm (s, 1 H, C-4), 7,20 ppm (s, 1 H, C-5), 7,3 ppm (m, 5 H, -C₆H₅).

3 = 3-Benzyloxy-2-ethyl-1-propylpyridin-4(1H)-on

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): 0,93 ppm (t, 3 H, -CH₃), 1,03 ppm (t, 3 H, -CH₃), 1,71 ppm (sex, 2 H, -CH₂-), 2,56 ppm (q, 2H, -CH₂-), 3,70 ppm (t, 2 H, -N-CH₂-), 5,28 ppm (s, 2 H, -O-CH₂-C₆H₅), 6,42 ppm (s, 1 H, C-4), 7,18 ppm (s, 1 H, C-5), 7,35 ppm (m, 5 H, -C₆H₅).

4 = 3-Benzyloxy-1-butyl-2-methylpyridin-4(1H)-on

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): 0,87 ppm (t, 3 H, -CH₃), 1,24 ppm (sex, 2 H, -CH₂-), 1,53 ppm (quin, 2 H, -CH₂-), 2,00 ppm (s, 3 H, -CH₃), 3,65 ppm (t, 2 H, -N-CH₂-), 5,15 ppm (s, 2 H, -O-CH₂-C₆H₅), 6,34 ppm (s, 1 H, C-4), 7,10 ppm (s, 1 H, C-5), 7,29 ppm (m, 5 H, -C₆H₅).

5 = 3-Benzyloxy-1-butyl-2-ethylpyridin-4(1H)-on

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): 1,00 ppm (2 t, 2 -CH₃), 1,34 ppm (m, 2 H, -CH₂-), 1,67 ppm (m, 2 H, -CH₂-), 2,59 ppm (q, 2 H, -CH₂-), 6,41 ppm (d, 1 H, -C-4), 7,15 ppm (d, 1 H, -C-5), 7,40 ppm (m, 5 H, -C₆H₅)

6 = 3-Benzyloxy-1-(1'-hydroxyethyl)-2-methylpyridin-4(1H)-on

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): 2,09 ppm (s, 3 H, $-\text{CH}_3$), 3,82 ppm (s, 4 H, $-\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), 4,93 (s, 2 H, $-\text{O-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$), 6,14 ppm (s, 1 H, C-4), 7,32 ppm (m, 6 H, C-5, $-\text{C}_6\text{H}_5$). ESI+, m/z: 521,4 ($[\text{2 M} + \text{H}^+]^+$; 1,17 %), 520,3 ($[\text{2 M} + \text{H}^+]^+$; 6,06 %), 519,3 ($[\text{2 M} + \text{H}^+]^+$; 17,95 %), 282,1 ($[\text{M} + \text{Na}^+]^+$; 1,24 %), 262,2 ($[\text{M} + \text{H}^+]^+$; 1,80 %), 261,2 ($[\text{M} + \text{H}^+]^+$; 17,54 %), 260,2 ($[\text{M} + \text{H}^+]^+$; 100 %). CHN-Elementaranalyse, berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NO}_3$: C 69,48 %, H 6,61 %, N 5,40 %, O 18,51 %; gefunden: C 69,48 %, H 6,58 %, N 5,44 %.

Z = 3-Benzoyloxy-1-(1'-hydroxypropyl)-2-methylpyridin-4(1H)-on

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): 1,80 ppm (quin, 2 H, $-\text{CH}_2\text{-}$), 2,09 ppm (s, 3 H, $-\text{CH}_3$), 3,55 ppm (t, 2 H, $-\text{CH}_2\text{-}$), 3,94 ppm (t, 2 H, $-\text{N-CH}_2\text{-}$), 5,11 (s, 2 H, $-\text{O-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$), 6,31 ppm (s, 1 H, C-4), 7,3 ppm (m, 6 H, C-5, $-\text{C}_6\text{H}_5$). ESI+, m/z: 549,3 ($[\text{2 M} + \text{H}^+]^+$; 5,01 %), 548,4 ($[\text{2 M} + \text{H}^+]^+$; 24,03 %), 547,5 ($[\text{2 M} + \text{H}^+]^+$; 66,91 %), 276,2 ($[\text{M} + \text{H}^+]^+$; 2,18 %), 275,2 ($[\text{M} + \text{H}^+]^+$; 18,00 %), 274,2 ($[\text{M} + \text{H}^+]^+$; 100 %).

7.4.4.3 Hydrogenolyse der Benzylschutzgruppe

Die Hydrogenolyse erfolgt prinzipiell wie bereits im Abschnitt 7.4.3.3 beschrieben. Die Rohprodukte mit Alkylseitenketten wurden aus Essigester-EtOH-Mischungen oder Diethylether-EtOH-Mischungen, die Rohprodukte mit einer Hydroxylgruppe in der Seitenkette aus Aceton-Wasser-Mischungen umkristallisiert. Als Ausbeute der alkylsubstituierten Produkte ist diejenige in Bezug auf die beiden eingesetzten Ausgangsverbindungen BZMA oder BZEMA gegeben. Die Ausbeuten der in der Seitenkette mit einer Hydroxylgruppe funktionalisierten 3-Hydroxypyridin-4(1H)-one beziehen sich auf die in Tabelle 7-1 gegebenen Ausbeuten der benzylierten Zwischenprodukte. Die eingesetzte Menge der Zwischenprodukte ergibt sich aus den in der Tabelle 7-1 aufgelisteten Ausbeuten. Die analytischen Daten der synthetisierten Produkte sind wieder im Anschluss an die Tabelle 7-2 gegeben.

Produkt	Edukt	R ₁ an N1	R ₂ an C2	Ausbeute [g; %]
8	1	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{CH}_3$	6,5 ; 61 %
9	2	$-\text{C}_3\text{H}_7$	$-\text{CH}_3$	5,6 g; 36 %
10	3	$-\text{C}_3\text{H}_7$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	3,5 g; 30 %
11	4	$-\text{C}_4\text{H}_9$	$-\text{CH}_3$	6 g; 71 %
12	5	$-\text{C}_4\text{H}_9$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	5,5 g; 72 %
13	6	$-\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	$-\text{CH}_3$	3,5 g; 90 %
14	7	$-\text{C}_3\text{H}_6\text{OH}$	$-\text{CH}_3$	4,3 g; 72 %

Tabelle 7-2: Reaktionsausbeuten der 3-Hydroxypyridin-4(1H)-on-Komplexbildner nach Hydrogenolyse der benzylierten Zwischenprodukte.

Die fett gedruckten Akronyme in den Klammern hinter den systematischen Namen bezeichnen die intern verwendeten Kürzel der Verbindungen ^[109].

8 = 1-Ethyl-2-methylpyridin-4(1*H*)-on (**1-EMHP**)

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): 1,38 ppm (t, 3 H, -CH₃), 2,39 ppm (s, 3 H, -CH₃), 3,94 ppm (q, 2 H, -N-CH₂-), 6,38 ppm (s, 1 H, C-4), 7,25 ppm (s, 1 H, C-5). ESI+, m/z: 309,2 ([2 M + H⁺]⁺; 2,17 %), 308,2 ([2 M + H⁺]⁺; 16,35 %), 307,2 ([2 M + H⁺]⁺; 87,18 %), 155,1 ([M + H⁺]⁺; 10,16 %), 154,1 ([M + H⁺]⁺; 100 %). CHN-Elementaranalyse, berechnet für C₈H₁₁NO₂: C 62,73 %, H 7,24 %, N 9,14 %, O 20,89 %; gefunden: C 62,72 %, H 7,19 %, N 9,39 %.

9 = 2-Methyl-1-propylpyridin-4(1*H*)-on (**PMHP**)

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): 0,97 ppm (t, 3 H, -CH₃), 1,77 ppm (sex, 2 H, -CH₂-), 2,38 ppm (s, 3 H, -CH₃), 3,82 ppm (t, 2 H, -N-CH₂-), 6,37 ppm (s, 1 H, C-4), 7,21 ppm. CHN-Elementaranalyse, berechnet für C₉H₁₃NO₂: C 64,65 %, H 7,84 %, N 8,38 %, O 19,14 %; gefunden: C 64,81 %, H 7,55 %, N 8,44 %.

10 = 2-Ethyl-1-propylpyridin-4(1*H*)-on (**PEHP**)

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): 0,98 ppm (t, 3 H, -CH₃), 1,23 ppm (t, 3 H, -CH₃), 1,78 ppm (sex, 2 H, -CH₂-), 2,78 ppm (q, 2H, -CH₂-), 3,8 ppm (t, 2 H, -N-CH₂-), 6,37 ppm (s, 1 H, C-4), 7,24 ppm (s, 1 H, C-5). ESI+, m/z: 364,2 ([2 M + H⁺]⁺; 3,64 %), 363,2 ([2 M + H⁺]⁺; 15,62 %), 184,1 ([M + H⁺]⁺; 1,28 %), 183,0 ([M + H⁺]⁺; 14,44 %), 181,8 ([M + H⁺]⁺; 100 %).

11 = 1-Butyl-2-methylpyridin-4(1*H*)-on (**BMHP**)

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): 0,95 ppm (t, 3 H, -CH₃), 1,36 ppm (sex, 2 H, -CH₂-), 1,69 ppm (quin, 2 H, -CH₂-), 2,37 ppm (s, 3 H, -CH₃), 3,84 ppm (t, 2 H, -N-CH₂-), 6,36 ppm (s, 1 H, C-4), 7,20 ppm (s, 1 H, C-5). CHN-Elementaranalyse, berechnet für C₁₁H₁₅NO₂: C 66,27 %, H 8,34 %, N 7,73 %, O 17,66 %; gefunden: C 66,22 %, H 8,11 %, N 7,76 %.

12 = 1-Butyl-2-ethylpyridin-4(1*H*)-on (**BEHP**)

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): 0,94 ppm (t, 3 H, -CH₃), 1,21 ppm (sex, 2 H, -CH₂-), 1,36 ppm (sex, 2 H, -CH₂-), 1,70 ppm (quin, 2 H, -CH₂-), 2,77 ppm (q, 2 H, -CH₂-), 3,82 ppm (t, 2 H, -N-CH₂-), 6,35 ppm (s, 1 H, C-4), 7,17 ppm (s, 1 H, C-5). ESI+, m/z: 413,2 ([2 M + Na⁺]⁺; 2,99 %), 392,4 ([2 M + H⁺]⁺; 3,51 %), 391,3 ([M + H⁺]⁺; 13,76 %), 218,2 ([M + Na⁺]⁺; 1,08 %), 198,1 ([M + H⁺]⁺; 1,21 %), 197,1 ([M + H⁺]⁺; 12,68 %), 196,1 ([M + H⁺]⁺; 100 %). CHN-Elementaranalyse, berechnet für C₁₁H₁₇NO₂: C 67,66 %, H 8,78 %, N 7,17 %, O 16,39 %; gefunden: C 67,78 %, H 8,56 %, N 7,22 %.

13 = 1-(1'-Hydroxyethyl)-2-methylpyridin-4(1*H*)-on (**HEMHP**)

¹H-NMR (D₂O, 250 MHz): 2,12 ppm (s, 3 H, -CH₃), 3,58 ppm (t, 2 H, -CH₂-OH), 3,92 ppm (s, 2 H, -N-CH₂-), 6,21 ppm (s, 1 H, C-4), 7,35 ppm (s, 1 H, C-5). ESI+, m/z: 361,2 ([2 M + Na⁺]⁺; 3,79 %), 340,1 ([2 M + H⁺]⁺; 2,68 %), 339,1 ([2 M + H⁺]⁺; 14,20 %), 208,0 ([M + K⁺]⁺; 1,38 %), 192,0 ([M + Na⁺]⁺; 7,61 %), 172,0 ([M + H⁺]⁺; 1,35 %), 171,0 ([M + H⁺]⁺; 12,83 %), 170,2 ([M + H⁺]⁺; 100 %). CHN-Elementaranalyse, berechnet für C₈H₁₁NO₃: C

56,80 %, H 6,56 %, N 8,28 %, O 28,37 %; gefunden: C 56,82 %, H 6,69 %, N 8,29 %.

14 = 1-(1'-Hydroxypropyl)-2-methylpyridin-4(1H)-on (**HPMHP**)

¹H-NMR (D₂O, 250 MHz): 1,7 ppm (quin, 2 H, -CH₂-), 2,05 ppm (s, 3 H, -CH₃), 3,35 ppm (t, 2 H, -CH₂-OH), 3,9 ppm (t, 2 H, -N-CH₂-), 6,25 ppm (s, 1 H, C-4), 7,4 ppm (s, 1 H, C-5). ESI-, m/z: 367,4 ([2 M - H⁺]⁻; 1,14 %), 366,3 ([2 M - H⁺]⁻; 6,66 %), 365,2 ([2 M - H⁺]⁻; 29,40 %), 184,1 ([M - H⁺]⁻; 1,18 %), 183,0 ([M - H⁺]⁻; 10,56 %), 182,1 ([M - H⁺]⁻; 100 %). CHN-Elementaranalyse, berechnet für C₈H₁₁NO₃*H₂O: C 56,23 %, H 7,34 %, N 7,28 %, O 29,13 %; gefunden: C 56,35 %, H 7,27 %, N 7,31 %.

7.4.4.4 2-Alkyl-3-Benzoyloxy-1-(n-Carboxyalkyl)-pyridin-4(1H)-one

Die Synthese erfolgte ausgehend von den Verbindungen BZMA und BZEMA gemäß der in der Literatur gegebenen Vorschrift ^[83]. In den ESI-Spektren konnte vermutlich eine teilweise Fragmentierung des Analyten beobachtet werden. Dabei handelte es sich um die Spaltung der am Ringstickstoff anhängenden Seitenkette: hier wurden die Carboxyl- und die sie mit dem Ringstickstoff verbindenden Methylengruppen abgespalten, woraus das am Ringstickstoff mit Wasserstoff abgesättigte Pyridinon resultierte. Die berechneten Isotopenverhältnisse für die postulierten Fragmente stimmten gut mit den gefundenen überein.

