

Einflüsse von Verunreinigungen im Silicium und in der Ätzlösung auf das anisotrope Ätzen von Silicium in wäßrigen KOH-Ätzlösungen

vorgelegt von
Diplom-Ingenieurin
Aylin Hein
aus Mersin

Vom Fachbereich 12 – Elektrotechnik
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Ingenieurwissenschaften
- Dr.-Ing. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuß:

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. G. Böck

Berichter: Prof. Dr.-Ing. E. Obermeier

Berichter: Prof. Dr. rer. nat. J. Binder

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 21.12.2000

Berlin 2000

D 83

Inhalt

Formelzeichen und Konstanten.....	4
1 Einleitung	7
2 Gegenwärtiger Erkenntnisstand	9
2.1 Ätzergebnisse in Standard-KOH.....	9
2.2 Ätzergebnisse in kontaminierter KOH.....	14
2.3 Interstitieller Sauerstoff im Siliciumkristall.....	18
2.4 Defekte auf der Siliciumoberfläche	21
2.5 Zusammenfassung	23
3 Experimenteller Teil	24
3.1 Substratpräparation	24
3.2 Die Ätzapparatur	26
3.3 Analysetechnik.....	26
3.4 Versuchsplan	27
3.5 Kontamination der KOH-Ätzlösung mit metallischen Ionen	28
3.5.1 Auswirkung von Natrium auf das Ätzverhalten von n-Silicium.....	28
3.5.2 Auswirkung von anderen Metallionen (Al, Zn, Cr, Cu, Ni, Fe) auf das Ätzverhalten von n-Silicium	40
3.5.3 Auswirkungen von Metallionen auf das Ätzenverhalten von p-Silicium	51
3.5.4 Zusammenfassung	61
3.6 Auswirkung von Kontaminationen im Siliciumkristall auf das Ätzverhalten	61
3.6.1 Einfluß von Sauerstoffpräzipitaten im Silicium auf das Ätzverhalten	61
3.6.2 Zusammenfassung	86
3.7 Abhängigkeit des Ätzverhaltens von der Oberflächenbehandlung	86
3.7.1 Einfluß der Passivierung auf das Anisotropieverhältnis.....	86
3.7.2 Damage-Zone-Effekt	88
3.7.3 Zusammenfassung	89

4	Auswertung der Ergebnisse.....	90
4.1	Einfluß metallischer Kontamination in der Ätzlösung.....	90
4.2	Einfluß des präzipitierten Sauerstoffs im Silicium auf das Ätzverhalten	97
4.3	Einfluß der Oberflächenbearbeitung	100
5	Diskussion und Ausblick.....	101
	Danksagung.....	104
	Literaturverzeichnis	105
	Lebenslauf	110

Formelzeichen und Konstanten

E	Aktivierungsenergie	[eV]
G_{σ}	Streß/Molekül im Kristall	[Nm ⁻² , Pa]
G_{γ}	Streß/Molekül im Kristall durch Volumenzuwachs	[Nm ⁻² , Pa]
σ	Streß	[Nm ⁻² , Pa]
ΔH_R	Reaktionsenthalpie	[kJ*mol ⁻¹]
k	Boltzmann-Konstante	[JK ⁻¹]
ς	Anzahl der interstitiell eingebauten Atome im Kristallgitter	
O_i	interstitieller Sauerstoff	
[O_i]	Gehalt des O_i	[ppm]
π	Kreiskonstante (3,141...)	
p	Druck	[bar, Pa]
r	Ätzrate	[μ m/h]
r_0	Präexponentialfaktor der Ätzrate für E = 0 eV	[μ m/h]
r_{max}	maximale Ätzrate	[μ m/min]
r_{100}	Ätzrate in <100>-Kristallrichtung	[μ m/min]
r_{110}	Ätzrate in <110>-Kristallrichtung	[μ m/min]
r_{111}	Ätzrate in <111>-Kristallrichtung	[μ m/min]
Ra	arithmetischer Mittelwert der Oberflächenrauigkeit	[nm]
T	Temperatur	[K]
UÄ	Unterätzung	[μ m]
UÄ _{gesamt}	Gesamte Unterätzung	[μ m]
UÄ ₀	sauerstoffunabhängiger Anteil der Unterätzung	[μ m]
UÄ _{0i}	sauerstoffabhängiger Anteil der Unterätzung	[μ m]
ζ	Anzahl der im Volumen vorhandenen Leerstellen im Kristallgitter	
V	Volumen	[m ³]
x	Fitparameter	

Zusammenfassung

Die steigenden Anforderungen an die Präzision und Reproduzierbarkeit mikro-mechanischer Bauelemente offenbaren immer deutlicher die Probleme der naßchemischen, anisotropen Strukturierung von Silicium in basischen Ätzlösungen. Bisher unbeachtete herstellungsbedingte Fremdstoffe in den Ätzlösungen, den Substraten und desweiteren prozeßbedingte Veränderungen verursachen starke Schwankungen der Ätzraten und des Anisotropieverhältnisses. Diese Effekte haben gerade bei sehr kleinen Strukturen äußerst nachteilige Konsequenzen. Die Ursachen für diese Probleme liegen vermutlich in der unzureichenden Spezifikation der handelsüblichen Ätzchemikalien, den Siliciumsubstraten und auch in den schwankenden Prozeßparametern. Das Hauptziel dieses Vorhabens war daher die Einflüsse herstellungsbedingter Fremdstoffe in KOH-Ätzlösungen und im Siliciumkristall auf das Ätzverhalten zu untersuchen und Reinheitsbedingungen für die Mikromechanik zu definieren. Weitere Experimente wurden durchgeführt, um die Einflußparameter, die durch Oberflächeneffekte wie Passivierung, Streiß und Damage Zone induziert werden, eingehend zu studieren. Die Effekte der Kontaminationen in den KOH-Lösungen und dem Siliciumkristall wurden im Hinblick auf die Ätzparameter wie Anisotropieverhältnis, Oberflächenrauigkeit der {100}- sowie der {111}-Kristallebenen und die freigeätzten konvexen Ecken untersucht.

Mit Hilfe von Ätzversuchen konnte die Veränderung des Ätzverhaltens anhand verschiedener Teststrukturen für unterschiedlichen Kontaminationsgrad im Siliciumkristall und in der Ätzlösung analysiert werden. Die Experimente haben ergeben, daß sich das Anisotropieverhältnis in Gegenwart von Metallen verändert. Bei Zusatz von 500 ppm Kupfer oder Nickel zur Ätzlösung nimmt das Anisotropieverhältnis um ca. 25 % ab (von ca. 65 auf 48). Mit Natrium, Eisen, Aluminium, Chrom bzw. Zink hingegen ist eine Zunahme um bis zu 110 % zu verzeichnen (von 65 auf 134). Interstitieller Sauerstoff im CZ-Silicium verringert das Anisotropieverhältnis von 35 auf 8, wenn die Wafer hochtemperaturbehandelt werden. Im FZ-Silicium dagegen nimmt das Anisotropieverhältnis von ca. 120 auf ca. 40 ab. Oberflächeneffekte, induziert von der Dicke der Defektzone („Damage Zone“), ließen das Anisotropieverhältnis zwischen 5 und 20 variieren. Der Einfluß der Streißeffekte auf das Anisotropieverhältnis, generiert durch eine Si_3N_4 -Maske, betrug zwischen 15 und 30.

Die Meßergebnisse mit einem Oberflächenprofilometer zeigen, daß die Rauigkeiten der {100}- sowie der {111}-Kristallebenen durch eine Zugabe von metallischen Zusätzen in die Ätzlösung zunehmen. Diese Tendenz konnte auch im Fall des interstitiellen Sauerstoffes verifiziert werden: Mit steigender Sauerstoffkonzentration im Silicium nahm die Rauigkeit der {100}-Oberflächen von 5 nm auf ca. 60 nm zu. Häufig ist in Gegenwart von Metallen in der Lösung eine Entstehung von Pyramiden-, Wellen- und Kraterstrukturen auf den freigeätzten Oberflächen zu beobachten. Das führt dazu, daß die Rauigkeitswerte in manchen Fällen wie mit Zink bzw. Aluminium (jeweils 500 ppm) in der Ätzlösung von 24 nm auf 72 nm ansteigen.

Für geringe Ätzraten in $\langle 111 \rangle$ -Richtung ist es daher empfehlenswert, vor allem den Sauerstoffanteil im Silicium auf höchstens 14 ppm zu begrenzen, wenn prozeßbedingt nicht auf Hochtemperaturschritte von über 1000 °C verzichtet werden kann. Dabei ist darauf zu achten, daß das Material vor der Abscheidung der Passivierung genügend tief poliert wird, um die Defektzone (Damage Zone) weitgehend abzutragen. Auf hochreine KOH-Sorten als Ätzmedium muß dabei nicht zurückgegriffen werden, weil die Ätzversuche gezeigt haben, daß eine Kontamination der Ätzlösung vor allem mit Natrium, Zink und Aluminium die Unterätzung verringert. Empfehlenswert in diesem Zusammenhang wäre eine Natrium-reiche, in bezug auf andere Metalle eine kontaminationsarme KOH-Sorte als Ätzmedium zu verwenden.

1 Einleitung

Die Volumen-Mikromechanik ermöglicht die Herstellung von Mikrostrukturen durch definierte dreidimensionale Strukturierung in basischen Ätzlösungen. Diese Ätztechniken werden seit mehr als 10 Jahren zur Herstellung von mikromechanischen Strukturen in Silicium mit Abmessungen von einigen zig Mikrometern bis zu einigen Millimetern angewendet [1]-[2]. Im Zuge der Weiterentwicklung der Mikrosystemtechnik ist die Realisierung von Mikrostrukturen, z. B. von hochpräzisen mikrooptischen Komponenten, erforderlich. Mit abnehmenden Strukturgrößen schieben sich jedoch bisher wenig beachtete Probleme in den Vordergrund, von denen die folgenden immer deutlicher zu Tage treten: Schwankungen der Ätzraten, ungenügende Kontrollierbarkeit des Anisotropieverhältnisses und unzureichende Reproduzierbarkeit der Ätzergebnisse. Diese Effekte haben gerade bei sehr kleinen Strukturen äußerst nachteilige Konsequenzen. Die Ursachen für diese Probleme liegen in den für die Mikromechanik nicht ausreichend spezifizierten handelsüblichen Ätzlösungen und in Defekten bzw. "Verunreinigungen" der Silicium-Ausgangssubstrate.

Anisotropes Ätzen von Silicium in wäßriger Kalilauge (\equiv KOH-Lösung) ist durch eine starke Abhängigkeit der Ätzrate von der Kristallrichtung gekennzeichnet. Die Ätzrate hängt nach heutigem Wissen von einer Reihe von Prozeßparametern ab: Kristallorientierung des Wafers, Temperatur, Bor-Konzentration im Silicium, Konzentration der Ätzlösung, Art und Zusammensetzung der Ätzlösung, von Rückseitenprozessen wie Schleifen, Polieren und Passivierung. Zusätzlich verursachen bisher unbeachtete herstellungsbedingte metallische Verunreinigungen der Ätzlösungen und Kontaminationen im Siliciumkristall eine ausgeprägte Variation des Ätzverhaltens. So werden durch eine ungenügende Reinheit der handelsüblichen Ätzchemikalien und der Siliciumsubstrate das Ätzverhalten und die Ätzraten nicht reproduzierbar verändert, die Oberflächenrauigkeit erhöht und der Abtrag konvexer Ecken verändert. Siliciumsubstrate mit standardmäßigen Spezifikationsgrenzen sind für den Gebrauch in der Mikroelektronik im allgemeinen ausreichend, für die Mikromechanik trifft dieses jedoch häufig nicht zu. Es läßt sich beispielsweise feststellen, daß eine metallische Kontamination drastische Auswirkungen auf das Anisotropieverhältnis und Rauhtiefe der geätzten Flächen haben kann. Schon geringe Abweichungen der Zusammensetzung der KOH-Lösung können die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse erheblich beeinträchtigen. Gerade bei hohen Genauigkeitsanforderungen, wie sie heutzutage bei vielen mikromechanischen Anwendungen gestellt werden, spielt die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse aber eine ganz entscheidende Rolle.

Es lassen sich die Erkenntnisse und die derzeit noch bestehenden Probleme im Umgang mit dem anisotropen Ätzen von Silicium in KOH-Ätzlösungen wie folgt zusammenfassen (**Tabelle 1.1**).

In der vorliegenden Arbeit soll an der in der **Tabelle 1.1** erwähnten Problematik angesetzt und durch gezielte Untersuchungen sollen zumindest in Teilbereichen die unbekannteten Ursachen aufgeklärt werden.

Tabelle 1.1: Zusammenfassung der auffälligsten Probleme beim anisotropen Ätzen.

Thema	Wissensstand	Probleme / offene Fragen
Metallische Verunreinigungen in den Ätzlösungen	Ungenügende Reproduzierbarkeit der Ätzraten; Beeinträchtigung des Anisotropieverhältnisses und Topographie der geätzten Ebenen	Wirkungsmechanismen bisher ungeklärt
Kristalldefekte im Silicium	Ätzverhalten wird durch Defektdichte beeinflusst	Auswirkung von Kristalldefekten auf das Ätzverhalten bisher nur unzureichend bekannt
Hochtemperatur-Behandlung der Siliciumwafer	Ungenügende Reproduzierbarkeit der Ätzraten, sehr raue Oberflächen	Auswirkung von Hochtemperaturprozessen auf das Ätzverhalten bisher nur unzureichend bekannt
Damage Zone	Defekte in der Damage Zone beeinflussen das Ätzverhalten	Quantifizierung noch nicht vollzogen
Passivierung (Ätzmaske)	Über Korrelation Passivierung/ Streß auf Silicium in der Literatur berichtet [3]	Quantifizierung noch nicht vollzogen

2 Gegenwärtiger Erkenntnisstand

Das vorliegende Kapitel gibt einen Überblick über die Erkenntnisse, die bisher aus den Erfahrungen beim anisotropen Ätzen von Silicium in alkalischen Ätzmedien gewonnen worden sind. Hierbei beziehen sich die Ergebnisse auf das Ätzen von Silicium in einer ‚Standard‘-Kaliumhydroxidlösung, d.h. in einer kommerziell erhältlichen KOH, die vor allem für die Anwendung in der Mikromechanik gefertigt worden ist.

2.1 Ätzergebnisse in Standard-KOH

Für die Charakterisierung des Ätzverhaltens spielt nicht nur die Ätzrate in einer bestimmten Kristallorientierung eine wichtige Rolle, sondern auch die Kenntnis des Anisotropieverhältnisses (das Verhältnis der Ätzraten in vertikaler zu lateraler Richtung, z. B. $\langle 100 \rangle : \langle 111 \rangle$) [4].

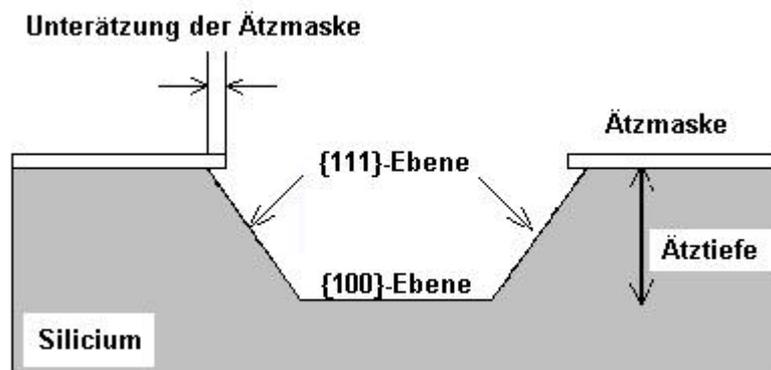


Abbildung 2.1: Graphische Veranschaulichung des verwendeten Begriffs „Anisotropieverhältnis“: Anisotropieverhältnis = Vertikale Ätztiefe / Unterätzung der Maske.