	Edukt	Reaktant	R₁ an N1	R₂ an C2	Ausbeute [g; %]
15	BZMA, 20 g	β-Alanin, 10,7 g	-C ₂ H ₄ CO ₂ H	-CH ₃	16,3 g; 61 %
16	BZEMA, 31,7 g	β-Alanin, 20 g	-C ₂ H ₄ CO ₂ H	-C ₂ H ₅	30 g; 72 %
17	BZMA, 10,5 g	4-Aminobuttersäure, 7,8 g	-C ₃ H ₆ CO ₂ H	-CH ₃	10,2 g; 70 %
18	BZMA, 8 g	5-Aminovaleriansäure, 6,7 g	-C ₄ H ₈ CO ₂ H	-CH ₃	10,6 g; 87 %
19	BZMA, 10 g	6-Aminocaprinsäure, 10,9 g	-C ₅ H ₁₀ CO ₂ H	-CH ₃	13 g; 85 %

Tabelle 7-3: Verwendete Mengen der Edukte und die daraus erzielten Ausbeuten an 3-Benzoyloxy-1-(n'-carboxyalkyl)-pyridin-4(1H)-onen.

15 = 3-Benzoyloxy-1-(2'-carboxyethyl)-2-methylpyridin-4(1H)-on

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): 2,17 ppm (s, 3 H, -CH₃), 2,67 ppm (t, 2 H, -CH₂-), 4,22 ppm (t, 2 H, -N-CH₂-), 5,17 ppm (s, 2 H, -O-CH₂-C₆H₅), 6,57 (s, 1 H, C-4), 7,3 ppm (m, 5 H, -C₆H₅), 7,61 (s, 1 H, C-5).

16 = 3-Benzoyloxy-1-(2'-carboxyethyl)-2-ethylpyridin-4(1H)-on

¹H-NMR (D₂O/ND₃, 250 MHz): 0,88 ppm (t, 3 H, -CH₃), 2,4 ppm (m, 2 H, -

CH₂-), 4,06 ppm (t, 2 H, -N-CH₂-), 5,15 ppm (s, 2 H, -O-CH₂-C₆H₅), 6,40 ppm (s, 1 H, C-4), 7,23 ppm (m, 5 H, -C₆H₅), 7,58 ppm (s, 1 H, C-5). ESI-, m/z: 302,2 ([M - H⁺]⁻; 2,44 %), 301,2 ([M - H⁺]⁻; 19,28 %), 300,2 ([M - H⁺]⁻; 100 %), 229,2 ([M* - H⁺]⁻; 4,99 %), 228,1 ([M* - H⁺]⁻; 31,31 %). CHN-Elementaranalyse, berechnet für C₁₇H₁₉NO₄: C 67,76 %, H 6,36 %, N 4,65 %, O 21,24 %; gefunden: C 67,64 %, H 6,38 %, N 4,65 %.

17 = 3-Benzyloxy-1-(3^l-carboxypropyl)-2-methylpyridin-4(1H)-on
ESI+, m/z: 626,4 ([2 M + Mg²⁺]⁺; 1,76 %), 604,4 ([2 M + H⁺]⁺; 1,81 %), 603,4 ([2 M + H⁺]⁺; 5,09 %), 324,1 ([M + Na⁺]⁺; 2,97 %), 304,1 ([M + H⁺]⁺; 2,33 %), 303,2 ([M + H⁺]⁺; 19,51 %), 302,2 ([M + H⁺]⁺; 100 %). CHN-Elementaranalyse, berechnet für C₁₇H₁₉NO₄: C 67,76 %, H 6,36 %, N 4,65 %, O 21,24 %; gefunden: C 67,63 %, H 6,29 %, N 4,81 %.

18 = 3-Benzyloxy-1-(4^l-carboxybutyl)-2-methylpyridin-4(1H)-on
¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): 1,6 ppm (quin, 4 H, -CH₂-), 2,12 ppm (s, 3 H, -CH₃), 2,36 ppm (t, 2H, -CH₂-), 3,83 ppm (t, 2 H, -N-CH₂-), 5,15 ppm (s, 2 H, -O-CH₂-C₆H₅), 6,67 ppm (s, 1 H, C-4), 7,4 ppm (m, 6 H, -C₆H₅, C-5). ESI+, m/z: 633,4 ([2 M + H⁺]⁺; 3,18 %), 631,4 ([2 M + H⁺]⁺; 38,37 %), 318,3 ([M + H⁺]⁺; 2,30 %), 317,1 ([M + H⁺]⁺; 19,21 %), 316,2 ([M + H⁺]⁺; 100 %). CHN-Elementaranalyse, berechnet für C₁₈H₂₁NO₄*½ H₂O: C 66,64 %, H 6,84 %, N 4,32 %, O 22,20 %; gefunden: C 67,17 %, H 6,62 %, N 4,32 %.

19 = 3-Benzyloxy-1-(5^l-carboxypentyl)-2-methylpyridin-4(1H)-on
¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): 1,34 ppm (m, 2 H, -CH₂-), 1,6 ppm (m, 4 H, -CH₂-CH₂-), 2,15 ppm (s, 3 H, -CH₃), 2,35 ppm (t, 2 H, -CH₂-), 3,91 ppm (t, 2 H, -N-CH₂-), 5,16 ppm (s, 2 H, -O-CH₂-C₆H₅), 6,79 ppm (s, 1 H, C-4), 7,3 ppm (m, 5 H, -C₆H₅), 7,57 ppm (s, 1 H, C-5). ESI-, m/z: 659,4 ([2 M - H⁺]⁻; 1,39 %), 658,5 ([2 M - H⁺]⁻; 6,63 %), 657,5 ([2 M - H⁺]⁻; 16,54 %), 330,4 ([M - H⁺]⁻; 2,46 %), 329,2 ([M - H⁺]⁻; 21,46 %), 328,2 ([M - H⁺]⁻; 100 %), 215,0 ([M* - H⁺]⁻; 1,38 %), 214,1 ([M* - H⁺]⁻; 10,20 %). CHN-Elementaranalyse, berechnet für C₁₉H₂₃NO₄: C 69,28 %, H 7,04 %, N 4,25 %, O 19,43 %; gefunden: C 68,49 %, H 6,79 %, N 4,53 %.

7.4.4.5 Hydrogenolyse der Benzylschutzgruppe

Die Hydrogenolyse erfolgt prinzipiell wie bereits im Abschnitt 7.4.3.3 beschrieben. Die Rohprodukte wurden aus MeOH-Wasser-Mischungen umkristallisiert. Die Ausbeuten und eingesetzten Mengen der Zwischenprodukte beziehen sich auf die in der Tabelle 7-3 gegebenen Werte. Die analytischen Daten der synthetisierten Produkte sind wieder im Anschluss an die Tabelle 7-4 aufgelistet. Die fett gedruckten Akronyme in Klammern hinter den systematischen Namen bezeichnen die intern verwendeten Kürzel der Verbindungen.

Produkt	Edukt	R ₁ an N1	R ₂ an C2	Ausbeute[g; %]
<u>20</u>	15	-C ₂ H ₄ CO ₂ H	-CH ₃	9,1 g; 81 %
<u>21</u>	16	-C ₂ H ₄ CO ₂ H	-C ₂ H ₅	15,1 g; 72 %
<u>22</u>	17	-C ₃ H ₆ CO ₂ H	-CH ₃	4,7 g; 66 %
<u>23</u>	18	-C ₄ H ₈ CO ₂ H	-CH ₃	5,2 g; 70 %
<u>24</u>	19	-C ₅ H ₁₀ CO ₂ H	-CH ₃	6,3 g; 64 %

Tabelle 7-4: Reaktionsausbeuten von 1-Carboxyalkyl-funktionalisierten 3-Hydroxypyridin-4(1H)-on-Komplexbildnern nach Hydrogenolyse der benzylierten Zwischenprodukte.

20 = 1-(2'-Carboxyethyl)-2-methylpyridin-4(1H)-on (**ECMHP**)

¹H-NMR (D₂O/ND₃, 250 MHz): 2,17 ppm (t, 3 H, -CH₃), 2,38 ppm (t, 2 H, -CH₂-), 4,04 ppm (t, 2 H, -N-CH₂-), 6,18 ppm (d, 1 H, C-5), 7,24 ppm (d, 1 H, C-6). CHN-Elementaranalyse, berechnet für C₉H₁₁NO₄: C 54,82 %, H 5,62 %, N 7,10 %, O 32,45 %; gefunden: C 54,73 %, H 5,77 %, N 6,98 %.

21 = 1-(2'-Carboxyethyl)-2-ethylpyridin-4(1H)-on (**ECEHP**)

¹H-NMR (D₂O/ND₃, 250 MHz): 0,90 ppm (t, 3 H, -CH₃), 2,36 ppm (t, 2 H, -CH₂-), 2,90 ppm (q, 2 H, -CH₂-), 4,02 ppm (t, 2 H, -N-CH₂-), 6,20 ppm (s, 1 H, C-4), 7,33 ppm (s, 1 H, C-5). ESI-, m/z: 422,3 ([2 M - H⁺]⁻; 3,61 %), 421,3 ([2 M - H⁺]⁻; 16,41 %), 212,1 ([M - H⁺]⁻; 1,24 %), 211,2 ([M - H⁺]⁻; 11,71 %), 210,2 ([M - H⁺]⁻; 100 %), 139,1 ([M* - H⁺]⁻; 2,84 %), 138,1 ([M* - H⁺]⁻; 29,72 %). CHN-Elementaranalyse, berechnet für C₁₀H₁₃NO₄: C 56,85 %, H 6,21 %, N 6,63 %, O 30,31 %; gefunden: C 57,29 %, H 6,14 %, N 6,97 %.

22 = 1-(3'-Carboxypropyl)-2-methylpyridin-4(1H)-on (**P₃CMHP**)

¹H-NMR (D₂O/ND₃, 250 MHz): 1,45 ppm (p, 2 H, -CH₂-), 1,92 ppm (t, 2 H, -CH₂-), 2,13 ppm (s, 3 H, -CH₃), 3,78 ppm (t, 2 H, -N-CH₂-), 6,18 ppm (d, 1 H, C-5), 7,28 ppm (d, 1 H, C-6). ESI-, m/z: 210,7 ([M - H⁺]⁻; 3,13 %), 209,9 ([M - H⁺]⁻; 26,17 %), 124,6 ([M* - H⁺]⁻; 6,67 %), 123,5 ([M* - H⁺]⁻; 100 %). CHN-Elementaranalyse, berechnet für C₁₀H₁₃NO₄: C 56,86 %, H 6,20 %, N 6,63 %, O 30,30 %; gefunden: C 56,92 %, H 6,35 %, N 6,53 %.

23 = 1-(3'-Carboxybutyl)-2-methylpyridin-4(1H)-on (**BCMHP**)

¹H-NMR (D₂O/ND₃, 250 MHz): 1,3 ppm (quin, 3 H, -CH₂-), 1,45 ppm (quin, 2 H, -CH₂-), 1,92 ppm (t, 2 H, -CH₂-), 2,13 ppm (s, 3 H, -CH₃), 3,78 ppm (t, 2 H, -N-CH₂-), 6,18 ppm (s, 1 H, C-4), 7,28 ppm (s, 1 H, C-5). ESI-, m/z: 224,6 ([M - H⁺]⁻; 4,43 %), 223,5 ([M - H⁺]⁻; 54,57 %), 124,5 ([M* - H⁺]⁻; 7,83 %), 123,5 ([M* - H⁺]⁻; 100 %). CHN-Elementaranalyse, berechnet für C₁₁H₁₅NO₄: C 58,66 %, H 6,71 %, N 6,22 %, O 28,41 %; gefunden: C 58,42 %, H 6,70 %, N 6,09 %.

24 = 1-(5'-Carboxypentyl)-2-methylpyridin-4(1H)-on (**P₅CMHP**)

¹H-NMR (D₂O/ND₃, 250 MHz): 1,03 ppm (quin, 2 H, -CH₂-), 1,28 ppm (quin, 2 H, -CH₂-), 1,46 ppm (quin, 2 H, -CH₂-), 1,87 ppm (t, 2H, -CH₂-), 2,11 ppm (s,

3 H, -CH₃), 3,75 ppm (t, 2 H, -N-CH₂-), 6,18 ppm (s, 1 H, C-4), 7,30 ppm (s, 1 H, C-5). ESI-, m/z: 478,3 ([2 M - H⁺]⁻; 1,07 %), 477,3 ([2 M - H⁺]⁻; 3,87 %), 239,8 ([M - H⁺]⁻; 1,31 %), 238,7 ([M - H⁺]⁻; 13,18 %), 237,7 ([M - H⁺]⁻; 95,07 %), 124,4 ([M* - H⁺]⁻; 6,72 %), 123,5 ([M* - H⁺]⁻; 100 %). CHN-Elementaranalyse, berechnet für C₁₂H₁₇NO₄: C 60,24 %, H 7,16 %, N 5,85 %, O 26,75 %; gefunden: C 59,98 %, H 6,99 %, N 5,71 %.