Für wäßrige KOH-Lösungen wurde festgestellt, daß Silicium in $\langle 110 \rangle$ -Richtung bis zu 400 mal schneller geätzt wird als in $\langle 111 \rangle$ -Richtung [5]. Allgemein gilt:

$$r_{111} \ll r_{100} < r_{110}$$

Die Temperaturabhängigkeit der Ätzrate kann mit Hilfe der Arrhenius-Beziehung hinreichend beschrieben werden. Es gilt nach heutigem Wissensstand (**Gl. 2.1**) [6]:

$$r = r_0 \exp(-E / kT) \quad (\text{Gl. 2.1})$$

mit

r_0 : Präexponentialfaktor; Ätzrate für $E=0$ eV [$\mu\text{m}/\text{h}$]

E : Aktivierungsenergie [eV]

k : Boltzmann-Konstante [JK^{-1}]

T : Temperatur [K]

Die Ätzraten steigen aufgrund dieser Beziehung exponentiell mit der Temperatur an [6]. **Abb. 2.2** zeigt den Verlauf der Ätzrate von Silicium in $\langle 100 \rangle$ -Richtung in Abhängigkeit von der Temperatur in einer 30 %igen KOH/ H_2O -Lösung.

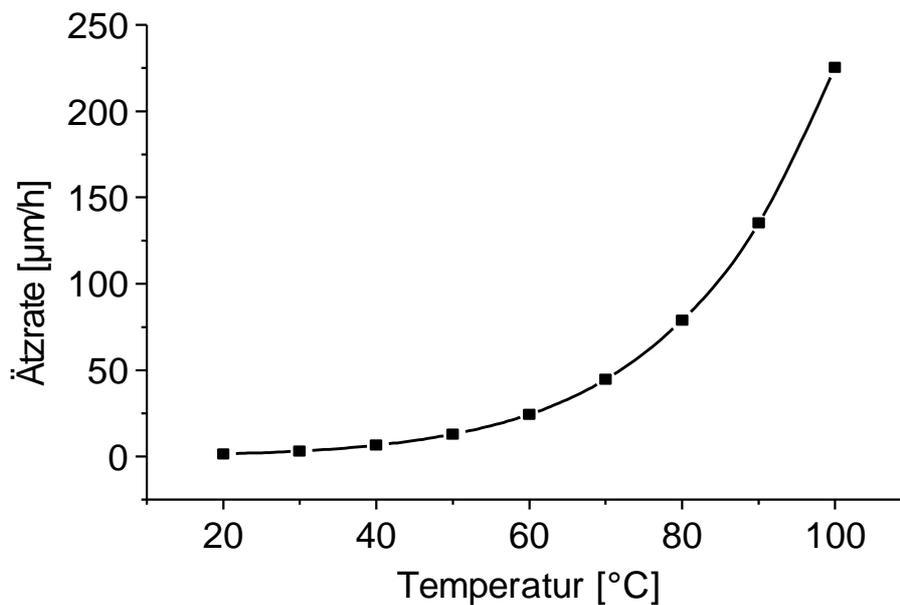


Abb. 2.2: Ätzrate von Silicium in $\langle 100 \rangle$ -Richtung als Funktion der Temperatur in 30%iger KOH/ H_2O -Lösung [7].

Die untersuchten Ätzlösungen zeigen über einen weiten Konzentrationsbereich keine Abhängigkeit der Ätzrate vom spezifischen elektrischen Widerstand. Eine drastische Reduzierung der Ätzrate wurde jedoch bei bordotiertem Silicium oberhalb einer kritischen Dotierungskonzentration gemessen ($>10^{19}$ Atome / cm^3) [8].

Die Abhängigkeit der Ätzrate von der Konzentration der KOH-Lösung hat ein Maximum (**Abb. 2.3**). Die Abbildung zeigt den qualitativen Verlauf der Abhängigkeit der Ätzrate von der KOH-Konzentration.

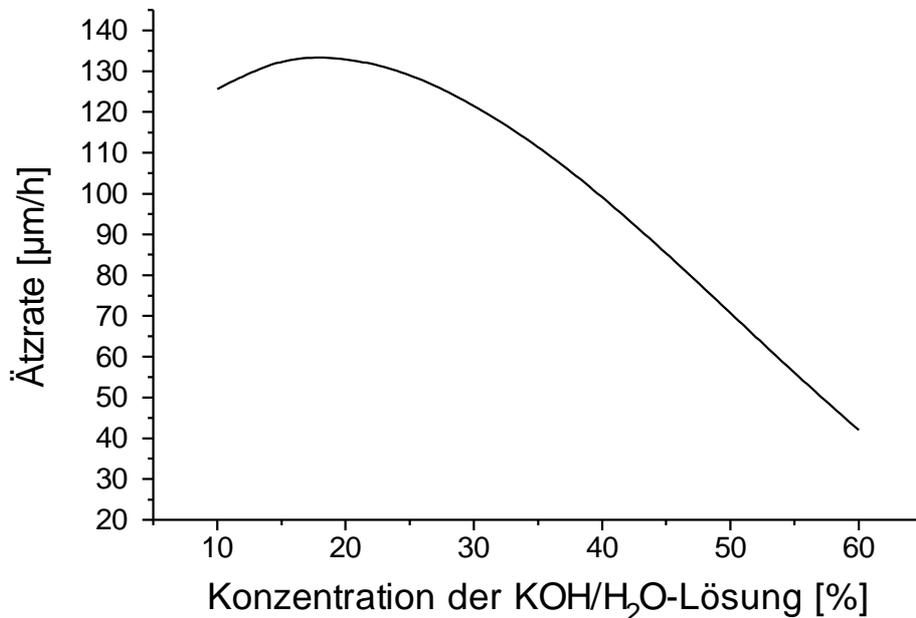


Abb. 2.3: Abhängigkeit der Ätzrate von Silicium in $\langle 110 \rangle$ -Richtung von der Konzentration der KOH/H₂O-Lösung bei 80°C [9].

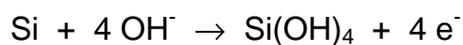
Es sind bisher einige Modelle vorgestellt worden, um das Anisotropieverhältnis zu beschreiben. Eines dieser Modelle beruht beispielsweise auf der unterschiedlichen Aktivierungsenergie der verschiedenen Kristallebenen. Ein Zusammenhang zwischen den Aktivierungsenergien und den Ätzraten konnte mittels der Arrhenius-Beziehung für die Kristallrichtungen $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ und $\langle 111 \rangle$ bestätigt werden [10]. Bei höherindizierten Ebenen gilt diese Beziehung jedoch nicht mehr [11]. Alle vorgeschlagenen Modelle können jedoch die Beobachtungen nicht erklären, daß z. B. bei Zugabe von Isopropylalkohol zur Ätzlösung eine Umkehr der Ätzraten der $\{110\}$ - und $\{100\}$ -Ebenen stattfindet [12].

Für die Beschreibung der chemischen Zusammenhänge beim anisotropen Ätzen von Silicium in KOH/H₂O-Lösungen existieren in der Literatur verschiedene Ansätze (**Tabelle 2.1**).

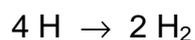
Tabelle 2.1: : In der Literatur vorgeschlagene Reaktionsabläufe.

Modell Nr.	Gesamtreaktionsgleichung	Ref.
1	$\text{Si} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{SiO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2$	[13]
2	$\text{Si} + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{Si(OH)}_4 + 4\text{OH}^- + 2\text{H}_2$	[14]
3	$\text{Si} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Si(OH)}_2(\text{O}^-)_2 + 2\text{H}_2$	[15]
4	$\text{Si} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Si(OH)}_2(\text{O}^-)_2 + 2\text{H}_2$	[16]
5	$\text{Si} + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Si(OH)}_6^{2-} + 2\text{H}_2$	[17]
6	$\text{SiH}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Si(OH)}_4 + 2\text{H}_2$	[18]
7	$\text{Si} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Si(OH)}_4^- + 1,5\text{H}_2$	[19]

Im folgenden wird der Ätzmechanismus am Beispiel des **Modell Nr. 4** diskutiert. Im ersten Reaktionsschritt attackiert das Nucleophil (hier das Hydroxylion) die homöopolare Silicium-Silicium-Bindung:



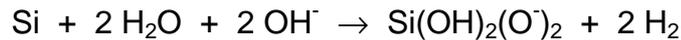
Die Autoren dieses Modells haben für die Elektronen, die im Zuge des ersten Reaktionsschritts freigesetzt werden, angenommen, daß sie in das Leitungsband des Siliciums abgegeben werden und anschließend mit dem Wasser zu molekularem Wasserstoff reagieren.



Die Monokieselsäure reagiert in der basischen Lösung weiter zu:



Die Bruttoreaktion kann folgendermaßen formuliert werden:



Bei diesem Modell treten jedoch folgende Widersprüche auf: Das Redoxpotential von OH^- beträgt etwa +2,0 V [20], d. h. damit Silicium in der Lage ist, OH^- -Ionen zu oxidieren, muß Silicium ein höheres Oxidationspotential haben als +2,0 V. Dieses trifft nicht zu, denn Silicium befindet sich in der Spannungsreihe in linker Position zum Hydroxylion [21]. Daher kann die Annahme, daß Hydroxylionen Elektronen in den Siliciumkristall injizieren, als unwahrscheinlich angesehen werden. Weiterhin ist bekannt, daß Silicium langsam mit Wasser reagiert, jedoch nicht in der alkoholischen Kalilauge (KOH/Ethanol) [22]. Daher kann auch angenommen werden, daß der erste Reaktionsschritt ein nucleophiler Angriff des Wassers auf freie Bindungen an der Silicium-Oberfläche sein muß.

In eigenen Untersuchungen wurde desweiteren festgestellt, daß die vorgestellten Reaktionsstöchiometrien nicht den Tatsachen entsprechen können: In den meisten Modellen in **Tabelle 2.1** wird pro Mol Silicium mindestens ein Mol Kaliumhydroxid verbraucht oder wie im Modell-Nr. 5 vorgeschlagen, soll der Ätzmechanismus ohne Kaliumhydroxid stattfinden. Beide Ansätze können jedoch ausgeschlossen werden, denn wie Palik et al. experimentell bewiesen haben, läuft der Ätzmechanismus ohne Kaliumhydroxid nicht ab [21]. Zum anderen muß der Reaktionsmechanismus, wie eigene Untersuchungen offenbaren, mit viel geringerem Anteil an Kaliumhydroxid stattfinden als ein Mol Kaliumhydroxid pro Mol abgetragenen Silicium [23]. Denn Silicium kann in einer mit gelöstem Silicium angereicherten Ätzlösung geätzt werden, wobei der Kaliumhydroxid - Anteil in der Lösung nur noch 0,7 Mol pro 1 Mol Silicium beträgt. Daraus läßt sich schließen, daß es weiterer Untersuchungen mit noch geringerem Kaliumhydroxid -Anteil in der Ätzlösung bedarf, um einen experimentell fundierten Reaktionsmechanismus zu formulieren.

Zur Bestätigung der vorgestellten Reaktionsabläufe in **Tabelle 2.1** fehlt weiterhin der analytische Nachweis. Deshalb ist eine analytische in situ-Untersuchung der Reaktionsvorgänge in der Phasengrenzfläche Silicium/KOH-Lösung notwendig. Desweiteren haben die vorgestellten chemischen Modelle die Schwäche, daß sie den Anisotropie-Effekt nicht erklären können.

Neben chemischen Modellen sind der Literatur auch physikalische Ansätze zu entnehmen, um den zeitabhängigen Ätzabtrag von Silicium in KOH-Lösung zu formulieren. Bei den physikalischen Ansätzen handelt es sich ausschließlich um Modelle für die Simulation der geätzten Strukturen. Der Aufbau der Modelle geht von unterschiedlichen Ansätzen aus. Sie lassen sich in **atomistische** [24]-[26], **graphische** [27]-[30] und **phänomenologische** [31]-[33] Modelle unterteilen. Allen Programmen ist gemeinsam, daß sie von einer vorliegenden Ätzmaske ausgehen und von der Kenntnis der Ätzraten und deren Verhältnissen Gebrauch machen, um damit das sich nach einer bestimmten Ätzdauer

ergebende Ätzprofil ermitteln. Die Nützlichkeit dieser „Struktursimulatoren“ steht und fällt mit der Reproduzierbarkeit der Ätzprozesse.

2.2 Ätzergebnisse in kontaminierter KOH

Als anisotrope Ätzmedien werden wässrige Lösungen von Alkalihydroxiden wie KOH-Lösung sowie organische Basen bestehend aus TMAH- oder EDP-Lösungen verwendet, von denen KOH-Lösungen aus Gründen der Arbeitssicherheit, der Entsorgung und der Wirtschaftlichkeit bevorzugt werden [34]. Ein großer Nachteil der heute verfügbaren KOH-Lösungen liegt jedoch in den großen Schwankungen innerhalb der für die Mikromechanik zu weit angelegten Spezifikation. Die vom Hersteller angegebenen Garantiewerte der Verunreinigungen in der KOH-Lösung liegen weit über den sonst in der Silicium-Technologie akzeptablen Werten. Schwankungen innerhalb dieser Garantiewerte verhindern eine Reproduzierbarkeit der Ätzergebnisse. Es ist jedoch noch kein „Standard-Kaliumhydroxid“ mit genauen Anforderungen an die Spezifikation für die Verwendung in der Mikromechanik definiert worden. So findet man eine große Anzahl von verschiedenen KOH-Sorten auf dem Markt, die für den Gebrauch in der Mikromechanik vorgeschlagen werden.

Tabelle 2.2 zeigt eine Auswahl von Firmen, die Kaliumhydroxid für mikromechanische Anwendungen herstellen mit den angegebenen Garantiewerten der KOH-Sorten.

Tabelle 2.2: Spezifikationen der von verschiedenen Herstellern angebotenen KOH-Sorten (Garantiewerte).

Garantieanalyse	Merck Selectipur [ppm]	Riedel-de Haen, Na-arm [ppm]	Riedel-de Haen Puranal [ppm]	Alfa [ppm]	Alfa Ultrapur [ppm]
Al	10	2	10	1	0,05
Cr	1	1	1	1	1
Cu	1	1	1	5	0,01
Fe	5	1	5	10	0,05
Na	5000	20	5000	500	5
Ni	1	1	5	10	0,01
Zn	1	1	5	5	0,05

Alle in **Tabelle 2.2** erwähnten Sorten werden von den jeweiligen Herstellern für den Gebrauch in der Mikromechanik empfohlen. Nach dem Ätzen von Silicium in diesen KOH-Lösungen ist beispielsweise festgestellt worden, daß relativ geringe Unterschiede der Kontamination drastische Auswirkungen auf das Anisotropieverhältnis und Ebenheit der geätzten Flächen haben und daß schon geringe Abweichungen der Zusammensetzung die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse erheblich beeinträchtigen können. So variieren die Anisotropieverhältnisse zwischen 65 und 110, und die Oberflächenrauigkeiten zwischen 5 und 90 nm, wenn die in **Tabelle 2.2** ausgeführten KOH-Sorten verwendet werden. Andere Arbeiten berichten über ähnliche Ergebnisse in bezug auf die Oberflächenrauigkeit. Campbell et al. haben in nur drei verschiedenen KOH-Lösungen von unterschiedlichen Herstellern starke Variationen der Oberflächentopographie der geätzten Strukturen festgestellt [35]. So befinden sich auf Siliciumproben, die in einer bestimmten KOH-Sorte geätzt wurden, verstärkt Pyramiden-Strukturen, die bei einer anderen Ätzlösung vollkommen fehlen, obwohl diese Lösungen sich laut Spezifikation nur geringfügig voneinander unterscheiden. Gerade bei hohen Genauigkeitsanforderungen, wie sie heutzutage bei vielen mikromechanischen Anwendungen gestellt werden, spielt aber die Reproduzierbarkeit der Oberflächenrauigkeit und des Anisotropieverhältnisses eine ganz entscheidende Rolle.