7.4.4.6 3-Benzoyloxy-1-(2'-Sulfonylethyl)-2-ethylpyridin-4(1H)-on

13 g Taurin (2-Aminoethansulfonsäure; 0,104 mol) wurden in 50 ml Wasser und 70 ml MeOH suspendiert, mit 10 N NaOH auf einen pH-Wert zwischen 12 und 14 gebracht und anschließend unter Rückfluss erhitzt. 12 g BZEMA wurden in 40 ml MeOH gelöst und tropfenweise über einen Tropftrichter der refluxierenden Reaktionslösung zugefügt. Die Lösung wurde 24 h refluxiert, wobei sich diese von gelblich zu orange verfärbte. Nach dem Abkühlen der Lösung kristallisierte ein weiß-gelber Stoff aus. Der Feststoff wurde abgesaugt und nach Umkristallisation aus einer Wasser-MeOH-Mischung als nicht umgesetztes Taurin identifiziert. Der pH-Wert der verbleibenden Lösung betrug ~ 10. Nach Neutralisation mit verd. HCl wurde die Lösung mit mehreren Portionen CH₂Cl₂ extrahiert und anschließend am Rotationsverdampfer vom MeOH befreit. Die wässrige Lösung wird nun mit konz. HCl auf pH 1 gebracht, wobei bereits ab pH 4 die Bildung eines Niederschlags einsetzt. Die Fällung wird bei pH 1 vervollständigt, woraus aus der Lösung ein gelblicher Brei resultierte. Dieser wurde abgenutscht und mit Wasser gewaschen, anschließend in Aceton suspendiert, erneut abgesaugt und an der Ölpumpe getrocknet. Ausbeute: 6,42 g leicht gelbliches BZESEHP (2-[3-Benzoyloxy-2-ethyl-4-oxopyridin-1(4H)-yl]ethansulfonsäure) oder 37 %. ¹H-NMR (D₂O/ND₃, 250 MHz): 0,77 ppm (t, 3 H, -CH₃), 2,32 ppm (q, 2 H, -CH₂-), 2,95 ppm (t, 2 H, -CH₂-SO₃H), 4,10 ppm (t, 2 H, -N-CH₂-), 4,76 ppm (s, 2 H, -O-CH₂-), 6,30 ppm (d, 1 H, C-4), 7,15 ppm (s, 5 H, -C₆H₅), 7,50 ppm (d, 1 H, C-5). ESI-, m/z: 673,5 ([2 M - H⁺]⁻; 2,43 %), 339,2 ([M - H⁺]⁻; 1,04 %), 338,1 ([M - H⁺]⁻; 6,20 %), 337,1 ([M - H⁺]⁻; 16,41 %), 336,1 ([M - H⁺]⁻; 86,57 %), 247,0 ([M* - H⁺]⁻; 6,14 %), 246,0 ([M* - H⁺]⁻; 12,33 %), 245,0 ([M* - H⁺]⁻; 100 %). Der Massenverlust von m/z 91 ausgehend von der Masse m/z 336 des Mutterions zur entsprechenden Masse m/z 245 wurde dem Bindungsbruch des Benzylethers zugerechnet (siehe auch Abschnitt 7.4.3.1). CHN-Elementaranalyse, berechnet für C₁₆H₁₉NO₅S: C 56,96 %, H 5,68 %, N 4,15 %, O 23,71 %, S 9,50 %; gefunden: C 56,65 %, H 5,72 %, N 4,68 %.

7.4.4.7 2-Ethyl-1-(2'-sulfonylethyl)-pyridin-4(1H)-on (ESEHP)

3,5 g BZESEHP (2-[3-Benzoyloxy-2-ethyl-4-oxopyridin-1(4H)-yl]ethansulfonsäure) werden zusammen mit 1 g 5 % Pd/C-Katalysator in 100 ml MeOH suspendiert und 4 h unter in H₂-Atmosphäre gerührt. Die Reaktionsmischung wird über einem Cellulosefilterbett abgesaugt, mit heißem MeOH

nachgewaschen und die Aktivkohleschicht schließlich zwei- bis dreimal in heißem Wasser suspendiert und die Suspension jeweils abgesaugt. Die vereinten Filtrate werden am Rotationsverdampfer zur Trockne eingengt und der zurückbleibende Feststoff aus einer Wasser-MeOH-Mischung umkristallisiert. Es entstehen weiße Kristalle. Ausbeute: 2,04 g ESEHP (-(2-Ethyl-3-hydroxy-4-oxopyridin-1(4*H*)-yl)ethansulfonsäure) oder 80 %. ¹H-NMR (D₂O/ND₃, 250 MHz): 0,98 ppm (t, 3 H, -CH₃), 2,64 ppm (q, 2 H, -CH₂-), 3,16 ppm (t, 2 H, -CH₂-SO₃H), 4,22 ppm (t, 2 H, -N-CH₂-), 6,20 ppm (d, 1 H, C-4), 7,27 ppm (d, 1 H, C-5). ESI-, m/z: 494,1 ([2 M - H⁺]⁻; 1,13 %), 493,3 ([2 M - H⁺]⁻; 1,13 %), 249,1 ([M - H⁺]⁻; 1,06 %), 248,1 ([M - H⁺]⁻; 6,03 %), 247,1 ([M - H⁺]⁻; 11,86 %), 246,0 ([M - H⁺]⁻; 100 %), 137,9 ([M* - H⁺]⁻; 51,18 %, siehe auch Abschnitt 7.4.3.1, hier jedoch Fragmentation der sulfonsäurehaltigen Seitenkette). CHN-Elementaranalyse, berechnet für C₉H₁₃NO₅S: C 43,72 %, H 5,30 %, N 5,66 %, O 32,35 %, S 12,97 %; gefunden: C 43,61 %, H 5,39 %, N 5,35 %.

7.5 Bestimmung der intrinsischen Metallkontamination der untersuchten Komplexbildner

Der Aufschluß der Komplexbildner wurde in einer speziellen Druckaufschlussapparatur durchgeführt. Die gesamte Apparatur wurde hierzu für mehrere Stunden in einem Ofen bei 160°C aufbewahrt. Als erstes musste „subboiled“ konz. HNO₃ (VLSI-Selectipur[®]) (im Folgenden als subb. HNO₃ bezeichnet) in einer Subboiling-Apparatur gewonnen werden. In der Druckaufschlussapparatur sind sechs Reagenzgläser aus Quarzglas enthalten, die mit jeweils 1 ml der subb. HNO₃ befüllt und über Nacht im Ofen bewahrt wurden, um metallische Verunreinigungen zu entfernen. Die subb. HNO₃ wurde danach verworfen, die Reagenzgläser mit Millipore-Wasser ausgespült und in einem konventionellen Trockenschrank getrocknet. Danach wurden 20 bis 60 mg der zu untersuchenden Substanz in den Reagenzgläsern eingewogen. Es konnten maximal fünf Proben parallel untersucht werden, das verbleibende Reagenzglas enthielt eine Blindprobe des Aufschlussreagens. Die Aufschlussapparatur wurde nach dem Beschicken erneut über Nacht bei 160°C im Ofen aufbewahrt. Bei einer typischen Aufschlussdauer von 16 Stunden konnte davon ausgegangen werden, dass die Proben für acht bis neun Stunden der Temperatur von 160°C ausgesetzt waren. Nach dem Abkühlen und Öffnen unter einem konventionellen, innen gänzlich mit Kunststoffolie ausgeschlagenem Abzug, wurden den Reagenzgläsern 600 µl der Aufschlussflüssigkeit für die Aluminiumbestimmung mit GF-AAS entnommen, in ein Eppendorf[®]-Cap transferiert und mit 0,1 %iger HNO₃ auf ein Gesamtvolumen von 1500 µl aufgefüllt. Anschließend wurden drei- bis viermal 20 µl des unverdünnten Analyten sowie entweder 2 ng oder 20 ng eines

Rb(NO₃)₂-Standards in der Mitte auf einem siliconisierten Probenträger aus Quarzglas aufgetropft. Die Flüssigkeitstropfen wurden auf einer Heizplatte eintrocknen lassen und dann der Metallgehalt des Trocknungsrückstandes mit TXRF EXTRA IIA bestimmt. Die Anregung erfolgte mit Molybdän-K_α-Strahlung (17,4 keV; 50 kV, 38 mA), Filter 1 (50 µm Mo/1000 µm Aluminium). Die Messdauer betrug 1000 s. Die Nachweisgrenzen der einzelnen Elemente hängen von den individuellen Trocknungsrückständen der Proben auf dem Probenträger ab. Aus den gemessenen Werten wurde der Mittelwert genommen und die Standardabweichung bestimmt.

Die AAS-Bestimmungen wurden nach der Standardadditionsmethode durchgeführt. Die Metallgehalte wurden als Mittelwerte repetitiver Messungen angegeben.

7.6 Verwendete Wafer

Es wurden p-dotierte Wafer der Fa. Wacker Siltronic verwendet. Für die Reinigungsversuche mit Kontamination der SC1-Lösung durch Fe (Versuchsserie „Fe“) wurden die Wafer mit einem Diamantritzer geritzt und anschließend in Stücke („Bruchstücke“) mit einer Kantenlänge von 2 cm gebrochen. Für die Reinigungsversuche mit Kontamination der SC1 durch Al und Fe (Versuchsserie „Al“) wurden ganze Wafer mit Durchmessern von 125 mm und 150 mm verwendet.

Kristalltyp	Oberflächenorientierung	Spez. Widerstand
CZ	<100>	4,00 – 6,00 Ω/cm

Tabelle 7-5: Charakteristika der verwendeten Siliciumwafer.

7.7 SC1-Reinigungsexperimente

Die für die Kontaminationen und Reinigungsversuche verwendeten Gefäße wurden nach ihrem Gebrauch mit 1 % HNO₃ befüllt und eine Stunde in einem Ultraschallbad beschallt. Danach wurde der Inhalt verworfen, die Dose erneut mit 1 % HNO₃ befüllt und so aufbewahrt.

Der bei den Kontaminationen aus SC1 (Referenzwerte) und den Reinigungen mit Komplexbildnern verwendete Multielementstandard wurde aus Standardlösungen (jeweils 1000 ppmw) der einzelnen Metalle angesetzt. Dazu wurden 100 µl des jeweiligen Metallstandards in ein 25 ml Kolben aus PTFE pipettiert und mit 1 % HNO₃ aufgefüllt. Nach Umfüllen des Multielementstandards in eine Dose aus PTFE mit Schraubverschluss, konnten aus diesem Vorratsgefäß jeweils leicht 350 µl des Multielementstandards entnommen werden.

7.7.1 Reinigungen mit gezielter Eisenkontamination

Die Reinigungen wurden in verschraubbaren 500 ml fassenden Dosen aus PFA (500 ml) durchgeführt. Bevor die Bruchstücke den Experimenten zugeführt werden konnten, wurden diese zuerst mit Hilfe eines Konditionierungsschrittes gereinigt. Dabei handelte es sich um eine 1/4/20 SC1-Reinigung bei 70°C. Die Lösung wurde genauso angesetzt, wie es nachfolgend beschrieben werden wird. Bei der Reinigung wurden zusätzlich 2 ppmw des Komplexbildners *Dequest*[®] 2060s verwendet. Es handelt sich dabei um das phosphonsäurehaltige Analogon von DTPA (Diethylentriaminpentaessigsäure, Abbildung 2-7).

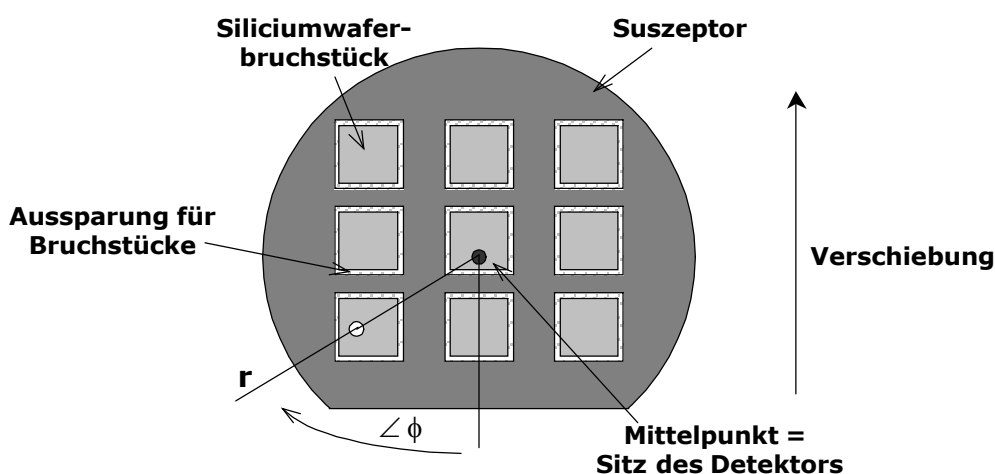


Abbildung 7-1: Spezieller Suszeptor zur Aufnahme mehrerer Siliciumwaferbruchstücke in die Probenkammer.

Die Gefäße wurden mit 280 ml Reinstwasser in einem Wasserbad auf 75 °C vorgewärmt. Anschließend erfolgte die Zugabe von 56 ml 30 % H₂O₂ (Ashland Gigabit[®]), 14 ml (entweder 29 % Ashland Gigabit[®] oder 25 % Merck VLSI-Selectipur[®]) sowie 350 µl des Multielementstandards und der Komplexbildner. Der Komplexbildner wurde aus einer hochkonzentrierten wässrigen Stammlösung zugesetzt, um die Volumenzunahme gering zu halten. Gegebenfalls musste der Komplexbildner unter Zuhilfenahme von NH₃ in Lösung gebracht werden. Nach der Reinigung, einem kurzen Wasserdip (~ 1 Minute) und Trocknung der Bruchstücke im Stickstoffstrom wurden diese auf speziell hierfür gefertigten Trägern gelagert. Die Träger wurden in eine verschraubbare Dose aus PP verbracht und konnten so vom Präparationslabor zum Messlabor transportiert werden. Dort wurden die Dosen unter einer Laminarstrombox geöffnet, die Bruchstücke mit einer Einwegpinzette entnommen und auf einen speziellen Suszeptor aufgebracht, mit dessen Hilfe vier bis fünf Bruchstücke simultan in die Probenkammer der TXRF 8010 eingeschleust und nacheinander gemessen werden konnten (Abbildung 7-1). Als Anregung bei der TXRF 8010-Messung diente Molybdän-K_α-Strahlung (17,4 keV). Die Röntgenröhre wurde mit 50 kV und 40 mA betrieben. Der

Einfallswinkel betrug 1,3 mrad und die Messdauer betrug 1000 s. Der Durchmesser des Anregungsstrahls beträgt 8 mm. Pro Bruchstück wurden 3 Punkte gemessen, sodass damit maximal 603 mm² oder 6 cm² der Oberfläche erfasst werden konnten. Die Messflecke waren in einer Reihe auf dem Bruchstück angeordnet und überlappten jeweils.