Eigene Beobachtungen legen den Schluß nahe, daß das Ätzverhalten nicht nur durch metallische Kontamination der Ätzlösung verändert wird, sondern daß noch andere, bisher unbekannte Faktoren einen großen Einfluß auf das Ätzverhalten haben. Folgende

Beispiele sollen die bisher festgestellten Beobachtungen dokumentieren: Z. B. führt eine erhöhte Silicium-Konzentration in KOH/H₂O-Ätzlösungen zu völlig neuen Erscheinungsformen an konvexen Ecken und den Enden schmaler Stege [23]. Ab einer Silicium-Konzentration von ca. 58 mg/cm³ in der Ätzlösung beginnt sich das Aussehen der durch den Ätzprozeß angegriffenen konvexen Ecken deutlich zu verändern. Bei einer Zunahme der Silicium-Konzentration in der Ätzlösung werden die durch den Ätzprozeß freigelegten Flächen zunehmend kleiner, bis die konvexe Ecken nur noch durch rauhe "Flächen" begrenzt werden. Messungen mit einem Präzisions-Reflexionsgoniometer haben ergeben, daß sich die neu in Erscheinung tretenden Flächen zu keiner kristallographischen Ebene zuordnen lassen (**Abb. 2.4**).

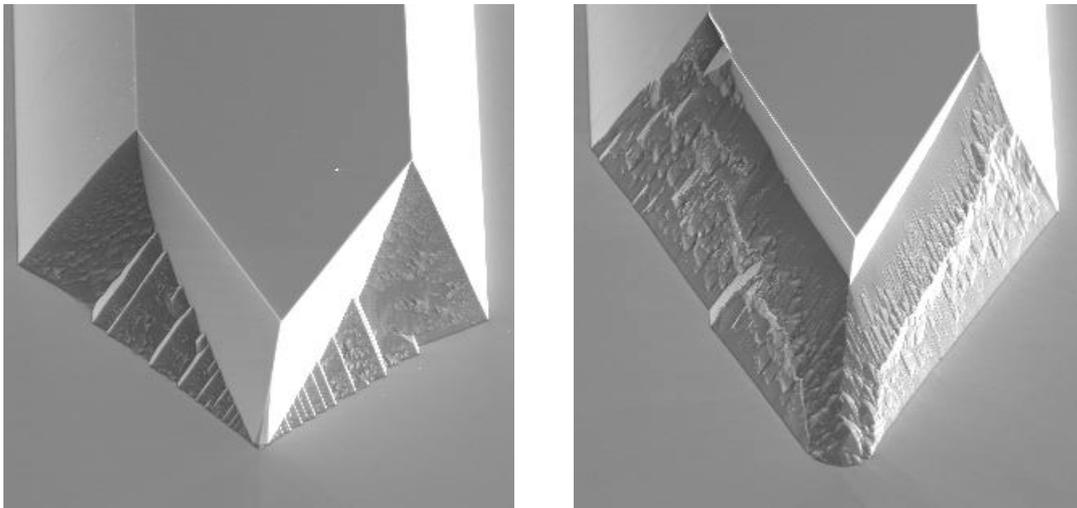


Abb. 2.4: Ätzangriff auf das Ende eines schmalen Steges: Linkes Bild ohne Siliciumkontamination in der KOH-Ätzlösung, rechtes Bild mit 0,058 mg/cm³ Silicium in der Ätzlösung [23].

Außer den neuen Erkenntnissen in bezug auf die Ätzraten und konvexen Ecken haben die Ätzversuche mit einer hohen Silicium-Konzentration in der Ätzlösung neue Fragen betreffend der Ätzmechanismen aufgeworfen (**Tabelle 2.1**).

Auch die Ätzraten in bestimmten Kristallrichtungen werden durch eine erhöhte Silicium-Konzentration in der Ätzlösung beeinträchtigt. Z. B. wird die Ätzrate in <100>-Richtung zuerst höher, dann ab einer Silicium-Konzentration von etwa 0,1 mg/cm³ zunehmend geringer (**Abb. 2.5**).

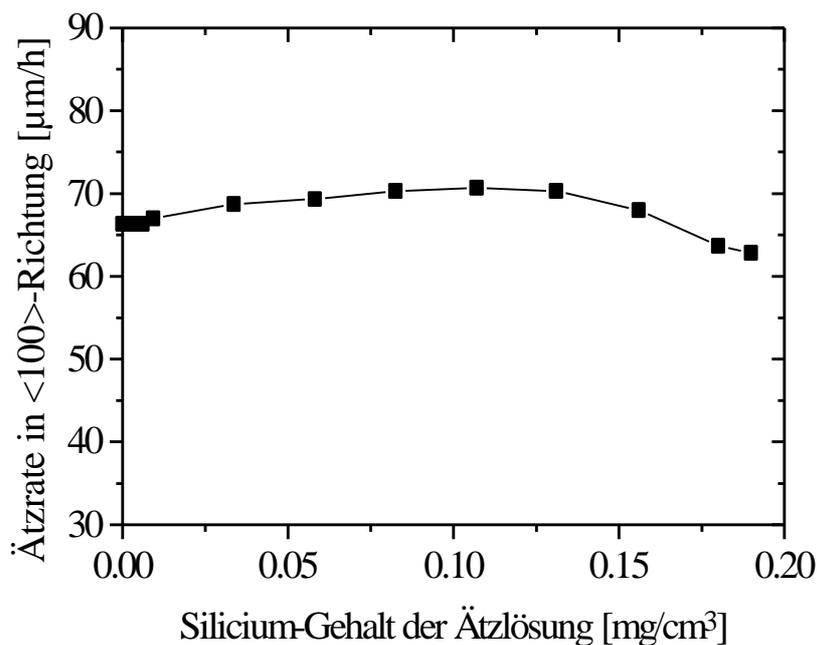


Abb. 2.5: Abhängigkeit der Ätzrate in <100>-Richtung vom Silicium-Gehalt in der KOH/H₂O-Ätzlösung [23].

Diese Beobachtungen legen den Schluß nahe, durch gezielt eingebrachte Zusätze („Dotierung“) in die Ätzlösung das Ätzverhalten in der gewünschten Weise einzustellen bzw. zu stabilisieren. Folgende Beispiele sollen die bisher festgestellten Beobachtungen dokumentieren: Die geätzten Flächen zeigen in Gegenwart von Eisen [36] oder Messing (Kupfer und Zink) in der Ätzlösung eine wesentlich höhere Rauigkeit, bei Zusatz von sauren Salzen wie Eisentrichlorid (FeCl₃) verdoppelt sich beispielsweise die Ätzrate von <110>-Silicium [37]. Eine Steigerung der Ätzraten bei <100>-Silicium findet statt, wenn in der Ätzlösung starke Oxidationsmittel wie Kaliumbromat (KBrO₃), Kaliumchromat (K₂CrO₄), und Halogene wie Brom (Br₂) und Jod (J₂) enthalten sind [38]. Diese Effekte wurden mehr zufällig beobachtet, sind jedoch bisher nicht systematisch untersucht worden. Nach dem gegenwärtigen Stand der Forschung ist es nicht möglich vorauszusagen, welche Stoffe in welcher Konzentration Konsequenzen auf das Anisotropieverhältnis, die Ätzrate und die Oberflächenrauigkeit haben.

Weitere Hinweise in der Literatur berichten, daß bei einer Änderung der Prozeßgasatmosphäre ein drastischer Einfluß auf die Rauigkeit der geätzten Ebenen beobachtet wird. Es wird über Ätzversuche berichtet, die sowohl mit Stickstoff- als auch mit Sauerstoffzufuhr in die Ätzlösung stattgefunden haben. Dabei ist beobachtet worden, daß die Gegenwart von Stickstoff zu einer verstärkten Bildung von relativ großen Pyramiden auf den {100}-Ebenen führt [34]. Sauerstoff hingegen unterbindet die Bildung von Pyramiden, führt jedoch zu einer Erhöhung der Rauigkeit der geätzten Oberfläche [34].

Alle oben genannten Beispiele aus der Literatur und aus eigenen Beobachtungen dokumentieren Veränderungen des Ätzverhaltens bei einer Verunreinigung des Ätzmediums KOH/H₂O. Daher ist eine systematische Untersuchung der Einflüsse von Kontaminationen der Ätzlösungen auf das Ätzverhalten von Silicium notwendig.

2.3 Interstitieller Sauerstoff im Siliciumkristall

Neben der Kontamination der Ätzlösung als Ursache für Schwankungen der Ätzraten gibt es eine weitere Anzahl von Parametern, die das Ätzverhalten ebenfalls beeinflussen können. Kristalldefekte und Sauerstoffpräzipitate im Siliciumkristall sind vermutlich auch als solche anzusehen.

Sauerstoff lagert sich während des Tiegelziehverfahrens in den Siliciumkristall ein (**Abb. 2.6**). Die Eigenschaften von CZ-Silicium hängen dadurch auch vom Anteil des in der Schmelze aus dem Quarztiegel gelösten Sauerstoffs ab.

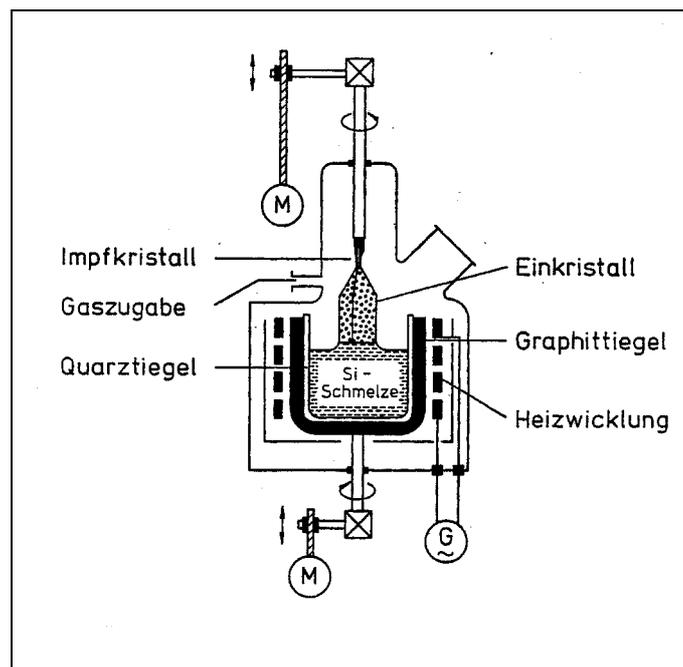


Abb. 2.6: Schematische Darstellung des Tiegelziehverfahrens für einkristalline Siliciumstäbe [39].

Der in den Kristall abgegebene Sauerstoff wird größtenteils auf Zwischengitterplätze im Silicium eingebaut. Da der Sauerstoff in den Siliciumkristall bis zur Löslichkeitsgrenze von $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ bei 1410 °C eingebaut werden kann, ist der Kristall bei geringeren Temperaturen wegen der abnehmenden Löslichkeit von Sauerstoff im Silicium übersättigt. Dies führt beim Abkühlen ab etwa $8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ Sauerstoff zur Bildung von amorphen Mischphasen von SiO₂ und SiO_x mit $1 = x = 2$. Die Sauerstoffpräzipitation kann als ein Zweiphasenprozeß beschrieben werden, bestehend aus einer Nukleations- und einer

Wachstumsphase. Die Nukleation entsteht, wenn wie oben beschrieben, die Löslichkeitsgrenze vom Sauerstoff im Silicium unterschritten wird. Die Präzipitate wachsen durch chemische Reaktion mit den Siliciumatomen. Dieser Vorgang ist diffusionskontrolliert und zeigt daher eine quadratische Abhängigkeit von der Diffusionszeit [40].

Das Volumen von einem SiO_x -Molekül ist in einem amorphen Präzipitat um das 2,2-fache größer als das Volumen von einem Siliciumatom im Siliciumgitter. Der präzipitierte Sauerstoff deformiert die Gittermatrix und führt dabei zu Spannungen, die sich durch die Verdrängung von Siliciumatomen auf Zwischengitterplätze (Interstitials) oder durch die Besetzung von leeren Zwischengitterplätzen (Vacancies) teilweise abgebaut werden. Eine weitere Möglichkeit zur Relaxation der Gitterspannungen ist die Deformation des Gitters in Form von Stapelfehlern. **Abb. 2.7** zeigt die Optionen zur Gitterentspannung und eine Auswahl anderer Kristalldefekte [40].

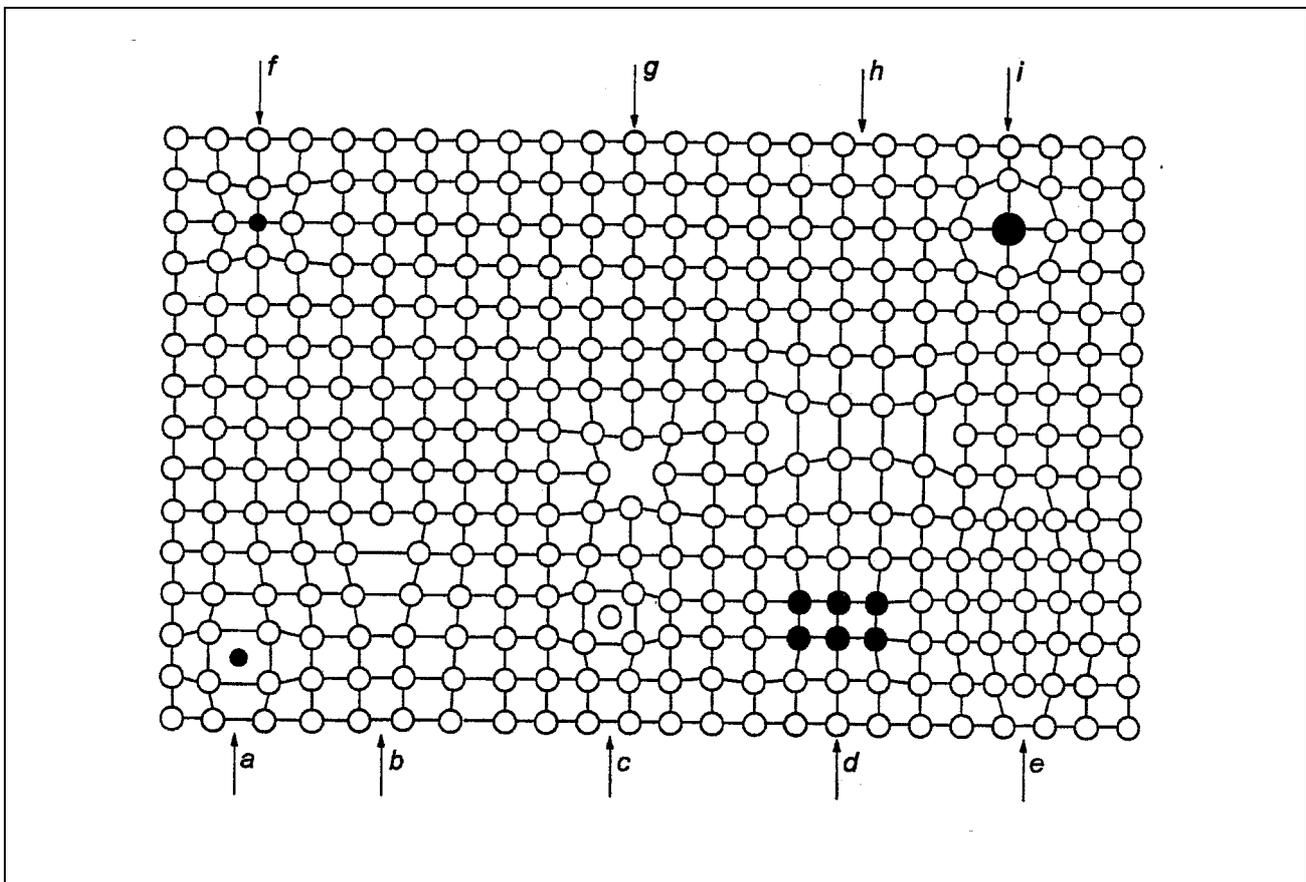


Abb. 2.7: Darstellung typischer Defekte in einkristallinem Silicium. a: Fremdatom auf Zwischengitterplatz (Interstitial), b: Versetzung, c: Siliciumatom auf Zwischengitterplatz (Self-Interstitial), d: Präzipitat, e: kleinere Versetzung, f: Fremdatom auf regulärem Gitterplatz (Substitution), g: Leerstelle (Vacancy), h: kleinere Versetzung, i: substituiertes Fremdatom (erzeugt Spannungen im Kristall).

Die Stapelfehler, die bei einer Temperaturbehandlung oberhalb von 900 °C entstehen, können mit Hilfe einer Secco-Ätze sichtbar gemacht werden, die aus Kaliumdichromat ($K_2Cr_2O_7$) in Flußsäure und Wasser besteht (**Abb. 2.8**):

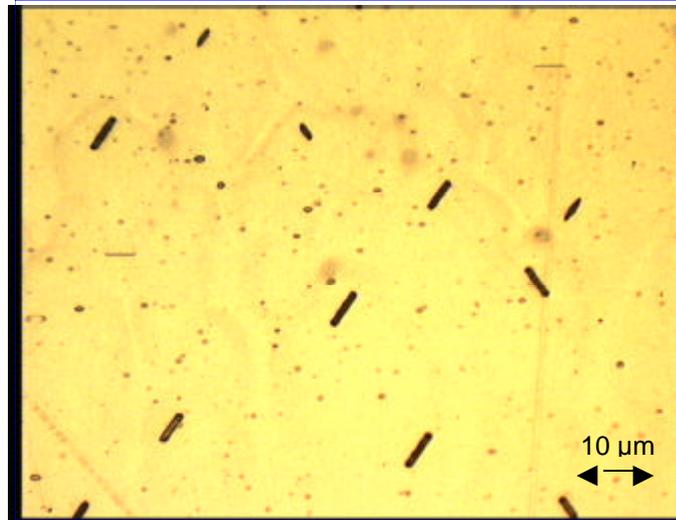
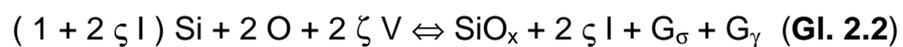


Abb. 2.8: Mikroskopaufnahme von Stapelfehlern auf der {100}-Oberfläche von Silicium.

Die Entstehung des Sauerstoffpräzipitats kann durch die Gleichung **Gl. 2.2** beschrieben werden. Sie zeigt, daß die Anzahl der interstitiell eingebauten Atome im Kristall abnimmt und der Leerstellen-Überschuß die Sauerstoffpräzipitation beschleunigt:



mit

Si Siliciumgitteratom

O Sauerstoffatom

SiO_x Sauerstoffpräzipitat mit $1 = x = 2$

$2 \zeta I$ Anzahl der interstitiell eingebauten Atome mit $0 < \zeta < 1$

$2 \zeta V$ Anzahl der im Volumen vorhandenen Leerstellen mit $0 < \zeta < 1$

G_σ Streß pro Molekül im Kristall

G_γ Streß pro Molekül verursacht durch die Volumenzunahme des Gitters.

In Bipolarprozessen werden Siliciumwafer Hochtemperaturschritten unterworfen. Annehmbare Ausbeuten werden u. a. dann erhalten, wenn eine bestimmte Menge an Sauerstoffpräzipitaten vorhanden ist, die als Getterzentren für metallische Verunreinigungen fungieren [41]-[43]. Dabei hängt der Grad der Präzipitation in erster Linie von der Konzentration des Sauerstoffs ab, weiterhin von der Hochtemperaturbehandlung des Siliciums [44]-[47]. In der Literatur wird auch darüber berichtet, daß die Konzentrationen von Verunreinigungen wie Kohlenstoff, Eisen, Kupfer und Aluminium die Sauerstoffpräzipitation beschleunigen, in dem sie ‚kopräzipitieren‘ und damit als Katalysator für Defektstellen wirken [48]-[55].

Über den Einfluß des interstitiellen Sauerstoffs beim Präzipitationsvorgang haben zahlreiche Untersuchungen stattgefunden [40]. Demnach präzipitiert Sauerstoff kaum unterhalb einer Konzentration von $6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (= 12 ppm). Die Präzipitation wird am stärksten im Bereich zwischen $6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und $8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (= 12 ppm und 16 ppm). Über einer Konzentration von $8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ findet keine zusätzliche Präzipitation statt, weil die Löslichkeitsgrenze von Sauerstoff in Silicium erreicht ist.

Ein weiterer Nachteil einer hohen Präzipitatkonzentration tritt während der dreidimensionalen Strukturierung in KOH-Ätzlösungen auf. In **Kap. 5** wird der Effekt des interstitiellen Sauerstoffs und der durch Hochtemperaturschritte induzierten Präzipitate auf das Ätzverhalten von Silicium in KOH-Ätzlösungen eingehend untersucht.

2.4 Defekte auf der Siliciumoberfläche

Zwei Ursachen tragen maßgeblich zur Bildung von Defekten auf der Oberfläche von Silicium bei: Es handelt sich hier um die Art und Dicke der Oberflächenpassivierung und um Defekte durch die Schleif- und Polierprozesse der zu ätzenden Oberfläche.

1. Oberflächenpassivierung

Zur Maskierung der zu schützenden Silicium-Oberfläche wird häufig zuerst Siliciumdioxid (SiO_2) und Siliciumnitrid (Si_3N_4) abgeschieden. Je nach Anwendung erfolgt das Aufwachsen als thermische Oxidation oder als Abscheidung aus der Gasphase nach dem LPCVD- (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) oder PECVD- (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) Verfahren [56]. Sowohl die Art als auch die Dicke der abgeschiedenen Schicht können das Ätzverhalten von Silicium in der KOH-Lösung durch Streßeﬀekte beeinflussen. Über den Streß auf der Siliciumoberfläche, der durch die Passivierung induziert wird, ist in der Literatur berichtet worden [57].

2. Schleif- und Polierprozesse

In Bipolarprozessen werden Siliciumwafer häufig auf eine definierte Dicke geschliffen. Da es sich beim Schleifen um einen relativ harschen Prozeß handelt, wird dabei eine Schicht hoher Defektdichte induziert, die in der Literatur auch als ‚Damage Zone‘ bezeichnet wird. Die Dicke der Damage Zone hängt u. a. ab von der Körnung der Schleifscheiben und der Schleifdauer. So kann die Dicke zwischen 3 μm und 50 μm variieren. **Abb. 2.9** zeigt die Aufnahme einer Oberfläche nach dem Schleifen. Da Kristalldefekte normalerweise auch unter dem Lichtmikroskop unsichtbar sind, werden sie in der Praxis häufig mittels Secco-Ätze sichtbar gemacht (‘dekoriert’).

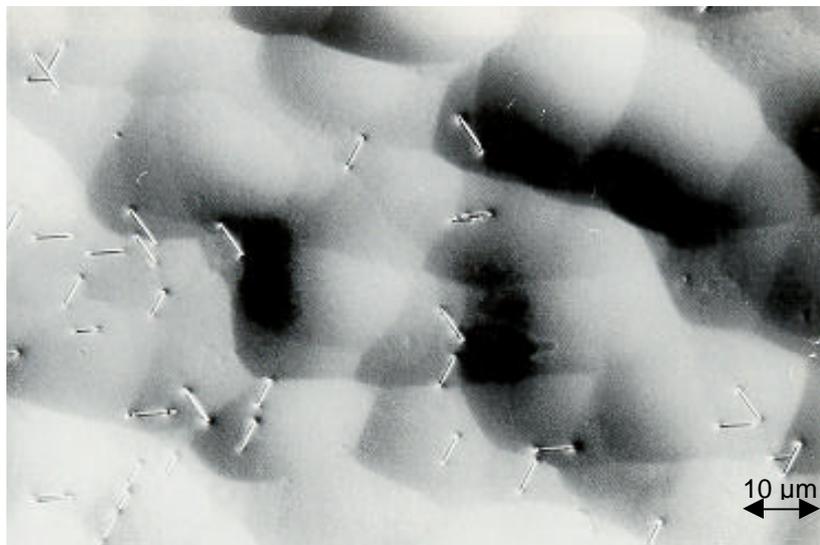


Abb. 2.9: Geschliffene, jedoch nicht polierte, in Secco-Lösung geätzte {100}-Oberfläche [58].

Um die Damage Zone weitgehend zu entfernen, wird ein Polierschritt nach dem Schleifen durchgeführt. Da die Schichtdickenbestimmung der Defektzone kein triviales Problem darstellt, herrscht gegenwärtig noch Unklarheit darüber, wieweit in den Kristall poliert werden muß, um die Defektzone vollkommen zu entfernen. Häufig werden Poliertiefen von ca. 10 μm gewählt. Schwankende Ätzraten, überdurchschnittliche Oberflächenrauigkeiten nach dem Ätzen in der KOH-Lösung, begleitet von hoher Defektdichte im Kristall, geben jedoch einen Hinweis darauf, daß ein 10 μm tiefes Polieren häufig nicht ausreicht.

Ein Teil der vorliegenden Arbeit befaßt sich daher mit der Aufgabenstellung, die Ätzratenabhängigkeit bei unterschiedlichen Poliertiefen aufzuzeigen.

2.5 Zusammenfassung

Zusammenfassend läßt sich über den momentanen Erkenntnisstand im Hinblick auf die Einflußfaktoren auf das anisotrope Ätzen von Silicium in KOH-Ätzlösungen folgende Punkte festhalten:

- Das anisotrope Ätzen von Silicium in KOH-Ätzlösungen hängt ab von der Kristallorientierung des Wafers, Temperatur, Bor-Konzentration im Silicium, Konzentration der Ätzlösung, Art und Zusammensetzung der Ätzlösung, von Rückseitenprozessen wie Schleifen, Polieren und Passivierung.
- Zusätzlich verursachen bisher unbeachtete herstellungsbedingte metallische Verunreinigungen der Ätzlösungen und Kontaminationen im Siliciumkristall eine ausgeprägte Variation des Ätzverhaltens
- Hochtemperaturbehandlung der Siliciumwafer scheint ein weiterer Faktor zu sein, der das Ätzverhalten verändert. Der während des Tiegelziehverfahrens in den Siliciumkristall eingebaute Sauerstoff präzipitiert ab einer Temperatur von über 1000 °C und führt durch Volumenwachstum zu einer lokalen Streißausbildung im Kristall. Der Streiß kann an dieser Stelle die Bildung von Stapelfehlern im Silicium induzieren und zu einem inhomogenen Materialabtrag während des Ätzvorgangs führen.

3 Experimenteller Teil

Die Experimente konzentrieren sich auf eine Untersuchung der metallischen Kontamination der Ätzlösung sowie der Einflüsse der Sauerstoffpräzipitate auf das Ätzverhalten. Dazu werden Siliciumsubstrate wie folgt vorbereitet.

3.1 Substratpräparation

Als Substratmaterial werden [100]-orientierte Siliciumwafer mit einem Durchmesser von 100 mm bzw. 150 mm verwendet (Scheibendicke: 525 μm bzw. 675 μm , einseitig poliert, spezifischer Widerstand: 5...10 Ωcm , n- bzw. p-leitend). Nach der Reinigung und Beschriftung der Wafer erfolgt eine thermische Oxidation bei einer Temperatur von 1000 $^{\circ}\text{C}$ (Oxiddicke: ca. 200 nm). Auf diese Oxidschicht wird durch LPCVD, bei einigen Proben durch PECVD (LPCVD: Low Pressure Chemical Vapor Deposition, PECVD: Chemical Vapor Deposition) eine Siliciumnitridschicht mit einer Dicke von 800 nm abgeschieden, die als Ätzmaske für die nachfolgenden naßchemischen Ätzprozesse dient. Für Untersuchungen zur Definition von ‚Volumeneffekten‘ werden einige Proben verschiedenen Hochtemperaturschritten unterworfen, die einem Bipolarprozeß ähnlich sind. Neben den unterschiedlichen Temperaturschritten weisen die Proben unterschiedliche Größen auf. Als Strukturen wurden Membranöffnungen von ca. 1x1 mm² (im folgenden als **Struktur 1** und **Struktur 3** bezeichnet) und von ca. 400 x 800 μm (**Struktur 2**) geätzt. In **Tabelle 3.1** wird dargestellt, welchen Temperaturen über welchen Zeitraum die Proben unterworfen werden.

Tabelle 3.1: Hochtemperaturbehandlung der Proben.

HT-Schritt	Struktur 1; Membranöffnung: 1x1 mm ²	Struktur 2; Membranöffnung: 400x800 µm ²	Struktur 3; Membranöffnung: 1x1 mm ²
1	110 min @ 1025 °C	120 min @ 900 °C	entfällt
2	40 min @ 900 °C	150 min @ 900 °C	entfällt
3	30 min @ 950 °C	85 min @ 770°C	entfällt
4	540 min @ 1220 °C	entfällt	entfällt
5	110 min @ 1025 °C	entfällt	entfällt
6	100 min @ 1100 °C	entfällt	entfällt
7	200 min @ 1025 °C	entfällt	entfällt
8	110 min @ 1020 °C	entfällt	entfällt
9	30 min @ 950 °C	entfällt	entfällt
10	15 min @ 1180 °C	entfällt	entfällt
11	20 min @ 1100 °C	entfällt	entfällt
12	55 min @ 1180 °C	entfällt	entfällt
13	215 min @ 1025 °C	entfällt	entfällt
14	75 min @ 910 °C	entfällt	entfällt
15	80 min @ 1100 °C	entfällt	entfällt
16	40 min @ 1020 °C	entfällt	entfällt
17	45 min @ 900 °C	entfällt	entfällt

Nach einer Fototechnik auf der Rückseite, mit der die Größe der zu öffnenden Membranen definiert wird, folgt ein anisotroper Ätzvorgang in Kaliumhydroxid-Lösung (Kalilauge: 30 %, Temperatur: 80 °C, Äztiefe: ca. 200 µm, bzw. 500 µm). Zur gezielten Kontamination der Ätzlösung werden Metallsalze verwendet, die laut Herstellerangaben zwischen 5N und 9N liegen. Mit diesen hochreinen Salzen werden die KOH-Lösungen zwischen 1 und 500 ppm, für Versuche mit Natrium sogar bis zu 40000 ppm kontaminiert (**Kap. 3.5**).