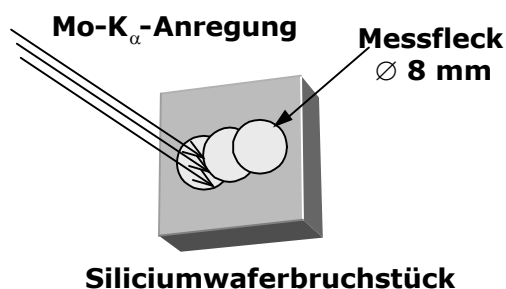


Abbildung 7-2: Siliciumwaferbruchstück mit sich überlappenden Messflecken.

Komplexbildner	Charge	Bezeichnung in der Arbeit
8hqsa	383475/1 42098	8hqsa
Desferal		Desferal
Tiron	380404/1 52299	Tiron
Tiron	380404/1 52299	Tiron
DMHP-A	58312-108	DMHP-A
DMHP	990917/01	DMHP
2-EMHP	991108/08	2-EMHP
1-EMHP	991115/09	1-EMHP-I
1-EMHP	000302/16	1-EMHP-II
DEHP	991105/07	DEHP
DEHP*HCl	991116/10	DEHP*HCl-I
Pyriman	HPLC	Pyriman-I
Pyriman	umkristallisiert	Pyriman-II

Tabelle 7-6: Übersicht über die bei den Eisenreinigungsversuchen (Versuchsreihe „Fe“) verwendeten Komplexbildner mit den zugehörigen Chargennummern (Abschnitt 3.3.3).

In der Tabelle 7-7 sind die Oberflächenbelegungen nach dem SC1-Blank-Schritt als auch die Oberflächenbelegungen nach Kontamination mit 1 ppbw Mulelementstandard aus SC1 (Spalten in der Tabelle sind grau hinterlegt) zusammengefasst. Mit einem Doppelrahmen sind solche Oberflächenkonzentrationen gekennzeichnet, die, gemäß dem Grubbs-Test als Ausreißer zu werten, und demzufolge nicht in die Berechnung der Mittelwerte eingeflossen waren.

Komplexbildner	Charge	in 10 ¹¹ Atomen/cm ²							
		Fe		Zn		Cu		Ni	
8hgsa	383475/1 42098	7,57	18,8	1,21	2,93	1,97	2,25	n. d.	2,96
Desferal		4,74	15,0	2,18	4,14	2,54	1,87	n. d.	3,12
Tiron	380404/1 52299	4,74	15,0	2,18	4,14	2,54	1,87	n. d.	3,12
Tiron	380404/1 52299	6,13	16,6	1,41	3,68	2,15	3,10	2,36	3,24
DMHP-A	58312-108	4,90	13,8	2,60	3,28	3,05	n. d.	3,75	3,12
DMHP	990917/1	5,64	18,5	10,9	7,82	2,99	2,94	5,01	4,63
2-EMHP	991115/09	5,07	16,6	8,64	6,52	2,69	2,64	4,50	4,16
1-EMHP-I	000302/16	8,10	15,7	3,98	4,11	2,36	2,21	2,91	3,17
1-EMHP-II	991108/08	5,92	20,7	3,64	10,2	n. d.	n. d.	n. d.	2,98
DEHP	991105/07	7,76	18,1	3,07	3,94	3,82	n. d.	2,44	3,22
DEHP*HCl-I	991116/10	5,85	15,6	3,05	6,64	3,05	1,98	5,43	2,75
Pyrinan-I	HPLC	5,00	19,3	1,94	5,72	n. d.	2,39	n. d.	n. d.
Pyrinan-II	umkristallisiert	7,43	17,7	2,37	3,78	2,39	2,19	2,92	2,42

Tabelle 7-7: Oberflächenkonzentrationen auf 2x2 cm großen Siliciumwaferbruchstücken nach SC1 und nach Kontamination mit 1 ppbw Multielementstandard aus SC1 (grau hinterlegte Zellen) der Versuchsserie „Fe“ (Abschnitte 3.3.3.1 und 3.3.3.3; n. d. = nicht detektiert).

7.7.1.1 Nachweisgrenzen der TXRF 8010

Die Nachweisgrenzen (NWG) der TXRF 8010 wurden mit Hilfe der folgenden Formel abgeschätzt ^[126].

$$NWG = 3 * \frac{c_x}{I(\vartheta)} * \frac{\sqrt{I_{UG} * t}}{t} \quad \text{Gleichung 7-1}$$

NWG = Nachweisgrenze (Atome/cm²)

c_x = Oberflächenkonzentration des Elementes x (Atome/cm²)

$I(\vartheta)$ = gemessene Intensität (1/s) beim Analysenwinkel ϑ ,
entspricht der Signalintensität weniger der Untergrundintensität

I_{UG} = Untergrundintensität

t = Messzeit (s)

Ist die Nachweisgrenze eines Elementes bekannt, dann können mit Hilfe der bekannten Kalibrierfaktoren oder den relativen Empfindlichkeiten die Nachweisgrenzen anderer Elemente abgeschätzt werden. Für Mn wurde die Nachweisgrenze mit $4,36 * 10^{11}$ Atomen/cm² bestimmt, woraus sich für die Elemente Fe, Ni, Cu und Zn die folgenden Nachweisgrenzen ergaben (Tabelle 7-8).

Nachweisgrenzen [10^{11} Atome/cm ²]	
Fe	3,05
Ni	2,00
Cu	1,54
Zn	1,30

Tabelle 7-8: Nachweisgrenzen der TXRF 8010.

7.7.2 Reinigungen mit gezielter Aluminiumkontamination

Die Reinigungen wurden in 500 ml fassenden Dosen aus PP durchgeführt. Alle dazu benötigten Wafer wurden im Vorfeld konditioniert („Pre-Clean“). Die jeweiligen Konditionierungsschritte sind in der Tabelle 7-9 und Tabelle 7-10 zusammengefasst. Die Präparation gleicht bis zum Wasserdip der aus Abschnitt 7.7.1.

Komplexbildner	Charge	Bezeichnung in der Arbeit	Pre-Clean	Wafer Ø [mm]
3,4-DHBS	53076/1 11500	3,4-DHBS	<u>1</u>	150
Tiron	380404/1 52299	Tiron		125
1-EMHP	000531/21	1-EMHP-III	<u>1</u>	150
PEHP	00617/24	PEHP	<u>1</u>	150
Pyriman	000821/28	Pyriman-II	<u>2</u>	150

Tabelle 7-9: Übersicht über die bei den Aluminiumreinigungsversuchen verwendeten Komplexbildner mit den zugehörigen Chargennummern. (Abschnitt 3.3.4).

Nach der Reinigung wurden die Wafer für 20 Minuten einer HF-Atmosphäre in einer selbstgefertigten VPD-Kammer ausgesetzt. Die HF-Atmosphäre wurde durch Verdampfung aus einer mit 50 % HF befüllten offenen Schale in der VPD-Kammer erzeugt.

Konditionierungsschritt („PRE-CLEAN“)	
<u>1</u>	HF-Dip/H ₂ O-Dip/SC1/H ₂ O-Dip
<u>2</u>	HF-Dip/H ₂ O-Dip/SC2/H ₂ O-Dip/SC1/H ₂ O-Dip

Tabelle 7-10: Konditionierungsschritte der bei den Aluminiumreinigungsexperimenten verwendeten Wafer.

Anschließend wurden die dann hydrophoben Wafer aus der VPD-Kammer entnommen und eine spezielle Ätz- bzw. Einsammellösung bestehend aus 0,5 % HF und 1 % H₂O₂ am Rand des Wafers auf die Oberfläche aufgebracht. Der Wafer wurde nun vorsichtig mit einer Vakuumpinzette angesaugt und die Ätz- bzw. Einsammellösung durch vorsichtige Bewegung am Rand des Wafers entlang geführt. Der Tropfen wird in einer Wellenbewegung von einer Seite des Wafers zur anderen geführt. Anschließend wurde die Ätzlösung in einer konzentrischen, spiralförmigen Bewegung über die gesamte Oberfläche zum Mittelpunkt bewegt. Die Überlagerung beider Bewegungsprofile soll sicherstellen, dass die gesamte Waferoberfläche erfasst wurde. In der Mitte des Wafers wurde die Lösung nun mit Hilfe von Eppendorfpipetten abpipettiert und dabei das Volumen bestimmt. Die Tabelle 7-11 zeigt die Oberflächenbelegungen der untersuchten Metalle nach einem SC1-Schritt sowie nach der Kontamination der Wafer durch 1 ppbw Mutielementstandard aus 1/4/20 SC1. Unter Zuhilfenahme des Grubbs-Test gefundene Ausreißer wurden bei der Berechnung der mittleren Oberflächenkonzentrationen nicht berücksichtigt (Tabelle 3-9 und Tabelle 3-10).

Komplexb.	Al		Fe		Zn		Cu		Ni		Cr	
	in 10 ¹¹ Atomen/cm ²											
3,4-DHBS	22,6	55,0	n. d.	17,2	8,51	16,2	0,16	0,21	0,46	0,35	0,0097	0,0036
	27,5	68,2	6,67	20,2	7,88	18,5	0,19	0,28	0,50	0,38	0,0034	0,0040
Tiron	64,3	65,4	4,62	15,9	9,16	13,4	0,56	0,19	0,31	0,29	n. d.	0,0059
	36,5	76,7	n. d.	52,0	9,24	5,90	0,20	0,20	n. d.	0,59	n. d.	n. d.
1-EMHP-III	31,3	74,3	n. d.	19,7	12,5	34,4	0,54	0,61	0,68	0,18	0,0066	0,0046
	26,9	56,9	5,71	21,4	9,21	20,6	0,22	0,33	0,27	0,63	n. d.	n. d.
PEHP	17,0	42,6	n. d.	18,9	33,2	25,6	0,46	0,38	0,17	0,24	0,0247	0,0082
	14,8	42,2	9,49	22,4	19,6	27,7	0,28	n. d.	0,83	0,38	0,0115	0,0063
Pyriman-II	25,0	51,2	7,89	7,82	9,44	6,76	0,54	0,50	0,58	0,29	0,0099	0,059
	28,5	49,8	n. d.	19,7	15,5	7,52	0,59	0,16	0,87	0,67	0,017	0,014

Tabelle 7-11: Oberflächenkonzentration auf Siliciumwafern nach SC1 und Kontamination mit 1 ppbw Mutielementstandard aus SC1 (grau kariert hinterlegte Zellen) der Versuchsserie „Al“ (Abschnitte 3.3.4.1 und 3.3.4.3).

7.8 Langzeitstabilisierungsversuche von Wasserstoffperoxid

Alle im folgenden beschriebenen Handhabungen wurden, sofern nicht abweichend verzeichnet, unter einer Laminstrombox durchgeführt. Die in der Tabelle 7-12 aufgelisteten Massen der Komplexbildner wurden in verschraubbaren Dosen aus PTFE eingewogen und anschließend mit 15 ml (Dispenser) 30 % H₂O₂ (Ashland Gigabit®) versetzt. Sofort nachdem sich die Komplexbildner vollständig gelöst hatten, wurde die erste Probe entnommen

und titriert. Zu Beginn der Stabilitätsuntersuchungen wurde jeweils 1 ml der Lagerungslösung titriert, gegen Ende des Lagerungsversuchs wurden jeweils 0,5 ml der Lagerungslösung titriert.

Komplexbildner	Charge	Einwaage [mg]		
		RT	50°C	70°C
Dequest® 2060s	FP075006032	106,9	101,6	98,6
Tiron	380404/1 52299	96,7	93,6	93,5
ECEHP	000824/30	93,3	94,5	95
Pyriman	000904/37 a	94,3	95,2	94,9

Tabelle 7-12: *Verwendete Komplexbildner, Chargen und deren Einwaagen für die Langzeitlagerungsversuche in H₂O₂.*

Die Dosen wurden vor und nach jeder Flüssigkeitsentnahme gewogen. Die Wägungen der Dosen nach abgeschlossener Entnahme und anschließend vor der nächsten Entnahme sollten den Massenverlust (Verdampfung, Zersetzung des Komplexbildners sowie Zersetzung des Peroxids) dokumentieren. Die Gefäße mit den Proben der bei 50 °C und 70 °C durchgeführten Lagerungsversuche wurden jeweils in konventionellen Trockenschränken aufbewahrt. Die Temperatur der Trockenschränke wurde dabei mit Hilfe eines herkömmlichen Thermometers kontrolliert. Damit der Massenverlust dokumentiert werden konnte, wurden die Dosen aus dem Trockenschrank entnommen, auf Raumtemperatur abkühlen lassen und anschließend gewogen. Danach konnten die benötigten Volumina aus den Dosen entnommen und die Dosen erneut gewogen werden.

Die Dosen der Raumtemperaturproben wurden unter einer Laminarbox gelagert.

Die entnommenen Aliquote wurden in einem Kolben aus PP mit Reinstwasser auf 250 ml verdünnt. 25 ml der Stammlösung wurden in einen 250 ml Erlenmeyerkolben pipettiert, mit 10 ml 1 N H₂SO₄ angesäuert, mit 30 ml 0,2 M KI und schließlich mit wenigen Tropfen gesättigter (NH₄)₆Mo₇O₂₄-Lösung versetzt. Letzteres katalysiert die Oxidation von Jodid zu Jod. Die Lösung konnte dann sofort mit 0,1 M Na₂S₂O₃ (Merck Titrisol®) aus einer 50 ml Bürette titriert werden. Der Endpunkt wurde mit Hilfe einer Indikatorlösung aus Stärke (0,6 %) angezeigt. Es wurden jeweils zwei Wiederholungen durchgeführt.