An den geätzten Strukturen wird am Lichtmikroskop die Unterätzung der Ätzmaske gemessen. Die Bestimmung der Äztiefe zur Berechnung des Anisotropieverhältnisses

erfolgt mit Hilfe eines Tiefenmeßgerätes. Die Oberflächenrauigkeit der Kristallebenen {100} und {111} wird an einem Oberflächenprofilometer bestimmt.

3.2 Die Ätzapparatur

Die Ätzexperimente werden in einem doppelwandigen, mit DI-Wasser temperierten Quarzglasgefäß durchgeführt. Ein Photo der Ätzapparatur wird in **Abb. 3.1** dargestellt.



Abb. 3.1: Photo der verwendeten Ätzapparatur.

Die Temperierflüssigkeit wird mittels eines Thermostaten erwärmt und bei $80 \pm 0,1$ °C konstant gehalten. Zur exakten Temperaturmessung der Ätzlösung wird ein quarzglasummantelter Pt-100 Meßwiderstand in die Ätzlösung getaucht. Um eine Temperaturabnahme nach dem Beladen des Ätzbeckens weitgehend zu vermeiden, wurde der Probencarrier mit den Siliciumproben bei 85 °C vortemperiert. Der mit DI-Wasser gekühlte Rückflußkühler sorgt für eine Kondensation des aus der Ätzlösung verdampften Wassers und dadurch eine konstante Konzentration während der Ätzexperimente.

3.3 Analysetechnik

Um die Unterschiede im Ätzverhalten der geätzten Strukturen auszuwerten, werden zur Analyse der Ergebnisse folgende Methoden verwendet (**Tabelle 3.2**):

Tabelle 3.2: : Analysetechnik zur Bewertung des Ätzverhaltens.

Meßparameter	Analytik
Unterätzung der Ätzmaske; Ätzrate in <111>-Richtung; Defektdichte auf dekorierten Oberflächen	Lichtmikroskop
Oberflächenrauigkeit Ra der {100}-Ebenen (Ra-Wert: arithmetischer Mittelwert der Rauigkeit)	Oberflächenprofilometer
Oberflächenrauigkeit der {111}-Ebenen (Ra-Wert) und vertikale Äztiefe	Tencor
Analyse der Oberflächentopographie (Lateral- und Vertikalstrukturen)	REM
Tiefenverteilung und Gehalt des Sauerstoffs im Silicium	FTIR-Spektrometer, SIMS
Metallische Oberflächenverunreinigungen (nach KOH-Ätzen)	EDX, SIMS

Außerdem werden für Waferuntersuchungen auf metallische Kontamination in **Kap. 3.6** die Analyselabore der Fa. Fresenius in Dresden herangezogen. Die Detektion von metallischen Verunreinigungen in der Kalilauge wird vom Analyselabor Analyticon in Berlin/Wedding übernommen (**Kap. 3.5**).

3.4 Versuchsplan

Folgende Ausführungen geben einen detaillierten Überblick über die geplanten experimentellen Arbeiten. Aus den bisherigen Erkenntnissen aus der Literatur und eigenen Erfahrungswerten, hängt das Ätzverhalten, insbesondere das Anisotropieverhältnis, u. a. von den in **Tabelle 3.3** aufgestellten Parametern ab:

Tabelle 3.3: In den Experimenten untersuchte Einflußfaktoren auf das Ätzverhalten.

Parameter	Kenntnisstand	Bemerkungen
KOH-Kontamination	Herstellerangaben: Na: 0...5000 ppm	Experimente notwendig!
Sauerstoffgehalt (CZ-Silicium)	Herstellerangaben: 12...16 [ppm]	Experimente notwendig!
Einfluß der HT- Behandlung der Si-Wafer	unbekannt	Experimente notwendig!
Damage Zone	0...40 [μm]	Experimente notwendig!
Rückseitenpassivierung; Streßeﬀekte	0...300 [MPa]	Experimente notwendig!

Die Ätzexperimente werden so angelegt, daß die mit ‚Experimente notwendig!‘ gekennzeichneten Faktoren aus **Tabelle 3.3** untersucht und somit ein Beitrag zur Aufklärung des Ätzverhaltens geleistet wird.

Aus eigenen Beobachtungen und Literaturangaben ist bekannt, daß Hochtemperaturschritte besonders in Kombination mit Sauerstoff im Siliciumkristall Defekte im Kristallgitter verursachen [44]-[47]. Daher soll ein besonderer Schwerpunkt auf die Untersuchungen gelegt werden, die das Ätzverhalten im Zusammenhang mit Sauerstoff, Hochtemperaturschritten und Defekten erklären (**Kap. 3.6**).

3.5 Kontamination der KOH-Ätzlösung mit metallischen Ionen

3.5.1 Auswirkung von Natrium auf das Ätzverhalten von n-Silicium

Ziel dieses Aufgabenpunktes ist es, die Auswirkungen von Natrium in der Ätzlösung auf das Ätzverhalten von Silicium zu klären. Die Beobachtungen aus diesem Aufgabenteil sollen Aufschluß darüber geben, in welchen Konzentrationen und in welcher Weise die Kontamination mit Natrium das Ätzverhalten beeinflusst. Natrium wird separat von Leicht- bzw. Schwermetallionen besprochen, weil sie in unterschiedlichen Konzentrationen in der

KOH-Lösung vorliegen. Gewöhnlich gilt für Natrium eine Spezifikationsgrenze von bis zu 5000 ppm, für andere Metalle bis zu 10 ppm.

Um einen möglichst großen Einblick in das Ätzverhalten von Silicium in Gegenwart von Kontaminationen zu gewinnen, werden sowohl n- als auch p-dotierte Siliciumstrukturen geätzt.

Die ausgewählten KOH-Sorten haben laut Spezifikation den größten Unterschied im Natriumgehalt. Zu klären ist die Frage, ob die verschiedenen Ätzergebnisse ihre Ursache an der Gegenwart von Natrium haben. Ausgehend von Na-armen Kaliumhydroxid wird der Ätzlösung in mehreren Schritten Natriumhydroxid (NaOH; Suprapur-Qualität der Fa. Merck) zugegeben und nach jeder Zugabe in der dotierten Ätzlösung Chips geätzt. Für die Experimente ist zunächst n-Silicium bei 80°C für drei Stunden in 30%iger, Na-armer KOH geätzt worden. Der spezifische elektrische Widerstand der Siliciumwafer betrug 1-10 Ωcm . Zur Auswertung des Ätzverhaltens sind Strukturen herangezogen worden, die aus Kreisen, Quadraten und Balkenstrukturen bestanden (**Abb. 3.2**).

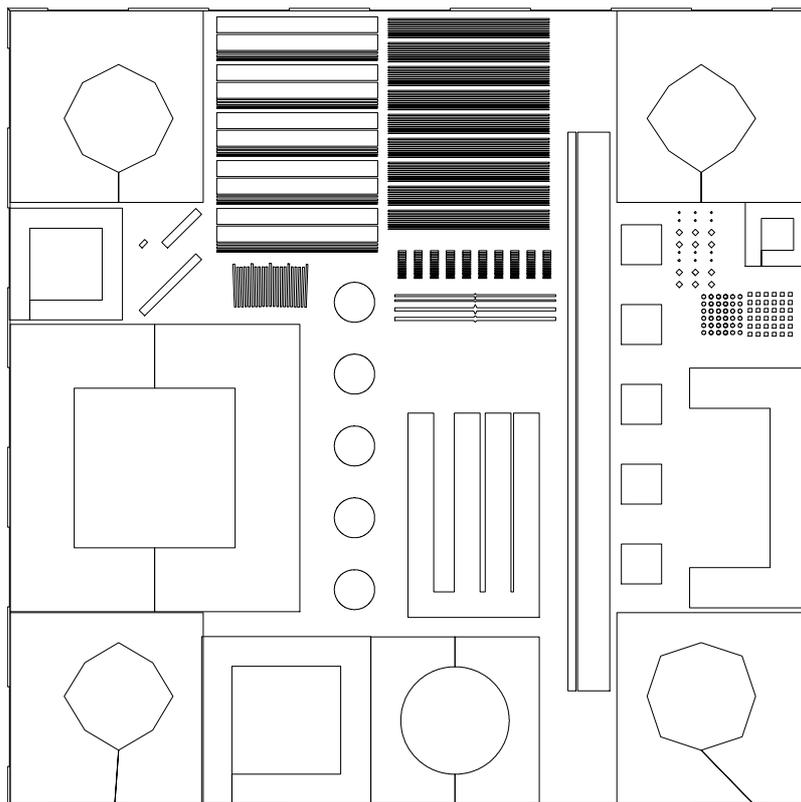


Abb. 3.2 Design des präzisionsorientierten Testchip mit Teststrukturen.

Eine Zusammenfassung der Ätzergebnisse enthält die **Tabelle 3.4**.

Tabelle 3.4 Abhängigkeit des Ätzverhaltens vom Natriumgehalt der Ätzlösung.

Matrix	Unterätzung [µm]	Ätztiefe [µm]	Anisotropieverhältnis	Rauigkeit {100} [nm]
Referenzlösung: Natriumarme-KOH, Riedel de-Haen (RdH)	2,90	191	65	15 ± 3
Zusätzlich 1000 ppm Na	2,02	192	95	30 ± 5
Zusätzlich 1200 ppm Na	1,99	193	97	35 ± 5
Zusätzlich 1300 ppm Na	1,88	192	102	35 ± 5
Zusätzlich 1600 ppm Na	1,87	191	102	45 ± 5
Zusätzlich 1700 ppm Na	1,72	190	110	55 ± 10
Zusätzlich 2000 ppm Na	1,72	189	110	70 ± 10
Zusätzlich 5000 ppm Na	1,58	189	120	80 ± 12
Zusätzlich 10000 ppm Na	1,38	188	136	85 ± 13

Aus diesen Untersuchungen kann die Oberflächenrauigkeit der {111}-Ebenen wegen zu großer Dejustage der Maske zur Kristallorientierung des Wafers nicht ermittelt werden. In diesem Fall treten auf den {111}-Ebenen Stufen auf, die eine Bestimmung der Rauigkeitswerte unmöglich machen. Auffallend an den Meßergebnissen ist, daß das Anisotropieverhältnis von 65 auf fast 140 und die Rauigkeit der {100}-Ebenen von 30 nm auf 85 nm mit der Natrium-Konzentration ansteigt. Da in der Ätzlösung außer des Gehalts an Natrium keine anderen Parameter verändert worden sind, muß diese Veränderung auf die Natrium-Konzentration zurückgeführt werden.

Die Ätzergebnisse (Anisotropieverhältnis, Oberflächenrauigkeit) an Proben (mit einer Fehljustage von ca. 0,6°) als Funktion des Natrium-Anteils in der Ätzlösung lassen sich folgendermaßen graphisch darstellen (**Abb. 3.3**):

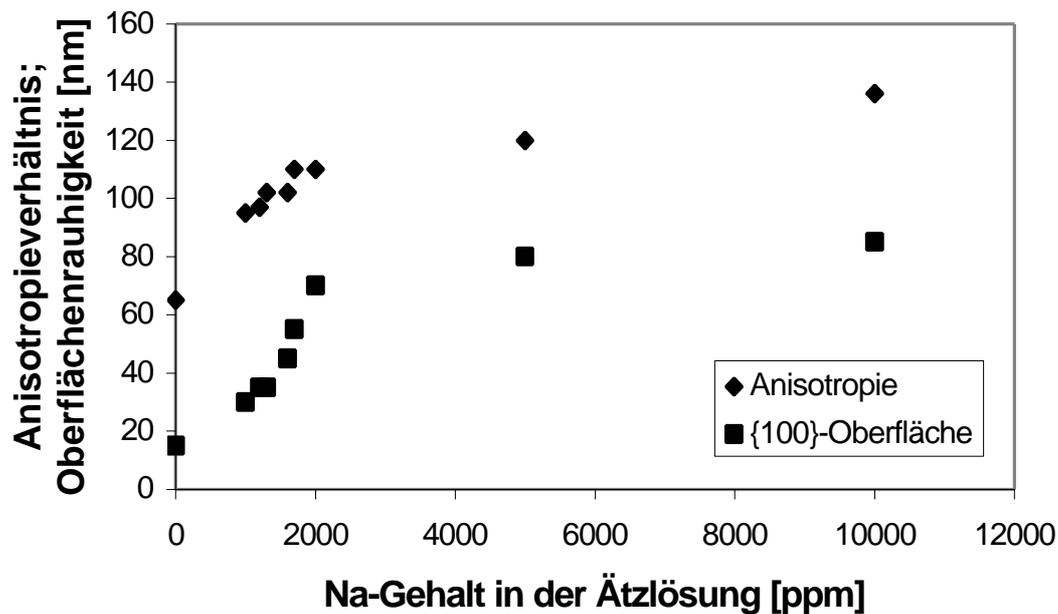


Abb. 3.3: Abhängigkeit des Anisotropieverhältnisses und der Rauigkeit der geätzten {100}-Ebene vom Natriumgehalt der Ätzlösung. Geätzt wurde n-Silicium bei 80°C für drei Stunden in 30%iger Na-armen RdH-KOH. Der spezifische elektrische Widerstand der Siliciumwafer betrug 5-10 Ocm.

Auffallend ist die Zunahme des Anisotropieverhältnisses mit steigender Natrium-Konzentration in der Ätzlösung. So steigt das Anisotropieverhältnis von 65 auf knapp 140, wenn der Ätzlösung 10000 ppm Natrium zugegeben werden. Bezogen auf Natrium kann man hieraus formulieren, daß mit zunehmendem Natrium-Gehalt ein höheres Anisotropieverhältnis erzielt werden kann. Ein direkter Vergleich der Standard KOH-Lösungen mit der mit Natrium dotierten KOH-Lösung läßt sich mit Hilfe der Graphik in **Abb. 3.4** herstellen. Hier werden die Ergebnisse aus Ätzversuchen mit KOH-Lösungen von verschiedenen Lieferanten (Alfa, Merck, Riedel-de Haen) mit einer Na-armen KOH-Lösung verglichen. Der Na-armen Lösung werden genau die gleichen Mengen an Natrium zugeführt, wie sie in den Standard-KOH-Sorten von Alfa-, Merck- und Riedel-de Haen enthalten sind.