7.8.1 Massenspektrometrie

Für die ESI-Massenspektrometrie wurde jeweils ein Aliquot aus den Lagerungsproben bei Raumtemperatur und 50 °C entnommen und direkt, d. h.

ohne Zerstörung der Matrix bzw. Anreicherung des Komplexbildners aus derselben, gemessen. Um die Messungen vergleichen zu können, wurden Referenzproben des Komplexbildners in 30 % H₂O₂ präpariert. Da im Abschnitt 3.4 nur das Beispiel von *Dequest*[®] 2060s aufgegriffen wurde, sollen auch nur dessen Angaben vermerkt werden. Für die Referenzprobe des Lagerungsversuchs bei Raumtemperatur wurden 272,7 mg in 15 ml H₂O₂ gelöst, für die Referenzlösung der 50 °C Lagerungsproben wurden 139,2 mg in 15 ml gelöst. Aus diesen Stammlösungen wurde 1 ml entnommen. Die Messung der Referenzprobe des 50 °C Lagerungsversuchs erfolgte am nächsten Morgen. Die Probe wurde über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt. Aus der Erfahrung des Lagerungsversuchs bei Raumtemperatur wurde geschlossen, dass während dieser Aufbewahrungsphase keine Zersetzung der Lösung zu befürchten war. Die Referenzprobe des Raumtemperaturlagerungsversuchs wurde sofort nach dem Ansetzen zur Messung abgegeben und bis zur Messung im Kühlschrank aufbewahrt. Die Referenzlösung wurde 1:18 verdünnt, während die zugehörige Probe 1:7 verdünnt gemessen wurde. Die Proben des 50 °C Lagerungsversuchs wurden unverdünnt gemessen.

7.9 Lebensdauerbestimmung mittels UV/Vis-Spektroskopie

Bei allen Versuchen, welche mit dem Komplexbildner *DEHP* durchgeführt wurden, wurde die gleiche Charge (001213/48) verwendet. Die Reinigungslösungen setzten sich aus den unten tabellierten Volumina zusammen.

1/4/20 SC1	1,65/1/5 NC bzw. TPM	1,36/1/3,92 NC bzw. TPM
40 ml H ₂ O	33 ml H ₂ O	31,216 ml H ₂ O
8 ml H ₂ O ₂	6,6 ml H ₂ O ₂	8 ml H ₂ O ₂
2 ml NH ₃	10,89 ml Base	10,784 ml Base

Tabelle 7-13: Volumina aus denen sich die drei untersuchten Typen von Reinigungslösungen zusammensetzten.

Die jeweils benötigten Volumina wurden mit Vollpipetten und Mikroliterpipetten in die Teflondosen pipettiert. Vor dem Ansetzen der NC-Reinigungslösungen wurde jeweils eine frische 2 %ige Cholinlösung angesetzt. Während der Reaktionsverfolgung und zwischen den einzelnen Beprobungen der Reinigungslösungen wurde die Dose mit dem dazugehörenden Deckel verschraubt, um das Kontaminationsrisiko und die Verdampfungsrate aus den Lösungen, insbesondere Verluste durch Verdampfung von NH₃, zu minimieren. Die Temperaturen der Reinigungslösungen wurden in regelmäßigen Abständen

mit Hilfe eines herkömmlichen Thermometers gemessen. In größeren Intervallen wurde ebenfalls der pH-Wert der Reinigungslösungen mit Hilfe von Merck Neutralit[®] pH-Indikatorstäbchen bestimmt. Im Rahmen der hierbei gegebenen Genauigkeit konnte keine Änderung des pH-Wertes bis zum Erreichen der *delay time* festgestellt werden. Der pH-Wert begann nach dem Verstreichen der *delay time* infolge der rasanten Zersetzung von H₂O₂ alkalischer zu werden.

Aus den Reinigungslösungen wurden Aliquote zu 600 µl, 250 µl und 100 µl für Titrationszwecke, für die photometrische Bestimmung der Komplexbildnerkonzentration und für die HPLC-Analytik^[109] entnommen. Für die Aufzeichnung der Absorptionsspektren waren 50 µl des Analyten ausreichend. Dieser wurde in 950 µl Pufferlösung (NH₃/NH₄Cl, pH 9,5) in einer Quarzglasküvette aufgenommen. Anschließend wurde mit einer Scanrate von 100 nm/min das Spektrum des Analyten gegen eine Referenzlösung gleicher Zusammensetzung aufgezeichnet. Die spektrale Bandbreite (SBW) betrug 2 nm. Nach der Messung wurde die Küvette mit Wasser ausgespült. Die Messung der Beprobungsintervalle erfolgte mit einer digitalen Stoppuhr im Countdown-Modus.

7.9.1 Jodometrische Titration der Reinigungslösungen

Die jodometrischen Titrations der Reinigungslösungen wurden im Prinzip, wie im Abschnitt 7.8 bereits dargelegt, durchgeführt. Den Analysenlösungen wurden 125 µl entnommen und zu der bereits vorbereiteten, die benötigten Reagenzien enthaltenden Lösung pipettiert. Die Titration konnte dann sofort durchgeführt werden. Hierzu wurde eine Mikrobürette mit einem Gesamtvolumen von 5 ml verwendet. Es wurden jeweils zwei bis drei Wiederholungen durchgeführt und aus den Messwerten der Mittelwert und die Standardabweichung berechnet. Die Werte wurden graphisch normiert dargestellt und aus dem Kurvenverlauf wurde die Lebensdauer bzw. die *delay time* der Reinigungslösung bestimmt (Abschnitt 3.7).

7.10 Statistische Parameter

7.10.1 Der Wilcoxon-Test

Bei dem Wilcoxon-Test handelt es sich um einen statistischen Signifikanztest mit dessen Hilfe zwei Mittelwerte zweier Stichproben miteinander verglichen werden können^{[127], [128], [129], [232]}. In der Literatur ist er sowohl unter dem Namen Wilcoxon-Test als auch als U-Test oder Mann-Whitney-Wilcoxon-Test zu finden. Im Rahmen der gewählten oder

vorgegebenen statistischen Signifikanz kann dann entschieden werden, ob die beiden Mittelwerte übereinstimmen oder statistisch signifikant unterschiedlich sind. Der Wilcoxon-Test eignet sich bei einer geringen Anzahl von Stichproben, die nicht einer Normalverteilung unterliegen und deren Varianzen unbekannt sein können. Der Test ist insbesondere geeignet, wenn die zugrundeliegende Verteilung der Stichproben mehr extreme Werte produziert als die Normalverteilung.

Dazu werden die Messwerte der beiden Messreihen A und B und die daraus zu vergleichenden Mittelwerte in einer Reihenfolge zunehmendem Absolutbetrags der Messwerte angeordnet. Die Messwerte werden dann mit fortlaufenden Rangzahlen versehen, wobei dem kleinsten Messwert die Rangzahl 1 zukommt. Für jede der beiden Stichproben oder Messreihen werden die Summen der Rangzahlen (Rangsummen, R_A und R_B) ermittelt und die beiden Testgrößen (Gleichung 7-2 und Gleichung 7-3) bestimmt. Die kleinere der beiden Größen U_A und U_B dient als die zu bewertende Testgröße. Die Nullhypothese muss abgelehnt werden, sofern die Testgröße kleiner oder gleich dem für ein gegebenes Signifikanzniveau α tabellierten Wert ist.

Unter der sogenannten Nullhypothese versteht man in diesem Zusammenhang die angenommene und zu überprüfende Hypothese, dass die beiden Mittelwerte der Messreihen A und B übereinstimmen. Abweichungen von der Nullhypothese werden als Alternativhypothesen bezeichnet und sind komplementär zur Nullhypothese. Das Signifikanzniveau α beschreibt die (zweiseitige) statistische Wahrscheinlichkeit einen Fehler 1. Art zu begehen bzw. die statistische Wahrscheinlichkeit mit der die beiden getesteten Mittelwerte der Stichproben A und B übereinstimmen. Unter einem Fehler 1. Art versteht man die Wahrscheinlichkeit der Ablehnung der Nullhypothese, obgleich die Nullhypothese richtig ist. Ein für α üblicher Wert ist 0,1 – d. h. die statistische Sicherheit beträgt 90 % oder 0,90.

$$U_A = n_A * n_B + \frac{n_A(n_A + 1)}{2} - R_A \quad \text{Gleichung 7-2}$$

$$U_B = n_A * n_B + \frac{n_B(n_B + 1)}{2} - R_B \quad \text{Gleichung 7-3}$$

R = Rangsumme

U = Testgröße

n = Anzahl der Messwerte

7.10.2 Mittelwert der Mittelwerte und Standardabweichung

Als Mittelwert der Mittelwerte wurde das arithmetische Mittel der Mittelwerte angegeben (Abschnitt 3.2). Die hierzu gehörende (Gesamt-)Standardabweichung wurde gemäß der Gleichung 7-4 berechnet^[121].

$$\sqrt{\text{var}} = s_M = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^i (x_i - \bar{x})}{n(n-1)}}$$

Gleichung 7-4

var = Varianz

s = (Gesamt-)Standardabweichung

x_i = i - ter Messwert

\bar{x} = arithmetisches Mittel

n = Anzahl der Mittelwerte

7.10.3 Standardabweichung

Die Standardabweichung s ist definiert als:

$$\sqrt{\text{var}} = s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^i (x_i - \bar{x})}{n-1}}$$

Gleichung 7-5

var = Varianz

s = Standardabweichung

x_i = i - ter Messwert

\bar{x} = arithmetisches Mittel

n = Anzahl der Messwerte

7.10.4 Reststandardabweichungen der Regressionsfunktionen

Die Aufgabe einer Regressionsberechnung ist das Auffinden eines funktionalen Zusammenhanges in einem Intervall von Messwerten. Dabei wird die Güte der Regressionsfunktion anhand der quadrierten und aufsummierten Reste („Residuen“), welche sich aus den Messwerten y_i und den dazu berechneten Erwartungswerten y_i^* ergeben, beurteilt. Die empirische Ausgleichs-(Regressions)Funktion determiniert die Messwerte um so wahrscheinlicher, je geringer die Reste sind. Die Summe aller Reste wird als sogenannte *nicht erklärte Streuung* oder auch *RSS* (*r*esidual *s*um of *s*quares, s. Gleichung 7-6) bezeichnet ^[144]. Wird dieser Wert mit der reziproken Anzahl der *Freiheitsgrade* multipliziert, ergibt sich der, die Güte der Regression darstellende Quotient χ^2 (Gleichung 7-9) ^[233]. Unter der Anzahl Freiheitsgrade versteht man die Anzahl der experimentellen Messpunkte n weniger den aus ihnen berechneten Parametern p der Regressionsfunktion.

Die, bei der Berechnung der Regressionsfunktionen verwendete Software nutzt den χ^2 -Wert zur Gütebeschreibung nichtlinearer Regressionen, während die

Güte der linearen Regression mit dem Maß der Reststandardabweichung s_y oder der Verfahrensstandardabweichung s_{x_0} beschrieben wird ^[234]. Dabei ist letztere der Quotient der Reststandardabweichung dividiert durch die Steigung der Regressionsfunktion. Im linearen Fall verhält sich der die Güte der Regressionen beschreibende Wert s_y wie die Wurzel aus χ^2 (Gleichung 7-7 und Gleichung 7-10).

Die exponentiellen Regressionsfunktionen wurden ihrerseits mit zwei Parametern p , nämlich E_0 und k , berechnet (Gleichung 3-2), womit in einem gegebenen Intervall von Messwerten die Anzahl der Freiheitsgrade ($n-p$) beider Regressionsansätze identisch war und nur noch von der Zahl n der Messwerte abhing. Somit lassen sich die bei den Regressionen erhaltenen χ^2 -Werte miteinander vergleichen. Derjenige Regressionsansatz, welcher den kleinsten χ^2 -Wert lieferte (exponentiell oder linear), wurde zur weiteren Auswertung verwendet, da dieser die Messwerte besser zu determinieren vermochte.

$$RSS = \sum_i^{i=1} w_i (y_i - y_i^*)^2 \quad \text{Gleichung 7-6}$$

$$RSS = \sum_i^{i=1} w_i [y_i - (mx_i + b)]^2 \quad \text{Gleichung 7-7}$$

$$w_i = \frac{1}{s^2} \quad \text{Gleichung 7-8}$$

$$\chi^2 = \frac{1}{n-p} \sum_i^{i=1} w_i (y_i - y_i^*)^2 \quad \text{Gleichung 7-9}$$

$$s_y = \sqrt{\frac{RSS}{n-p}} \quad \text{Gleichung 7-10}$$

RSS = residual sum of squares

w_i = i - ter Gewichtungsfaktor

y_i = i - ter Messwert

y_i^ = i - ter berechneter Wert*

m = Steigung der lin. Reg.

b = Achsenabschnitt der lin. Reg.

n = Anzahl der Messwerte

p = Anzahl der berechneten Parameter

s_y = Reststandardabweichung der lin. Reg.

Bisher unerwähnt blieben die Gewichtungsfaktoren w_i . Als Gewichtungsfaktoren wurden die Standardabweichungen der Wiederholungsmessungen verwendet (Gleichung 7-5 und Gleichung 7-8). Sie können Abweichungen vom Idealverhalten der Regressionsfunktionen

kompensieren. Zu den Annahmen gehört etwa, dass alle Wiederholungsmesswerte einer (Grund)Messung einer Gauß-Verteilung unterliegen sowie dass die Varianzen aller (Grund)Messungen gleich sind (Varianzhomogenität). D. h., dass die Varianzen der Störterme für verschiedene Messwerte y gleich sind (Homoskedastizität) ^[235]. Eine Heteroskedastizität sollte im Idealfall, auch hinsichtlich der Genauigkeit analytischer Bestimmungen nicht vorliegen, kann aber mit Hilfe von Gewichtungsfaktoren ausgeglichen werden. Als Gewichtungsfaktoren wurden im konkreten Fall die reziproken Standardabweichungen s (Gleichung 7-5) einer (Grund)Messung und den zugehörigen Wiederholungsmessungen verwendet.

In einigen Fällen wurde die normierten Reste der Regressionen in Abhängigkeit der unabhängigen Variablen dargestellt, sogenannte „Residuenplots“. Unter den sogenannten normierten Residuen versteht man den Quotient aus den Resten der Regressionsfunktion und der Reststandardabweichung s_y .^[143] Hierzu musste im Fall von exponentiellen Regressionskurven die Reststandardabweichung definiert werden, da diese nicht standardmäßig von der gewählten Software errechnet wurde. Aus diesem Grund und aufgrund der bereits oben erläuterten Verknüpfung von s_y und χ^2 bei linearen Regressionen, wurde die Wurzel des χ^2 -Wertes der exponentiellen Ansätze als Reststandardabweichung s_y definiert.

Die Reststandardabweichungen von (fehler)gewichteten und nicht (fehler)gewichteten Regressionsfunktionen unterscheiden sich. Die der (fehler)gewichteten Regressionsfunktionen sind größer als die der nicht (fehler)gewichteten. Die normierten Residuen, die aus einem gewichteten Regressionsansatz folgen, sind nunmehr aufgrund der obigen Definition kleiner als die diejenigen, welche sich aus der ungewichteten Regression des selben Datensatzes ergeben. Natürlich ist hierfür die Voraussetzung, dass die Reste ($y_i - y_i^*$) beider Ansätze von gleicher Größenordnung sind (Abschnitt 3.7.7.4.1).

7.11 Standardabweichung der Halbwertszeit

Die Halbwertszeiten der Komplexbildner wurden in Abhängigkeit des zur Anwendung gekommenen Regressionsansatzes aus der Gleichung 3-2 bzw. der Gleichung 3-4 berechnet. Da es sich bei den Regressionsparametern um „geschätzte“ Werte handelt, sind letztlich auch die aus ihnen berechneten Halbwertszeiten eine Schätzung. Die Standardabweichungen der Schätzungen sind ein Maß für die Streuung der Parameter um den unbekannt, wahren Wert. Somit streut ebenfalls die Halbwertszeit $t_{1/2}$ um einen unbekannt Wert. Diese Streuung wurde gemäß den Gesetzen der Fehlerfortpflanzung berechnet ^{[145], [146]}.

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k wurde bei der exponentiellen Regression in Form ihres reziproken Wertes k' erhalten.

Exponentielle Regression:

$$t_{1/2} = \ln 2 * k' \quad \text{Gleichung 3-10}$$

$$s_{t_{1/2}} = \pm \ln 2 * s_{k'} \quad \text{Gleichung 7-11}$$

$t_{1/2}$ = Halbwertszeit

k' = reziproke Geschwindigkeitskonstante

$s_{t_{1/2}}$ = Standardabweichung der Halbwertszeit

Lineare Regression:

$$t_{1/2} = \frac{-\frac{1}{2} E_0}{k} \quad \text{Gleichung 3-11}$$

$$s_{t_{1/2}} = \pm \sqrt{\left(\frac{-\frac{1}{2} E_0}{k} * s_{E_0} \right)^2 + \left(\frac{-\frac{1}{2} E_0}{k^2} * s_k \right)^2} \quad \text{Gleichung 7-12}$$

$t_{1/2}$ = Halbwertszeit

k = Geschwindigkeitskonstante

E_0 = Achsenabschnitt der Regressionsgeraden

$s_{t_{1/2}}$ = Standardabweichung der Halbwertszeit

s_{E_0} = Standardabweichung des Achsenabschnitts

s_k = Standardabweichung der Geschwindigkeitskonstanten

7.12 Arrhenius-Diagramm

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \Leftrightarrow y = mx + b \quad \text{Gleichung 3-12}$$

$$E_a = -m * R \quad \text{Gleichung 7-13}$$

$$s_{E_a} = \pm R * s_m \quad \text{Gleichung 7-14}$$

$$A = e^b \quad \text{Gleichung 7-15}$$

$$s_A = \pm e^b * s_b \quad \text{Gleichung 7-16}$$

k = Geschwindigkeitskonstante

A = präexponentieller Faktor

E_a = Aktivierungsenergie

m = Steigung der linearen Regression

b = Achsenabschnitt der linearen Regression

R = Gaskonstante

s_{E_a} = Standardabweichung der Aktivierungsenergie

s_m = Standardabweichung der Steigung

s_b = Standardabweichung des präexponentiellen Faktors

s_b = Standardabweichung des Achsenabschnitts

Die Parameter der Arrhenius'schen Gleichung, die Aktivierungsenergie E_a und der präexponentielle Faktor A, wurden gemäß Gleichung 3-12 mittels linearer Regression der aufgetragenen Wertepaare ermittelt. Die Aktivierungsenergie und der präexponentielle Faktor ließen sich gemäß der Gleichung 7-13 bzw. Gleichung 7-15 berechnen. Der Fehler der Aktivierungsenergie und der des präexponentiellen Faktors wurden nach den Gesetzen der Fehlerfortpflanzung mit Hilfe der Gleichung 7-14 bzw. Gleichung 7-16 bestimmt (Abschnitte 3.7.7.3.2 und 3.7.7.5.2) ^{[145], [146]}.

7.13 Berechnung von Komplexbildungsgleichgewichten

Die Komplexbildungsgleichgewichte und die daraus resultierende Speziesverteilung der Kontaminanten Al, Fe, Zn, Cu, Ni (Tabelle 7-14) konnten simultan mit Hilfe des Computerprogramme *SPE* berechnet werden ^[165]. Mit dem Programm *SPE* können (gekoppelte) Komplexbildungsgleichgewichte in wässriger Lösung oder auch für SC1-artige Bedingungen berechnet werden. Allerdings konnten nur die gekoppelten Gleichgewichte der Amminkomplexe

bildenden Metallionen Zn, Cu und Ni mit dem Komplexbildner *DEHP* simultan berechnet werden. Al und Fe konnten nicht diese Berechnungen einbezogen werden. Deren Speziesverteilungen wurden in einem separaten Anlauf mit identischer Ausgangskonzentration von *DEHP*, welche auch bei Zn, Cu und Ni verwendet wurde, berechnet. Zur Berechnung wurden die unkorrigierten Komplexstabilitätskonstanten aus der Literatur verwendet ^{[166], [167], [169], [170]}.

Die Chemisorptionsgleichgewichte der Metallionen an der Siliciumwaferoberfläche konnten nicht berücksichtigt werden. Ebenfalls unberücksichtigt blieb die Chemisorption von NH_4^+ an der Siliciumoberfläche und die Bildung von Hydroperoxokomplexen der betreffenden Metallionen.

Al	Fe	Zn	Cu	Ni
Al^{3+}	Fe^{3+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}
$[\text{AlOH}]^{2+}$	$[\text{FeOH}]^{2+}$	$[\text{Zn(OH)}]^+$	$[\text{Cu(OH)}]^+$	$[\text{Ni(OH)}]^+$
$[\text{Al(OH)}_2]^+$	$[\text{Fe(OH)}_2]^+$	Zn(OH)_2	Cu(OH)_2	Ni(OH)_2
Al(OH)_3	Fe(OH)_3	$\text{Zn(OH)}_2 \downarrow$	$\text{Cu(OH)}_2 \downarrow$	$\text{Ni(OH)}_2 \downarrow$
$\text{Al(OH)}_3 \downarrow$	$\text{Fe(OH)}_3 \downarrow$	$[\text{Zn(OH)}_3]^-$	$[\text{Cu(OH)}_3]^-$	$[\text{Ni(OH)}_3]^-$
$[\text{Al(OH)}_4]^-$	$[\text{Fe(OH)}_4]^-$	$[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}$	$[\text{Cu(OH)}_4]^{2-}$	$[\text{Ni(OH)}_4]^{2-}$
$[\text{Al}_2(\text{OH})_2]^{4+}$	$[\text{Fe(DEHP)}]^{2+}$	$[\text{Zn}_2(\text{OH})_3]^-$	$[\text{Cu}_2(\text{OH})_2]^{2+}$	$[\text{Ni}_2(\text{OH})_3]^-$
$[\text{Al}_3(\text{OH})_3]^{6+}$	$[\text{Fe(DEHP)}_2]^+$	$[\text{Zn}_2(\text{OH})_6]^{4+}$	$[\text{Cu}_3(\text{OH})_4]^{2+}$	$[\text{Ni}_4(\text{OH})_4]^{4+}$
$[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}]^{7+}$	$[\text{Fe(DEHP)}_3]$	$[\text{Zn}_4(\text{OH})_4]^{4+}$	$[\text{Cu}_2(\text{OH})]^{3-}$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)]^{2+}$
$[\text{Al(DEHP)}]^{2+}$		$[\text{Zn}(\text{NH}_3)]^{2+}$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$
$[\text{Al(DEHP)}_2]^+$		$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
$[\text{Al(DEHP)}_3]$		$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
		$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$[\text{Ni(DEHP)}]^+$
		$[\text{Zn(DEHP)}]^+$	$[\text{Cu(DEHP)}]^+$	$[\text{Ni(DEHP)}_2]$
		$[\text{Zn(DEHP)}_2]$	$[\text{Cu(DEHP)}_2]$	$[\text{Ni(DEHP)}_3]^-$
		$[\text{Zn(DEHP)}_3]^-$		

Tabelle 7-14: Bei der Berechnung der Verteilungsgleichgewichte in 1/4/20 SC1 berücksichtigte Spezies.

7.14 Regressionsparameter

In den folgenden Tabellen sind alle zur Berechnung bzw. bei der Bestimmung der Halbwertszeiten verwendete Regressionsparameter aufgelistet. Die Parameter sind in der Reihenfolge der zur Anwendung

Anhang

gekommenen Regressionsansätze aufgeführt: Gleichung 3-2, Gleichung 3-3, Gleichung 3-4 und Gleichung 3-9 (Differenzgleichung, abgekürzt als Differenzenglg.).

DEHP in 1/4/20 SC1 bei 70°C

Versuch I			
Parameter	Extinktion	ln(Extinktion)	Differenzenglg.
b		0,50814 ± 0,00925	0 ± 0
E = m		-0,04205 ± 8,734*10 ⁻⁴	1,89679 ± 0,03949
s_y		4,2531	4,70296
s_{x0}		101,1439	2,47943
r	0,99931	-0,99053	0,99646
r²	0,99862	0,98115	0,99294
y₀	0 ± 0		
A	1,0097 ± 0,009118		
t₀	22,871 ± 0,45959		
χ²	2,04067		
Fehlergew.	Ja	Ja	Ja
N	7	7	4

DEHP in 1/4/20 APM bei 50°C

Parameter	Versuch II		Differenzenglg.	Versuch III Extinktion
	Extinktion	ln(Extinktion)		
b		0,60407 ± 0,02044	0 ± 0	0,98009 ± 0,00862
E = m		0,01099 ± 3,93363* 10 ⁻⁴	2,0117 ± 0,04481	-0,00754 ± 2,43767* 10 ⁻⁴
S_v		3,06081	6,2693	0,01644
S_{x0}		-278,50864	3,11642	-2,18037
r	0,99188	-0,99053	-0,95145	-0,9943
r²	0,98383	0,98115	0,90525	0,98864
y₀	0 ± 0			
A	1,0856 ± 0,021996			
t₀	90,389 ± 3,1779			
χ²	9,45206			
Fehlergew.	Ja	Ja	Ja	Nein
N	17	17	6	13

Parameter	Versuch IV		Differenzenglg.	Versuch V ln(Extinktion)
	Extinktion	ln(Extinktion)		
b		0,56858 ± 0,00974	0 ± 0	0,58696 ± 0,01781
E = m		-0,01089 ± 1,68111* 10 ⁻⁴	1,87641 ± 0,04963	-0,01073 ± 3,4159* 10 ⁻⁴
S_v		3,42791	10,80131	0,03741
S_{x0}		-314,77594	5,75637	-3,48649
r	0,99761	-0,99893	0,9854	-0,99298
r²	0,99523	0,99786	0,97102	0,98601
y₀	0 ± 0			
A	1,0247 ± 0,012926			
t₀	96,002 ± 1,8418			
χ²	0,32611			
Fehlergew.	Ja	Ja	Ja	Nein
N	11	11	16	16
				Nein 4

Parameter	Versuch IV			Versuch V		
	Extinktion	In(Extinktion)	Differenzenglg.	Extinktion	In(Extinktion)	Differenzenglg.
b		0,56858 ± 0,00974	0 ± 0		0,58696 ± 0,01781	0 ± 0
E = m		-0,01089 ± 1,68111 * 10 ⁻⁴	1,87641 ± 0,04963		-0,01073 ± 3,4159 * 10 ⁻⁴	1,94031 ± 0,0356
S_v		3,42791	10,80131		0,03741	0,03147
S_{x0}		-314,77594	5,75637		-3,48649	0,01622
r	0,99761	-0,99893	0,9854	0,99267	-0,99298	0,98754
r²	0,99523	0,99786	0,97102	0,9854	0,98601	0,97524
y₀	0 ± 0			0 ± 0		
A	1,0247 ± 0,012926			1,0158 ± 0,014196		
t₀	96,002 ± 1,8418			95,799 ± 3,3131		
χ²	0,32611			0,00059		
Fehlergew.	Ja	Ja	Ja	Nein	Nein	Nein
N	11	11	5	16	16	4