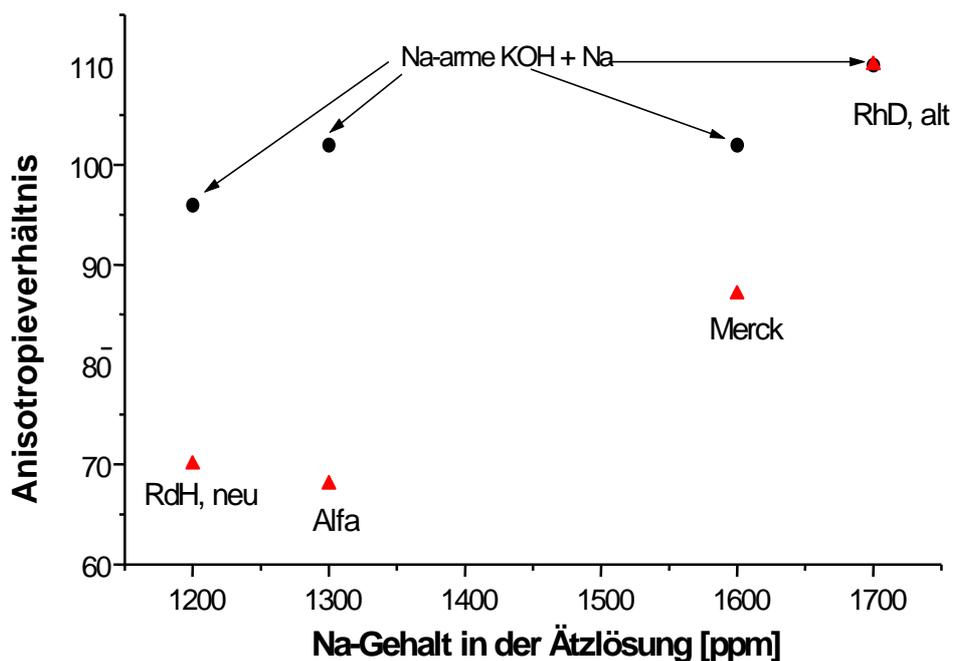


Abb. 3.4: Vergleich von verschiedenen Standard-KOH-Lösungen mit der Na-dotierten KOH-Lösung. Geätzt wurde n-Silicium bei 80°C für drei Stunden in 30%iger KOH. Der spezifische elektrische Widerstand der Siliciumwafer betrug 5-10 Ocm.

Ein direkter Vergleich des Ätzverhaltens in Standard-KOH-Lösungen mit der in Natrium-dotierten KOH-Lösung kann nach **Abb. 3.4** nicht als aussagekräftig gelten. Die alte KOH-Charge von der Firma RdH soll nach Analyseergebnissen 1700 ppm Natrium enthalten. Tatsächlich wurden nach Zugabe von 1700 ppm Natrium zu der Natrium-armen KOH-Lösung die gleichen Ätzergebnisse erhalten wie in der Standard-RdH-Lösung. Dieses Ergebnis kann jedoch mit anderen Ätzlösungen nicht bestätigt werden. Auffallend sind die großen Anisotropieverhältnis-Differenzen mit der neuen RdH-Charge und der KOH-Lösung der Firma Alfa. Hier werden vermutlich andere Restkontaminationen die Ursache für diese Diskrepanzen sein, was in weiteren Versuchen geklärt werden soll.

Um die Auswirkung von Verunreinigungen in der Ätzlösung auf die geätzten {111}-Ebenen zu beobachten, reicht es nicht aus, Waferproben mit Standard-Fehljustage ($\pm 1^\circ$) zu verwenden. Ab einer Fehljustage von $0,3^\circ$ bilden sich auf den {111}-Ebenen Stufen, wodurch eine Auswertung von Veränderungen dieser Ebenen unmöglich wird. Daher werden Teststrukturen von G. Ensell et al. verwendet, die geringe Fehlorientierung (Dejustage $\leq 0,1^\circ$) ermöglichen [59]. Diese werden in einer KOH-Lösung mit erhöhtem Natriumgehalt geätzt und speziell auf die Veränderung der {111}-Ebenen hin untersucht.

Tabelle 3.5 gibt die Ergebnisse wieder, die nach dem Ätzen mit präzisionsorientierten Wafern erhalten worden sind. Geätzt wurde dabei n-Silicium bei 80°C für drei

Stunden in 30%iger, Na-armer KOH. Die spezifische elektrische Widerstand der Siliciumwafer betrug 1-10 Ocm.

Tabelle 3.5: Abhängigkeit des Ätzverhaltens vom Natriumgehalt der Ätzlösung bei präzisionsorientierten Teststrukturen.

Matrix	Unterätzung [µm]	Äztiefe [µm]	Anisotropieverhältnis	Rauhigkeit {100} [nm]	Rauhigkeit {111} [nm]
Referenzlösung: Natrium-arme-KOH, RdH	3,2	191	60	15 ± 3	20 ± 3
Zusätzlich 500 ppm Na	2,2	191	86	25 ± 4	20 ± 3
Zusätzlich 1000 ppm Na	2,1	193	94	35 ± 5	30 ± 5
Zusätzlich 2000 ppm Na	1,8	192	105	50 ± 8	50 ± 8
Zusätzlich 5000 ppm Na	1,6	191	118	65 ± 10	70 ± 10
Zusätzlich 10000 ppm Na	1,45	192	132	90 ± 14	95 ± 14

In den Untersuchungen mit präzisionsorientierten Teststrukturen können die Ergebnisse aus der vorangegangenen Messung bezüglich der Ätzcharakteristika verifiziert werden. Geringfügige Abweichungen des Anisotropieverhältnisses von den Ergebnissen aus **Tabelle 3.4** können eine Folge unvermeidbarer Meßfehler sein. Weiterhin auffallend sind die Unterschiede der Rauigkeitswerte der {100}-Ebenen in den Tabellen **Tabelle 3.4** und **Tabelle 3.5**. Ein Grund könnte die Verwendung von unterschiedlichen Wafern sein.

Die Meßwerte der Ätzergebnisse an Proben mit 0,6° Flat-Fehljustage und präzisionsorientierten Chips (Fehljustage <0,1°) mit Natrium-Dotierung lassen sich folgendermaßen graphisch darstellen (**Abb. 3.5**):

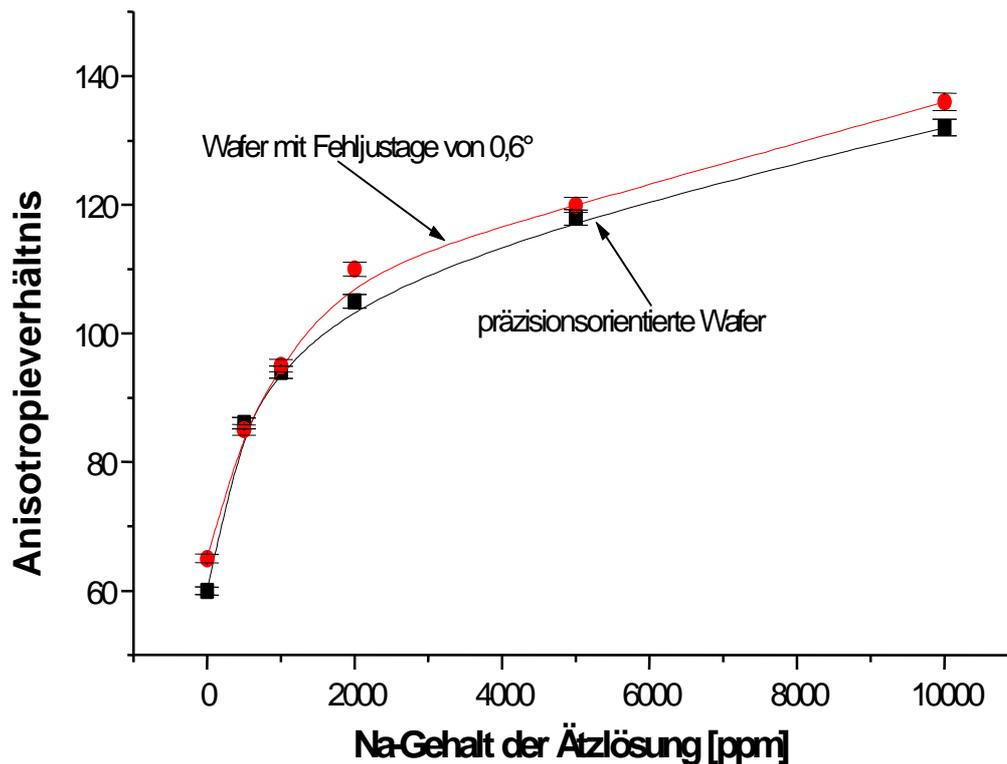


Abb. 3.5: Abhängigkeit des Anisotropieverhältnisses vom Natriumgehalt der KOH-Ätzlösung bei Proben mit verschieden großer Flat-Fehljustage. Geätzt wurde n-Silizium bei 80°C für drei Stunden in 30%iger RdH-KOH. Der spezifische elektrische Widerstand der Siliziumwafer betrug 5-10 Ocm.

Die Ergebnisse in **Tabelle 3.4** können hiermit in Bezug auf die Einflüsse von Natrium auf das Anisotropieverhältnis noch einmal bestätigt werden. Es ist verifiziert worden, daß bei einer Erhöhung der Natrium-Konzentration in der Ätzlösung das Anisotropieverhältnis von ca. 60 auf über 130 gesteigert werden kann (**Abb. 3.5**). Wie aus dieser Graphik hervorgeht, ist immer noch eine leichte Zunahme des Anisotropieverhältnisses zu erkennen. Daher ist eine Ätzlösung mit bis zu 40000 ppm mit Natrium angereichert worden, um herauszufinden, bei welchen Natrium-Konzentrationen eine Sättigung des Anisotropieverhältnisses zu erreichen ist. Die **Abb. 3.6** gibt das Ergebnis in graphischer Form wieder.

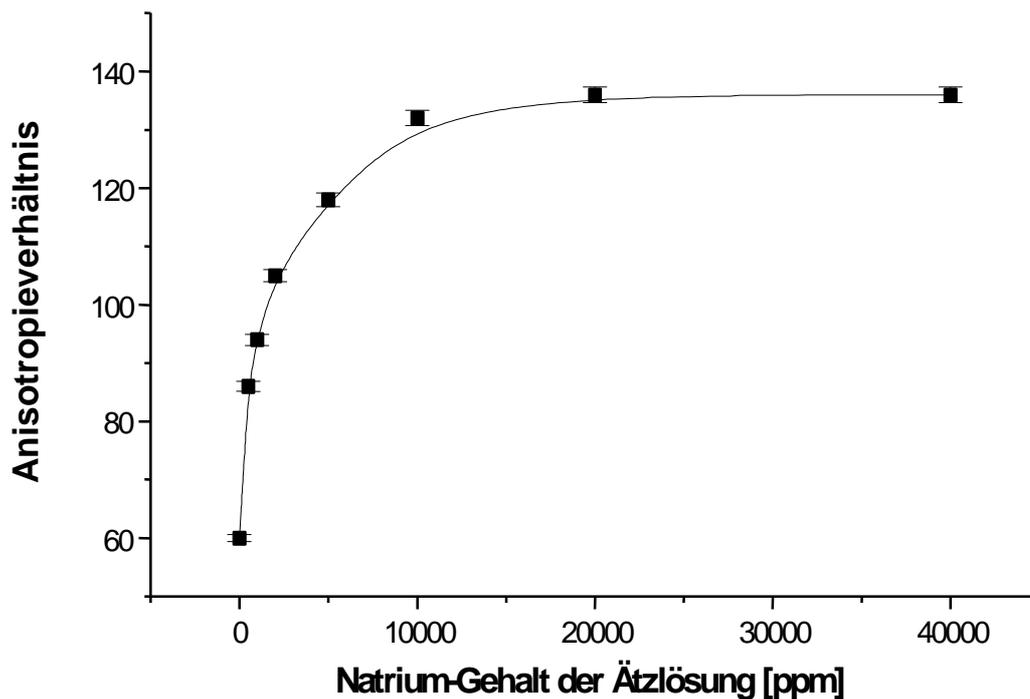


Abb. 3.6: Abhängigkeit des Anisotropieverhältnisses von Natriumgehalt der KOH-Ätzlösung bei höheren Natrium-Konzentrationen bis 4%. Geätzt wurden präzisionsorientierte n-Siliziumproben bei 80°C für drei Stunden in 30%iger RdH-KOH. Der spezifische elektrische Widerstand der Siliziumwafer betrug 5-10 Ocm.

Wie aus **Abb. 3.6** hervorgeht, scheint eine Erhöhung des Anisotropieverhältnisses ab einer Natrium-Konzentration von 20000 ppm nicht mehr möglich zu sein. Bei diesem Gehalt wird eine Sättigung erreicht.

Die Erhöhung des Natriumgehalts scheint jedoch einen nachteiligen Effekt auf die Oberflächenbeschaffenheit nach sich zu ziehen. Es kann sowohl bei den {100}- als auch bei den {111}-Ebenen eine Zunahme der Rauigkeitswerte von 15 auf 90 nm beobachtet werden. Die nachfolgende Graphik **Abb. 3.7** veranschaulicht die Abhängigkeit der Oberflächenrauigkeit der {111}- und der {100}-Ebenen vom Natriumgehalt der Ätzlösung.

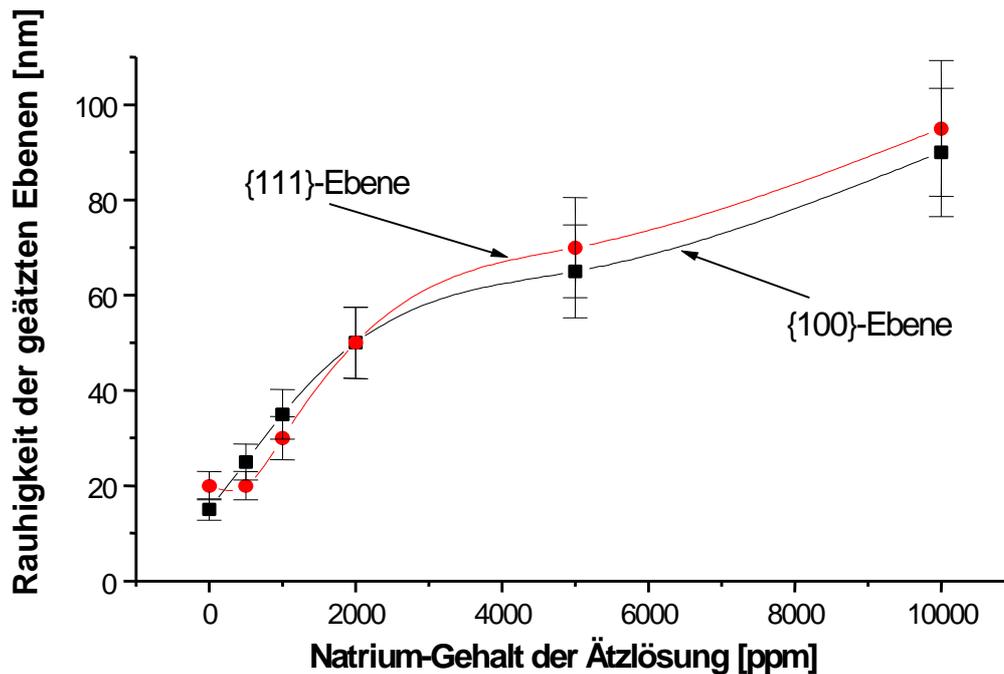


Abb. 3.7: Abhängigkeit der Oberflächenrauhigkeit vom Natriumgehalt der KOH-Ätzlösung bei {111}- und bei {100}-Ebenen. Geätzt wurden präzisionsorientierte n-Siliziumproben bei 80°C für drei Stunden in 30%iger RdH-KOH. Der spezifische elektrische Widerstand der Siliziumwafer betrug 5-10 Ocm.

Wie in **Abb. 3.7** graphisch dargestellt, bewirkt die zunehmende Natrium-Konzentration auch eine Zunahme der Oberflächenrauhigkeit. Die gemessenen Werte können auch durch REM-Aufnahmen sichtbar gemacht werden. Die folgenden Bilder zeigen die {100}- und {111}-Ebenen einmal ohne und einmal mit 10000 ppm Natrium. Sie sind alle bei 10000-facher Vergrößerung an derselben Struktur des Chips aufgenommen worden.