DEHP in 1/4/20 APM bei 35°C

Parameter	Versuch VI			Versuch VII		
	Extinktion	Extinktion	Extinktion	In(Extinktion)	Extinktion	Differenzenglg.
b	1,00354 ± 0,00807			0,58735 ± 0,01566		0 ± 0
E = m	-0,00225 ± 5,60277 * 10 ⁻⁵			-0,00329 ± 2,2108 * 10 ⁻⁴		1,29894 ± 0,02397
S_v	2,36395			0,04141		0,03159
S_{x0}	1050,64444			-12,58663		0,02432
r	-0,99355		0,95813	-0,96379		0,94373
r²	0,98713		0,91801	0,9289		0,89063
y₀			0 ± 0			
A			0,96526 ± 0,014622			
t₀			299,12 ± 22,873			
χ²			0,00121			
Fehlergew.	Ja	Ja	Nein	Nein	Nein	Nein
N	23	19	19	19	19	4

Konzentrationsabhängigkeit der Halbwertszeit von DEHP in 1/4/20 SC1 bei 50°C

Parameter	Versuch VIII			Versuch IX		
	Extinktion	In(Extinktion)	Differenzenglg.	Extinktion	In(Extinktion)	Differenzenglg.
b		0,05697 ± 0,0428	0 ± 0		-0,01864 ± 0,00958	0 ± 0
E = m		-0,0081 ± 7,86154*10 ⁻⁵	1,63039 ± 0,00546		-0,01044 ± 1,61812*10 ⁻⁴	1,84249 ± 0,00634
S_v		365,73947	1,42974		0,02147	1,83641
S_{x0}		-4515,02099	0,87693		-2,05651	0,99670
r	0,99897	-0,99915	0,99653	0,99589	-0,99796	0,98694
r²	0,99794	0,99831	0,99307	0,9918	0,99593	0,97404
y₀	0 ± 0			0 ± 0		
A	1,0054 ± 0,004031			0,94112 ± 0,008462		
t₀	122,70 ± 1,2899			98,390 ± 2,3874		
χ²	2,28497			2,05878		
Fehlergew.	Ja	Ja	Ja	Ja	Nein	Ja
N	20	20	8	19	19	7

Parameter	Versuch X			Versuch XI		
	Extinktion	In(Extinktion)	Differenzenglg.	Extinktion	In(Extinktion)	Differenzenglg.
b		0,40437 ± 0,01215	0 ± 0		0,76234 ± 0,01526	0 ± 0
E = m		-0,01022 ± 2,07819*10 ⁻⁴	1,75475 ± 0,01259		-0,01055 ± 2,09316*10 ⁻⁴	1,85438 ± 0,03211
S_v		0,02883	3,77445		0,04002	6,27108
S_{x0}		-2,82094	2,15099			3,38177
r	0,99885	-0,9961	0,98094	0,99628	-0,99531	0,99511
r²	0,99771	0,99221	0,96224	0,99257	0,99064	0,99024
y₀	0 ± 0			0 ± 0		
A	0,97315 ± 0,004539			1,0148 ± 0,009576		
t₀	102,36 ± 1,2109			100,62 ± 1,9406		
χ²	4,94248			0,00038		
Fehlergew.	Ja	Nein	Ja	Nein	Nein	Ja
N	21	21	9	26	26	14

DEHP in 1,65/1/5 TPM bei 50°C

Parameter	Versuch XII		Versuch XIII		Versuch XIV		Versuch XV	
	Extinktion	In(Extinktion)	Extinktion	In(Extinktion)	Extinktion	Differenz englg.	Extinktion	Differenz englg.
b	0,95782 ± 0,01359	0,56174 ± 0,02967	0,99331	0,99049	1,00926 ± 0,0065	0 ± 0	0,96302 ± 0,01663	
E = m	-0,01579 ± 4,43509*10 ⁻⁴	-0,02504 ± 0,001	0,98667	0,99049	-0,02259 ± 3,37253*10 ⁻⁴	1,65142 ± 0,0597	-0,01162 ± 4,04209*10 ⁻⁴	
S_v	2,58041	1,88154	0 ± 0	0,99049	0,00996	3,1616	0,03382	
S_{x0}	-163,42052	-75,14137	1,0555 ± 0,03168	0,99049	-0,44090	1,91447	-2,91050	
r	-0,99686	-0,99523	40,144 ± 1,6350	0,99049	-0,99944	0,95695	-0,99223	
r²	0,99373	0,99049	3,55822	0,99049	0,99889	0,91575	0,98451	
Y₀			0 ± 0	0,99049				
A			1,0555 ± 0,03168	0,99049				
t₀			40,144 ± 1,6350	0,99049				
χ²			3,55822	0,99049				
Fehlergew.	Ja	Ja	Ja	Ja	Nein	Ja	Nein	
N	10	8	8	8	7	4	15	

DEHP in 1,65/1/5 TPM bei 35°C und DEHP in 1,36/1/3,92 TPM bei 50°C

Parameter	Versuch XVI	
	Extinktion	Differenz englg.
b	1,00926 ± 0,0065	0 ± 0
E = m	-0,02259 ± 3,37253*10 ⁻⁴	1,93639 ± 0,0294
S_v	0,00996	5,30425
S_{x0}	-0,44090	2,73925
r	-0,99944	0,998
r²	0,99889	0,99601
Y₀		
A		
t₀		
χ²		
Fehlergew.	Nein	Ja
N	7	7

Parameter	Versuch XVII		Versuch XVIII	
	Extinktion	Differenz englg.	In(Extinktion)	Differenz englg.
b	0,9542 ± 0,01749	0 ± 0	0,62031 ± 0,00896	0 ± 0
E = m	-0,01444 ± 5,20905*10 ⁻⁴	1,93639 ± 0,0294	-0,01932 ± 3,61104*10 ⁻⁴	1,93639 ± 0,0294
S_v	3,5405	5,30425	2,45076	5,30425
S_{x0}	-245,18698	2,73925	-126,85093	2,73925
r	-0,99483	0,998	-0,99791	0,998
r²	0,98969	0,99601	0,99582	0,99601
Y₀				
A				
t₀				
χ²				
Fehlergew.	Ja	Ja	Ja	Ja
N	10	14	14	7

DEHP in 1,65/1/5 NC bei 70°C

Parameter	Versuch XIX		
	Extinktion	ln(Extinktion)	Differenzenglg.
b		0,53927 ± 0,03247	0 ± 0
E = m		-0,03207 ± 0,00155	1,83942 ± 0,06926
S_v		0,0503	0,0602
S_{x0}		-1,56844	0,03273
r	0,99316	-0,99304	0,972
r²	0,98636	0,98614	0,94478
y₀	0 ± 0		
A	0,98191 ± 0,022338		
t₀	32,317 ± 1,6765		
χ²	0,00084		
Fehlergew.	Nein	Nein	Nein
N	8	8	4

DEHP in 1,65/1/5 NC bei 50°C

Parameter	Versuch XX		Versuch XXI		Versuch XXII		Versuch XXIII	
	Extinktion	Differenzenglg.	Extinktion	Differenzenglg.	Extinktion	Differenzenglg.	Extinktion	Differenzenglg.
b	1,04354 ± 0,01371				1,0471 ± 0,01443		1,02968 ± 0,02025	
E = m	-0,00757 ± 1,88862*10 ⁻⁴				-0,0054 ± 1,38563*10 ⁻⁴		-0,00666 ± 6,6275*10 ⁻⁴	
S_v	2,54116				3,51006		0,7282	
S_{x0}	-335,68824				-650,01111		-109,33934	
r	-0,99445		0,97018		-0,99315		-0,97157	
r²	0,98893		0,94125		0,98635		0,94395	
y₀			0 ± 0					
A			1,0483 ±					
			0,023075					
t₀			116,60 ± 6,2441					
χ²			24,46289					
Fehlergew.	Ja		Ja		Ja		Ja	
N	20		21		23		8	

DEHP in 1,65/1/5 NC bei 50°C und 35°C

Versuch XXIV	
Parameter	Extinktion
b	0,99975 ± 0,01223
E = m	-0,0063 ± 2,1298*10 ⁻⁴
S _v	0,02902
S _{x0}	-4,60635
r	-0,99042
r ²	0,98094
y ₀	
A	
t ₀	
χ ²	
Fehlergew.	Nein
N	19

Versuch XXV		Versuch XXVI	
Extinktion	Extinktion	Extinktion	ln(Extinktion)
1,03556 ± 0,00668			0,64835 ± 0,02193
-0,00187 ± 5,99919*10 ⁻⁵			-0,00266 ± 3,18519*10 ⁻⁴
0,02124			0,05793
-11,35829			-21,77820
-0,98734		0,90876	-0,90215
0,97484		0,82584	0,81388
		0 ± 0	
		0,96246 ± 0,01913	
		353,36254 ± 42,26057	
		0,00212	
Nein	Nein	Nein	Nein
27	18	18	18

Konzentrationsabhängigkeit der Halbwertszeit von DEHP in 1,65/1/5 NC bei 50°C

Versuch XXVII		Versuch XXVIII			
Parameter	Extinktion	Extinktion	ln(Extinktion)	Differenzenglg.	Differenzenglg.
b			0,50686 ± 0,00713	0 ± 0	0 ± 0
E = m			-0,0006 ± 1,16136*10 ⁻⁴	1,7887 ± 0,02049	1,67684 ± 0,00775
S _v			0,02951	7,50783	3,18351
S _{x0}			-3,72601	4,19737	1,89852
r	0,99779		-0,99661	0,99884	0,99302
r ²	0,99558		0,99322	0,99769	0,98609
y ₀	0 ± 0		0 ± 0		
A	1,0131 ± 0,007444		0,98238 ± 0,005960		
t ₀	125,90 ± 1,9431		167,31 ± 3,3637		
χ ²	22,34748		0,00016		
Fehlergew.	Ja	Nein	Nein	Ja	Ja
N	24	24	21	9	6

Parameter	Versuch XXIX		Versuch XXX	
	Extinktion	In(Extinktion)	Extinktion	In(Extinktion)
b		$0,79344 \pm 3,8712 \cdot 10^{-4}$		$0,70483 \pm 0,01362$
E = m		$-0,00686 \pm 3,8427 \cdot 10^{-5}$		$-0,00574 \pm 1,51983 \cdot 10^{-5}$
S_v		78,84104		8,94069
S_{x0}		-11492,86297		-1557,61149
r	0,99972	-0,99978	0,98908	-0,99306
r²	0,99945	0,99956	0,97828	0,98616
y₀	0 ± 0		0 ± 0	
A	$0,99890 \pm$ $0,0015883$		$0,94860 \pm 0,011802$	
t₀	$147,33 \pm 1,1802$		$162,26 \pm 5,1401$	
x²	1,24525		16,65583	
Fehlergew.	Ja	Ja	Ja	Ja
N	16	16	22	22
				6

DEHP in 1,36/1/3,92 NC bei 50°C

Parameter	Versuch XXXI		Versuch XXXII	
	Extinktion	In(Extinktion)	Extinktion	In(Extinktion)
b		$0,72295 \pm 0,04327$		$0,54938 \pm 0,01385$
E = m		$-0,01982 \pm 9,58652 \cdot 10^{-4}$		$-0,00893 \pm 1,96337 \cdot 10^{-4}$
S_v		5,86348		1,68513
S_{x0}		295,83653		188,70437
r	0,98523	-0,98625	0,99504	-0,99544
r²	0,97068	0,9727	0,9901	0,99091
y₀	0 ± 0		0 ± 0	
A	$1,1444 \pm 0,04803$		$1,0292 \pm 0,013952$	
t₀	$50,387 \pm 2,3500$		$111,83 \pm 2,3892$	
x²	36,31661		2,81187	
Fehlergew.	Ja	Ja	Ja	Ja
N	14	14	21	21
				7

DEHP in den TMAH-Substitutionsexperimenten

Parameter	Versuch XXXIII		Versuch XXXIV		Versuch XXXV		Versuch XXXVI	
	Extinktion	Extinktion	Extinktion	In(Extinktion)	In(Extinktion)	Differenzenglg.	Extinktion	
b	1,00345 ± 0,00641	0,99136 ± 0,00512	0,99136 ± 0,00512	0,49896 ± 0,01637	0,49896 ± 0,01637	0 ± 0	1,00171 ± 0,01262	
E = m	-0,00933 ± 1,21734*10 ⁻⁴	-0,00748 ± 8,75837*10 ⁻⁴	-0,00748 ± 8,75837*10 ⁻⁴	-0,01414 ± 3,417*10 ⁻⁴	-0,01414 ± 3,417*10 ⁻⁴	2,01311 ± 0,03735	-0,00658 ± 2,15933*10 ⁻⁴	
S_v	0,01453	3,0654	3,0654	0,03583	0,03583	0,03866	0,02996	
S_{x0}	-1,55734	-409,81283	-409,81283	-2,53395	-2,53395	0,01920	-4,55319	
r	-0,99856	0,9987	0,9987	0,99329	-0,99565	0,97967	0,98993	
r²	0,99695	0,9974	0,9974	0,98662	0,99131	0,95976	0,97997	
Y₀				0 ± 0	0 ± 0			
A				0,97602 ± 0,014854	0,97602 ± 0,014854			
t₀				68,162 ± 2,2069	68,162 ± 2,2069			
χ²				0,00066	0,00066			
Fehlergew.	Nein 19	Ja 21	Ja 21	Nein 17	Nein 17	Ja 7	Nein 21	
N								