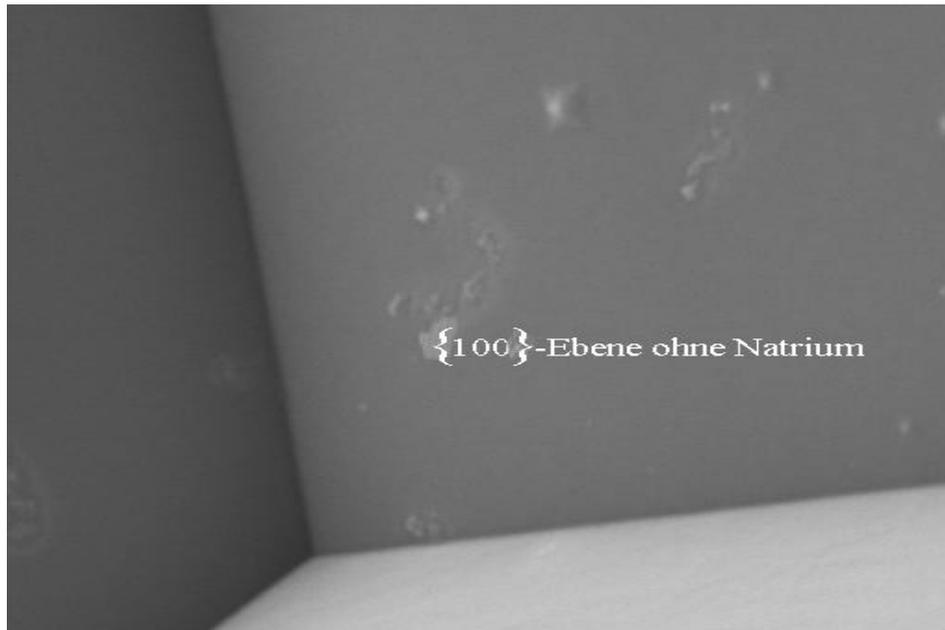


Abb. 3.8: REM-Aufnahme der {100}-Ebene ohne Natrium. Geätzt wurden präzisionsorientierte n-Siliciumproben bei 80°C für drei Stunden in 30%iger RdH-KOH. Der spezifische elektrische Widerstand der Siliciumwafer betrug 5-10 Ocm.



Abb.3.9: REM-Aufnahme der {100}-Ebene mit Natrium. Geätzt wurden präzisionsorientierte n-Siliciumproben bei 80°C für drei Stunden in 30%iger RdH-KOH. Der spezifische elektrische Widerstand der Siliciumwafer betrug 5-10 Ocm.

Ganz deutlich sind die Pyramiden-Strukturen zu sehen, die mit Zusatz von Natrium auf dem Ätzboden entstanden sind. Die {100}-Ebene, die in der Ätzlösung ohne Natrium freigeätzt worden ist, zeigt so gut wie keine Pyramiden (**Abb. 3.10**).

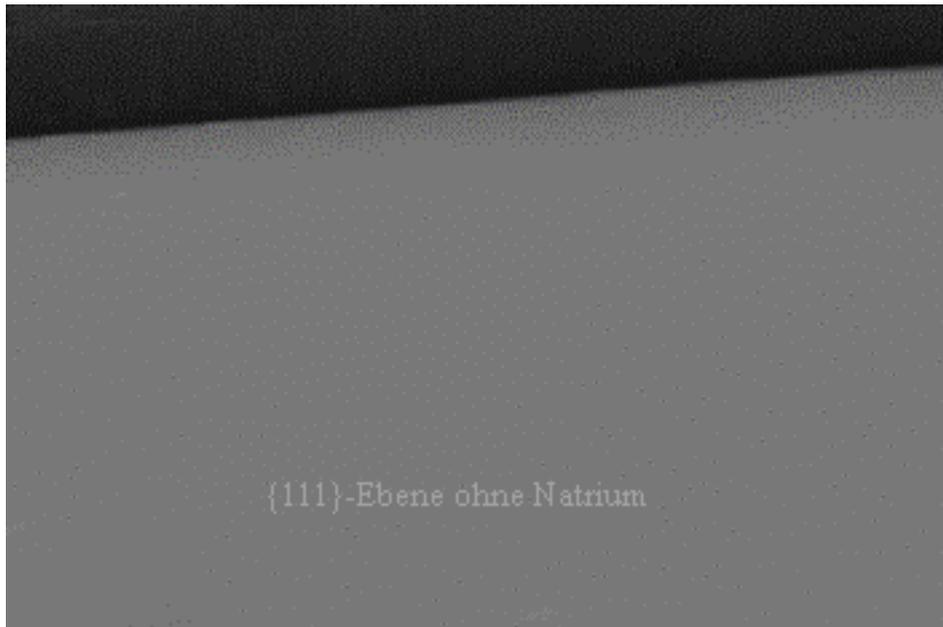


Abb. 3.10: REM-Aufnahme der {111}-Ebene ohne Natrium. Geätzt wurden präzisionsorientierte n-Siliciumproben bei 80°C für drei Stunden in 30%iger RdH-KOH. Der spezifische elektrische Widerstand der Siliciumwafer betrug 5-10 Ocm.

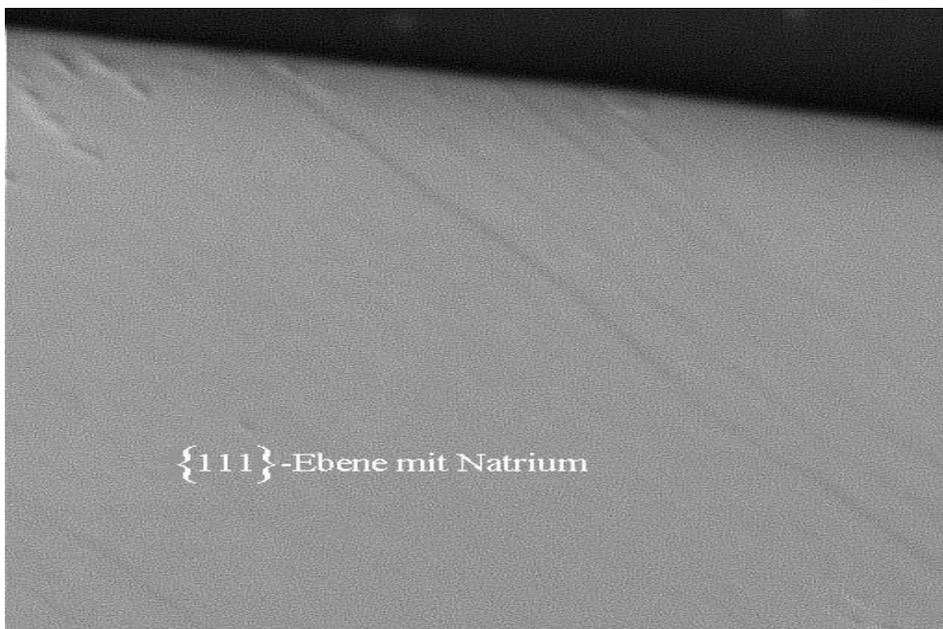


Abb. 3.11: REM-Aufnahme der {111}-Ebene mit Natrium. Geätzt wurden präzisionsorientierte n-Siliciumproben bei 80°C für drei Stunden in 30%iger RdH-KOH. Der spezifische elektrische Widerstand der Siliciumwafer betrug 5-10 Ocm.

Im Gegensatz zu {100}-Ebenen entstehen auf den {111}-Ebenen keine Pyramiden in Gegenwart von Natrium, dafür aber Wellenstrukturen, die in **Abb. 3.11** deutlich zu erkennen sind.

Ein Vorzug der präzisionsorientierten Chipproben liegt darin, daß mit ihnen glatte {111}-Ebenen ohne Stufen erhalten werden, die eine exakte Bestimmung der Oberflächenrauigkeit ermöglichen, ohne daß der Meßwert durch die Stufen verfälscht wird. Folgende REM-Aufnahmen von Wafern mit einer Dejustage von $0,6^\circ$ (**Abb. 3.12**) und mit Präzisionsorientierung ($\pm 0,1^\circ$) verdeutlichen diese Aussage (**Abb. 3.13**):



Abb. 3.12: Freigeätzte {111}-Ebene mit einer Dejustage der Maske von $0,6^\circ$. Geätzt wurde n-Silizium bei 80°C für drei Stunden in 30%iger RdH-KOH. Der spezifische elektrische Widerstand der Siliziumwafer betrug 5-10 Ocm.

Deutlich zu sehen sind hier auf der REM-Aufnahme die Stufen auf den {111}-Ebenen. Mit einer Präzisionsorientierung der Maske (Dejustage der Maske: $\pm 0,1^\circ$) dagegen werden sehr glatte {111}-Ebenen erhalten, die zur Rauigkeitsbestimmung herangezogen werden können (**Abb. 3.13**).



Abb. 3.13: Freigeätzte {111}-Ebene mit Präzisionsorientierung der Maske ($\pm 0,1^\circ$). Geätzt wurde n-Silicium bei 80°C für drei Stunden in 30%iger RdH-KOH. Der spezifische elektrische Widerstand der Siliciumwafer betrug 5-10 Ocm.

3.5.2 Auswirkung von anderen Metallionen (Al, Zn, Cr, Cu, Ni, Fe) auf das Ätzverhalten von n-Silicium

In den vorangegangenen Untersuchungen ist in verschiedenen KOH-Lösungen von verschiedenen Herstellern geätzt worden. Es werden große Unterschiede im Ätzverhalten festgestellt, was auf den unterschiedlichen Natriumgehalt zurückgeführt werden kann (**Abb. 3.4**). Der Natriumgehalt der KOH-Ätzlösungen von verschiedenen Herstellern ist von einem Analyselabor bestimmt worden. Genau diese detektierten Mengen an Natrium sind in die Natrium-arme KOH-Lösung gegeben und in dieser Ätzlösung geätzt worden. Wie **Abb. 3.4** illustriert, gibt es z. T. große Unterschiede im Ätzverhalten zwischen der Natrium-dotierten Lösung und den KOH-Lösungen von verschiedenen Herstellern. Die festgestellten Diskrepanzen lassen nur die Folgerung zu, daß z.B. weitere metallische Verunreinigungen (Al, Zn, Cr, Cu, Ni, Fe), und seien sie in nicht detektierbaren Mengen vorhanden, auch eine Auswirkung auf das Ätzverhalten haben. Die nächsten experimentellen Arbeiten bestehen folglich darin, die Ätzlösung gezielt mit ihnen zu dotieren und die Änderung im Ätzverhalten von Silicium zu bestimmen.

Hierzu werden präzisionsorientiertes n-Silicium mit einem spezifischen elektrischen Widerstand von 1-10 Ocm wieder in einer 33% igen KOH-Lösung bei 80°C für drei Stunden geätzt. Die Ätzlösung wird nacheinander mit 10, 20, 50, 100, 200 und 500 ppm der Chloridverbindung von Aluminium, Zink, Chrom, Kupfer, Nickel und Eisen verunreinigt.

Die durch das Linienbreitenmeßgerät und Oberflächenprofilometer ermittelten Ätzergebnisse werden in der **Tabelle 3.6** vorgestellt:

Tabelle 3.6: Abhängigkeit des Ätzverhaltens von präzisionsorientiertem n-Silicium mit einem spezifischen elektrischen Widerstand von 1-10 Ocm von der Metallionen-Art und dem -Gehalt der Ätzlösung. Ätzdauer: 3h.

Metallion	Gehalt [ppm]	Unterätzung [µm]	Ätztiefe [µm]	Anisotropieverhältnis	Rauhigkeit {100} [nm]	Rauhigkeit {111} [nm]
Al	10	2,9	195	67	49 ± 5	45 ± 5
Al	20	2,8	194	70	57 ± 6	52 ± 5
Al	50	2,6	194	75	66 ± 7	63 ± 6
Al	100	2,4	193	80	72 ± 7	75 ± 8
Al	200	2,1	192	92	75 ± 8	76 ± 8
Al	500	1,8	190	106	80 ± 8	80 ± 8
Zn	10	3,0	193	64	24 ± 2	27 ± 3
Zn	20	2,9	193	67	35 ± 4	31 ± 3
Zn	50	2,6	191	73	49 ± 5	50 ± 5
Zn	100	2,2	190	86	56 ± 6	53 ± 5
Zn	200	1,9	190	100	69 ± 7	63 ± 6
Zn	500	1,4	188	134	72 ± 7	72 ± 7
Cr	10	3,0	193	65	48 ± 5	39 ± 4
Cr	20	2,9	193	67	57 ± 6	51 ± 5
Cr	50	2,7	193	71	61 ± 6	57 ± 6
Cr	100	2,5	192	77	66 ± 7	64 ± 6
Cr	200	2,2	191	87	70 ± 7	72 ± 7
Cr	500	2,0	190	95	71 ± 7	75 ± 8

Metallion	Gehalt [ppm]	Unterätzung [μm]	Ätztiefe [μm]	Anisotropieverhältnis	Rauhigkeit {100} [nm]	Rauhigkeit {111} [nm]
Fe	10	3,0	193	64	20 ± 2	24 ± 2
Fe	20	3,0	193	64	28 ± 3	27 ± 3
Fe	50	2,9	193	66	41 ± 4	37 ± 4
Fe	100	2,8	192	68	50 ± 5	46 ± 5
Fe	200	2,5	192	77	55 ± 6	53 ± 5
Fe	500	2,3	192	83	57 ± 6	58 ± 6
Ni	10	3,3	194	59	55 ± 6	56 ± 6
Ni	20	3,8	197	52	60 ± 6	58 ± 6
Ni	50	4,1	198	48	69 ± 7	71 ± 7
Ni	100	4,1	199	48	82 ± 8	85 ± 9
Ni	200	4,1	199	48	85 ± 9	92 ± 9
Ni	500	4,2	201	48	87 ± 9	92 ± 9
Cu	10	3,2	193	61	40 ± 4	38 ± 4
Cu	20	3,6	196	54	44 ± 4	39 ± 4
Cu	50	3,9	197	51	47 ± 5	43 ± 4
Cu	100	3,9	198	51	50 ± 5	46 ± 5
Cu	200	3,9	199	51	51 ± 5	50 ± 5
Cu	500	3,9	199	51	53 ± 5	50 ± 5

Wie aus den Werten in der **Tabelle 3.6** hervorgeht, steigt das Anisotropieverhältnis mit dem Zusatz von Zink und Aluminium und Chrom stark, mit Eisen dagegen schwach an. Es findet jedoch auch eine Abnahme des Anisotropieverhältnisses bei Dotierung der Ätzlösung mit Kupfer und Nickel statt. Mit Zink wird der höchste Anisotropieverhältnis-Anstieg von 64 auf 134 um mehr als 100 % beobachtet, wenn der Ätzlösung 500 ppm Zink zugegeben werden. Es ist eine weitere Zunahme zu erwarten, denn eine Sättigung ist

noch nicht erkennbar. Die größte Abnahme des Anisotropieverhältnisses von 61 auf 51 wird mit Nickel erhalten. Aus der Auftragung in **Abb. 3.14** wird deutlich, daß mit ca. 100 ppm Nickel eine Sättigung des Anisotropieverhältnisses erreicht wird. Die Meßwerte der Ätzergebnisse lassen sich folgendermaßen graphisch darstellen (**Abb. 3.14**):