Sonstige Pyridinonkomplexbildner bei 50°C in 1/4/20 SC1

Parameter	Versuch XXXVII (ECEHP)		Versuch XXXVIII (ECEHP)	
	Extinktion	In(Extinktion)	Extinktion	In(Extinktion)
b	0,5589 ± 0,02385	0,5589 ± 0,02385	0,65411 ± 0,03985	0 ± 0
E = m	-0,01287 ± 3,78707*10 ⁻⁴	-0,01287 ± 3,78707*10 ⁻⁴	-0,01221 ± 4,51025*10 ⁻⁴	2,18024 ± 0,14544
S_v	0,05677	0,05677	0,10394	16,11566
S_{x0}	-4,41103	-4,41103	-8,51269	7,39169
r	-0,99442	-0,99442	-0,9886	0,96956
r²	0,99308	0,98888	0,97108	0,94004
Y₀	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	
A	1,0298 ± 0,012497	1,0298 ± 0,012497	0,98388 ± 0,026563	
t₀	83,705 ± 2,4216	83,705 ± 2,4216	89,114 ± 4,9490	
χ²	0,00054	0,00054	0,00233	
Fehlergew.	Nein 15	Nein 15	Nein 19	Ja 5
N				

Parameter	Versuch XXXIX (ESEHP)			Versuch XXXX (HPMHP)		
	Extinktion	In(Extinktion)	Differenzenglg.	Extinktion	In(Extinktion)	Differenzenglg.
b		$0,34276 \pm 0,01382$	0 ± 0		$0,46059 \pm 0,03339$	0 ± 0
E = m		$-0,01088 \pm 2,55968 \cdot 10^{-4}$	$1,89404 \pm 0,02946$		$-0,01389 \pm 5,73061 \cdot 10^{-4}$	$2,22558 \pm 0,10843$
S_v		0,03194	0,03384		0,07408	6,30662
S_{x0}		-2,93566	0,01787		-5,33333	2,83370
r	0,99541	-0,9956	0,98073	0,98918	-0,98747	0,93895
r²	0,99085	0,99122	0,96183	0,97847	0,97509	0,88163
y₀	0 ± 0			0 ± 0		
A	$0,97057 \pm 0,010410$			$1,0247 \pm 0,021543$		
t₀	$92,465 \pm 2,4042$			$79,016 \pm 3,4658$		
χ²	0,00038			0,00122		
Fehlergew.	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein	Ja
N	18	19	7	17	17	6

Lebenslauf

Persönliche Daten

Oliver Doll
Hohebergstraße 1
63150 Heusenstamm
geboren am 10.02.1973 in Offenbach am Main

Studium und Promotion

- 03/2004 Abschluss der experimentellen Arbeiten zur Promotion
- ab 08/1999 Arbeit an der vorliegenden Dissertation unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. B. O. Kolbesen im Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Johann Wolfgang Goethe Universität in Frankfurt am Main.
Thema: *Komplexbildner für alkalische Reinigungslösungen von Halbleitersilicium-Oberflächen: Aspekte ihrer Wirksamkeit und ihrer chemischen Stabilität.*
- 06/1999 Diplom der Chemie. Diplomarbeit unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. B. O. Kolbesen im Fachbereich Anorganische und Analytische Chemie.
Thema: *Herstellung und Evaluierung von CA für Platin.*
- 06/1996 Vordiplom der Chemie
- 10/1993 Studium der Fachrichtung Diplom-Chemie

Beruflicher Werdegang

- 05/2005 – Projektarbeit bei der RWE Schott Solar GmbH in Alzenau
06/2005 Thema: *Charakterisierung der Oberflächenkontamination des von der Photovoltaikindustrie verwendeten Siliciums.*
- 08/1999 – Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Assistent im AC-
04/2005 Grundpraktikum, Assistent im Nebenfachpraktikum

„Allgemeine und Anorganische Chemie für Nebenfächler“,
Assistent im Praktikum „Chemie für Mediziner“, Doktorand
der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main

Wehrdienst

07/1992 – Grundwehrdienst in Ulmen
07/1993

Schulische Ausbildung

1992 Allgemeine Hochschulreife
1989 - 1992 Rudolf-Koch-Schule in Offenbach am Main
1989 Mittlere Reife
1983 – 1989 Geschwister-Scholl-Schule in Offenbach am Main
1979 – 1983 Grundschule in Offenbach am Main/Bieber

Familie

2003 Geburt meines Sohnes Till Nicklas
2002 Geburt meiner Tochter Anne

Teilnahme an Konferenzen und Workshops

- 208th Meeting of the Electrochemical Society, Los Angeles, USA, Oktober 2005
- 9th *International Symposium on Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing*
- Tutorium: „Basics of Cleaning Processes for Integrated Circuit Manufacturing“
- Vortrag: „Degradation of Chelating Agents in Hydrogen Peroxide and APM+™-Solutions“

Lebenslauf

- 7th Conference on Ultra Clean Processing of Silicon Surfaces (UCPSS 2004), Brüssel (inklusive Tutorien), Belgien, September 2004
Tutorien: „Plasma Photoresist and Residue Removal: Equipment, Processes and Techniques“, „BEOL Cleaning Chemistries and Their Interaction with Copper and Low-Ks, Organic Contamination Control in Silicon Surface Processing“, „Post CMP Cleaning for Low-K Applications“, „Goals and Highlights of the ITRS Surface Preparation Roadmap“
Vortrag: „Application of UV/Vis-Spectroscopy For Determination of Complexing Agent Stability in APM and Like Mixtures Thereof“
- 204th Meeting of the Electrochemical Society, Orlando, USA, Oktober 2003
8th International Symposium on Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing
Tutorium: „Basics of Cleaning Processes for Integrated Circuit Manufacturing“
Vortrag: „Cleaning Chemistry with Complexing Agents (CAs): CA Degradation Monitoring by UV/Vis-Spectroscopy“
- Freiburger Siliciumtage 2003, Freiberg, Deutschland, Juni 2003
Poster: „Complexing Agents (CAs) For Semiconductor Cleaning Chemistries: Characterization of CA Lifetimes by UV/Vis-Spectroscopy“
- 203rd Meeting of the Electrochemical Society, Paris, Frankreich, Mai 2003
Analytical and Diagnostic Techniques for Semiconductor Materials, Devices and Processes (ALTECH)
Poster: „Complexing Agents (CAs) For Semiconductor Cleaning Chemistries: Characterization of CA Lifetimes by UV/Vis-Spectroscopy“
- Materials Valley Workshop: Modulare Mikrosystemtechnik unter materialtechnologischem Blickwinkel, Hanau, Deutschland, Februar 2003
- Materials Valley Workshop: Photovoltaik, RWE Schott Solar GmbH, Alzenau, Deutschland, November 2002
- 6th Conference on Ultra Clean Processing of Silicon Surfaces (UCPSS 2002), Oostende (inklusive Tutorien), Belgien, September 2002
Tutorien: „Mechanisms and Impact of Metallic Contamination During MOS Processing“, „Recent Trends and Developments in Wet Chemical Processing“, „Paradigm Shift in Semiconductor Industry Leading to Single-Wafer Spin Cleaning – Implementing “SCROD“-Clean in Production“, „Perfect Scientific Manufacturing Free From Fluctuations: Small Volume Production System with a Very Wide Variety of Semiconductor Chips“
Vortrag: „Single Chemistry Cleaning with Complexing Agents (CAs): Determination of CA-Lifetimes by UV/Vis-Spectroscopy“

- 2. Dresdner Sommerschule für Mikroelektronik, TU Dresden, Deutschland, September 2001
- Workshop der Forschergruppe 412 (Niedrigdimensionale magnetische Schichten), Burg Rothenfels, Deutschland, August 2001
- 5th Conference on Ultra Clean Processing of Silicon Surfaces (UCPSS 2000), Oostende, Belgien, September 2000

Publikationen

- O. Doll, S. Metzger, B. O. Kolbesen, Degradation of Chelating Agents in Hydrogen Peroxide and APM+ Solutions, *The Electrochemical Society Transactions (ECST)*, **1** (3), 97, Hrsg.: J. Ruzyllo, T. Hattori, R. Opila, R. E. Novak, The Electrochemical Society Transaction Series, Pennington, NJ/USA, 2005
- R. Vos, P. W. Mertens, A. Fester, O. Doll, B. O. Kolbesen, Composition Comprising an Oxidizing and Complexing Compound, Patent, US2005/0009207 A1, 2005
- B. O. Kolbesen, O. Doll, S. Metzger, Cleaning of Silicon Surfaces - Aspects of Cleaning Chemistries with Complexing Agents, *Proceedings of the 4th International Symposium on Advanced Science and Technology of Silicon Materials*, 2004, 56 - 62, Kona, Hawaii, The 145th Committee of the Japan Society for the Promotion of Science (JSPS), Osaka, Japan, 2004
- O. Doll, B. O. Kolbesen, Application of UV/Vis-Spectroscopy for Determination of Complexing Agent Stability in APM and like Mixtures thereof, *Solid State Phenomena* 2005, **103 - 104**, 55 - 58, *Proceedings of the 7th International Symposium on Ultra Clean Processing of Silicon Surfaces*, 2004, Scitec Publications Ltd., Schweiz, 2005
- O. Doll, B. O. Kolbesen, Cleaning Chemistry with Complexing Agents (CAs): Degradation Monitoring by UV/Vis-Spectroscopy, *Proceedings of the 8th International Symposium on Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing*, **PV 2003-26**, 361, Hrsg.: J. Ruzyllo, T. Hattori, R. Opila, R. E. Novak, The Electrochemical Society Proceeding Series, Pennington, NJ/USA, 2004
- O. Doll, S. Metzger, B. O. Kolbesen, Reinigung von Siliciumoberflächen: Aspekte von Reinigungslösungen mit Komplexbildnern, *Halbleitermaterialien, Prozesstechnologie und Diagnostik/Freiberger Siliciumtage 2003*. Freiberger Forschungsforum. 54. Berg- und Hüttenmännischer Tag 2003. Hrsg.: H.-J. Möller, G. Roewer. Technische

- Universität Bergakademie Freiberg, Freiburger Forschungshefte: **B 327** Werkstofftechnologie, S. 153 – 168, Freiberg, Deutschland, 2004
- O. Doll, B. O. Kolbesen, Complexing Agents (CAs) for Semiconductor Cleaning Chemistries: Characterization of CA Lifetimes by UV/VIS-Spectroscopy, *Analytical and Diagnostic Techniques for Semiconductor Materials, Devices and Processes (ALTECH)*, **PV 2003-03**, 177, Hrsg.: B. O. Kolbesen, C. L. Claeys, P. Stallhofer, F. Tardif, The Electrochemical Society Proceeding Series, Pennington, NJ/USA, 2003
 - R. Vos, M. Lux, S. Arnauts, K. Kenis, M. Maes, B. Onsia, J. Snow, F. Holsteyns, G. Vereecke, P. W. Mertens, M. M. Heyns, O. Doll, A. Fester, B. O. Kolbesen, T. Hackett, M. Hoffmann, Single Chemistry Cleaning Solutions for Advanced Wafer Cleaning, *Solid State Phenomena 2003*, **92**, 27 - 32, *Proceedings of the 5th International Symposium on Ultra Clean Processing of Silicon Surfaces*, 2002, Scitec Publications Ltd., Schweiz, 2003
 - O. Doll, B. O. Kolbesen, Single Chemistry Cleaning with Complexing Agents (CAs): Determination of CA-Lifetimes by UV/VIS-spectroscopy, *Solid State Phenomena 2003*, **92**, 33 – 36, *ibid.*
 - B. Onsia, E. Schellekes, R. Vos, S. De Gendt, O. Doll, A. Fester, B. Kolbesen, M. Hoffman, Z. Hatcher, K. Wolke, P. Mertens, M. Heyns, Advanced Single Chemistry Alkaline Cleaning in a Single Tank Tool, *Proceedings of the 7th International Symposium on Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing*, **PV 2001-26**, 23, Hrsg.: J. Ruzyllo, R. Novak, T. Hattori, R. Opila, The Electrochemical Society Proceeding Series, Pennington, NJ/USA, 2001
 - R. Vos, O. Doll, A. Fester, B. O. Kolbesen, M. Lux, K. Kenis, B. Onsia, S. De Gendt, E. Schellekes, Z. Hatcher, P. Mertens, M. Heyns, Single Chemistry Cleaning Solution for Advanced Wafer Cleaning, *Solid State Phenomena 2001*, **76 – 77**, 119 - 122, *Proceedings of the 5th International Symposium on Ultra Clean Processing of Silicon Surfaces*, 2000, Scitec Publications Ltd., Schweiz, 2001
 - B. O. Kolbesen, M. Bayens, O. Doll, A. Fester, Y. Filbrandt, H. Herrmann, W. Hub, A. R. Martin, P. W. Mertens, H. Stelter, R. Vos, Silicon Wafer Cleaning Chemistry with Chelating Agents, *Proceedings of the 3rd International Symposium on Advanced Science and Technology of Silicon Materials*, 2000, 365, The 145th Committee on Processing and Characterization of Crystals, The Japan Society for the Promotion of Science (JSPS), Osaka 2000

Meine akademischen Lehrer waren:

Prof. Dr. N. Auner, Prof. Dr. Brutschy, Prof. Dr. F. J. Comes, PD Dr. A. Eckert, Prof. Dr. E. Egert, Prof. Dr. J. Engels, PD Dr. L. Fabry, Prof. Dr. M. Göbel, Prof. Dr. C. Griesinger, Prof. Dr. K. H. Guericke, Prof. Dr. K. Hensen, Prof. Dr. W. Jaeschke, Prof. Dr. C. Jochum, Prof. Dr. G. H. Kohlmaier, Prof. Dr. B. O. Kolbesen, Prof. Dr. W. Martiensen, Prof. Dr. Mulzer, Prof. Dr. W. Püttmann, Prof. Dr. D. Rehm, Prof. Dr. E. A. Reinsch, Prof. Dr. A. Schaarschmidt, Prof. Dr. R. Schlögl, Prof. Dr. M. U. Schmidt, Prof. Dr. U. Schmidt, Prof. Dr. F. Schüth, Prof. Dr. H. Schwalbe

Eidesstattliche Versicherung

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig und nur unter Zuhilfenahme der angegebenen Hilfsmittel erstellt habe.

Heusenstamm, den 12.06.2005