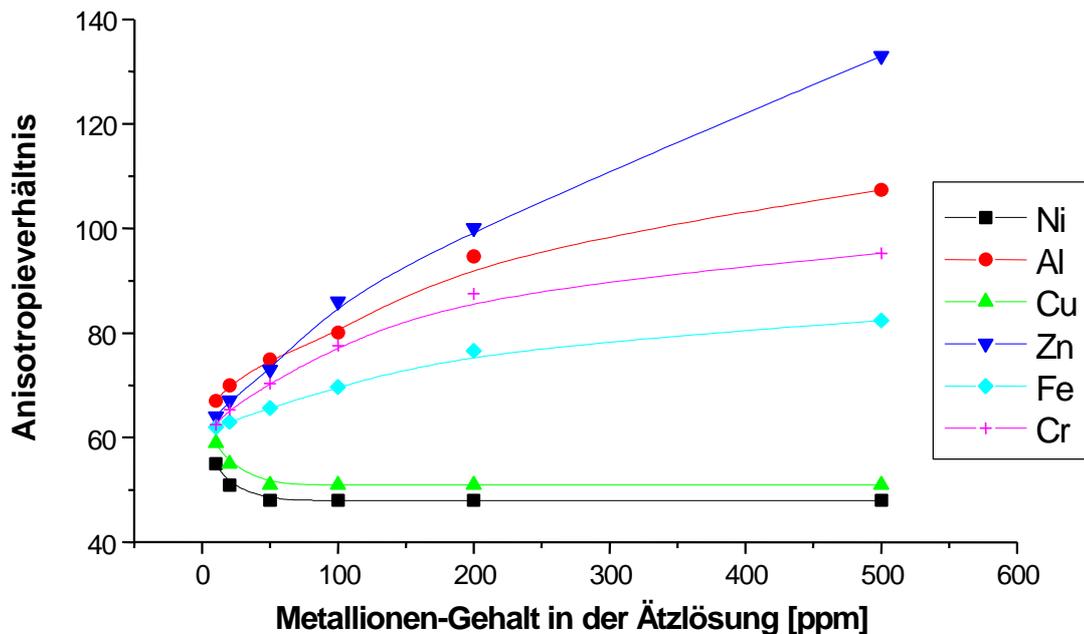


Abb. 3.14: Abhängigkeit des Anisotropieverhältnisses vom Metallionen-Gehalt und -Art in der Ätzlösung. Geätzt wurde bei 80°C für drei Stunden in 30%iger RdH-KOH. Der spezifische elektrische Widerstand der Siliciumwafer betrug 5-10 Ocm.

Gleichzeitig wird jedoch eine deutliche Zunahme der Oberflächenrauigkeit mit dem Anstieg des Metallionen-Gehalts gemessen. Die Rauigkeitswerte steigen in Gegenwart von allen Metallion-Arten stark an. Die Abbildung **Abb. 3.15** gibt die Rauigkeit der {100}-Ebenen in graphischer Form wieder. Die Oberflächengüte der {111}-Ebenen ist vergleichbar mit der der {100}-Ebenen.

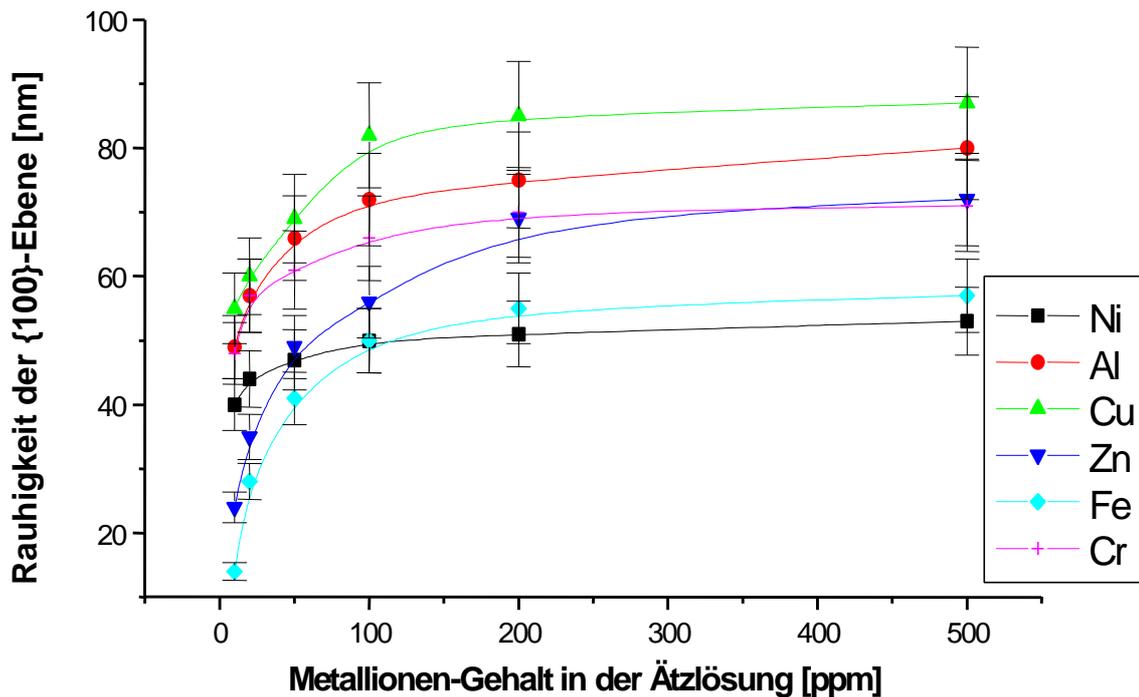


Abb. 3.15: Abhängigkeit der Rauhigkeit der {100}-Ebenen vom Metallionen-Gehalt in der Ätzlösung beim präzisionsorientierten n-Silicium. Geätzt wurde bei 80°C für drei Stunden in 30%iger RdH-KOH. Der spezifische elektrische Widerstand der Siliciumwafer betrug 5-10 Ocm.

Im Laufe der Untersuchungen wurde zusätzlich beobachtet, daß eine metallische Kontamination der Ätzlösung einen sehr großen Einfluß auf den Winkel an konvexen Ecken hat. In allen Fällen nimmt der Winkel von dem üblichen Wert von ca. 150° ab. Die konvexe Ecke bekommt ein anderes Aussehen durch zusätzliche Veränderungen an den ätzbegrenzenden Mischebenen. Die folgenden REM-Aufnahmen zeigen eine Auswahl von Strukturen, die mit verschiedenen Metallionen unterschiedlicher Konzentration erhalten wurden (**Abb. 3.16**):

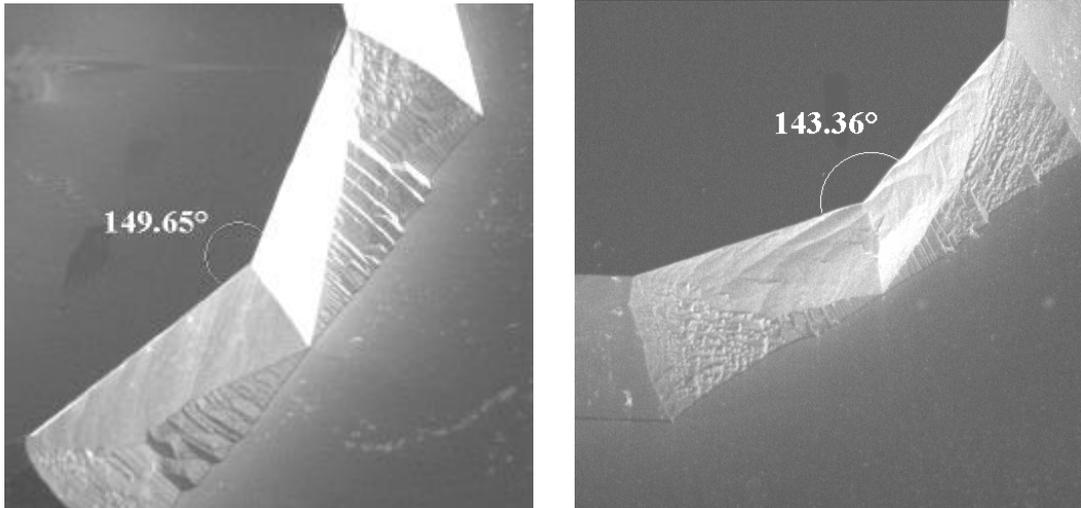


Abb. 3.16: Konvexe Ecke mit 10 ppm Kupfer (links) und 500 ppm Kupfer (rechts) in der Ätzlösung. Geätzt wurde präzisionsorientiertes n-Silicium bei 80°C für drei Stunden in 30%iger RdH-KOH. Der spezifische elektrische Widerstand der Siliciumwafer betrug 5-10 Ocm.

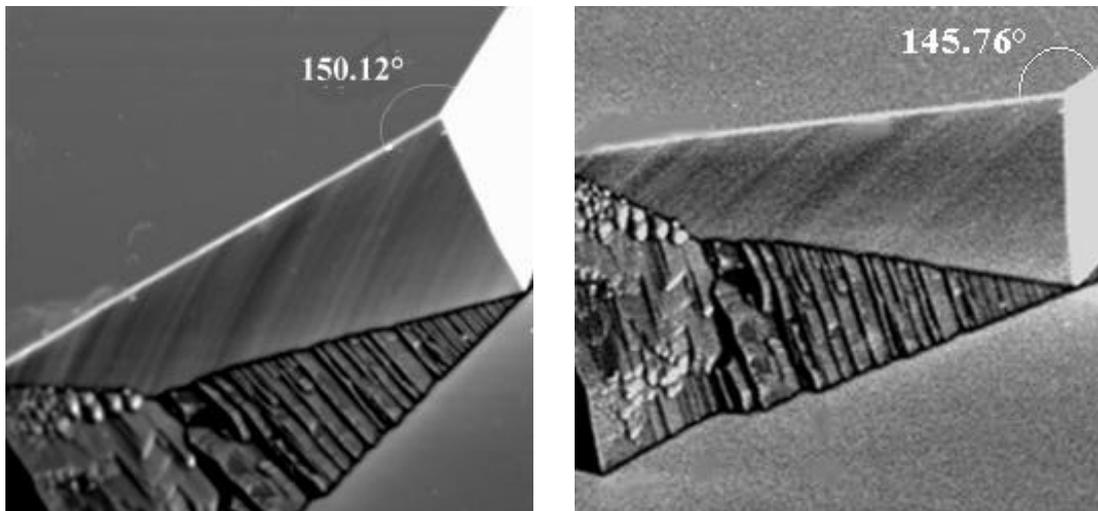


Abb. 3.17: Konvexe Ecke mit 10 ppm Eisen (links) und 500 ppm Eisen (rechts) in der Ätzlösung. Geätzt wurde präzisionsorientiertes n-Silicium bei 80°C für drei Stunden in 30%iger RdH-KOH. Der spezifische elektrische Widerstand der Siliciumwafer betrug 5-10 Ocm.

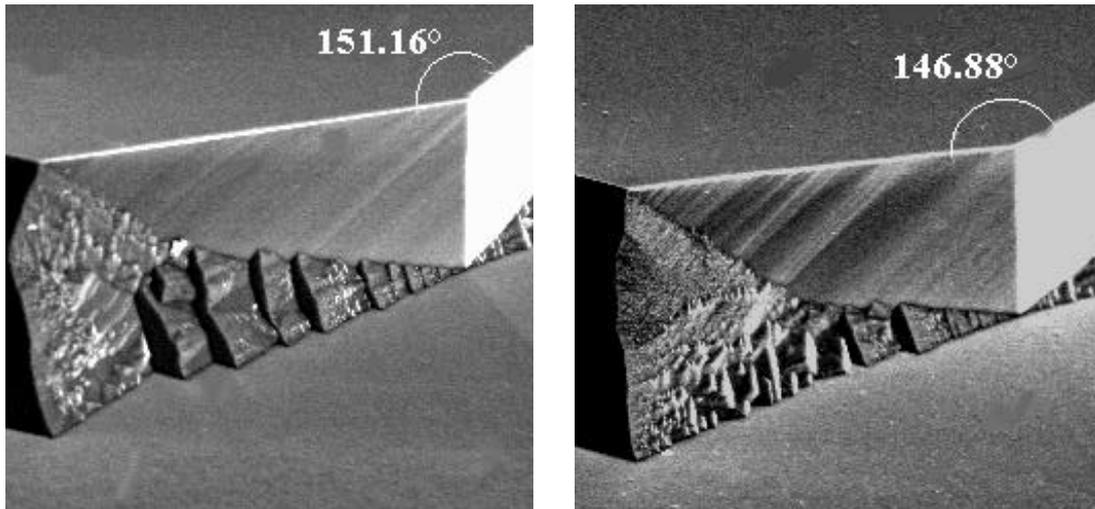


Abb. 3.18: Konvexe Ecke mit 10 ppm Aluminium (links) und 500 ppm Aluminium (rechts) in der Ätzlösung. Geätzt wurde präzisionsorientiertes n-Silicium bei 80°C für drei Stunden in 30%iger RdH-KOH. Der spezifische elektrische Widerstand der Siliciumwafer betrug 5-10 Ocm.

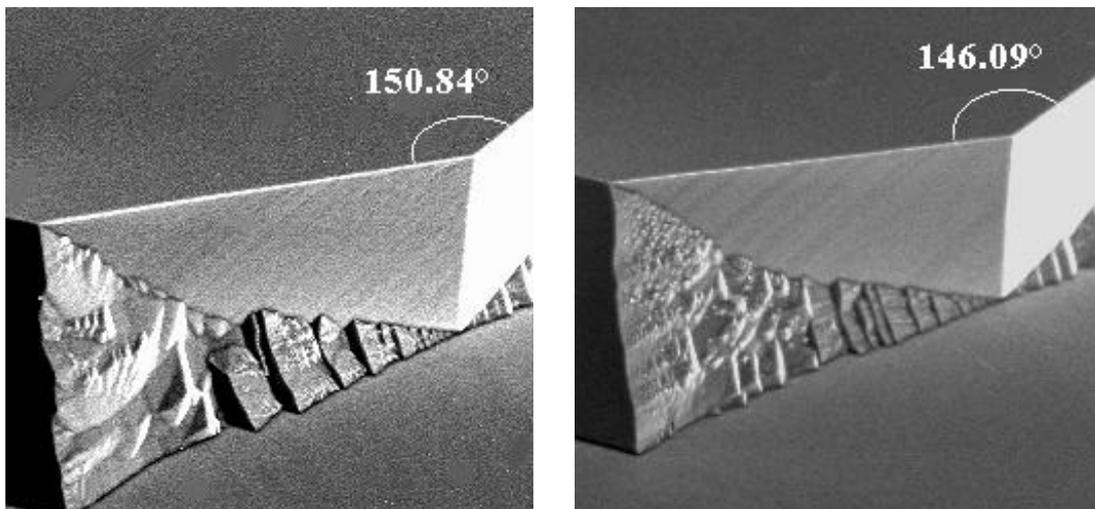


Abb. 3.19: Konvexe Ecke mit 10 ppm Chrom (links) und 500 ppm Chrom (rechts) in der Ätzlösung. Geätzt wurde präzisionsorientiertes n-Silicium bei 80°C für drei Stunden in 30%iger RdH-KOH. Der spezifische elektrische Widerstand der Siliciumwafer betrug 5-10 Ocm.

Wie mit Hilfe des Lichtmikroskops ermittelt, nimmt der Winkel an der konvexen Ecke mit steigender Konzentration der Metallionen ab. Es läßt sich auch eine Korrelation zwischen der Ätzrate bzw. dem Anisotropieverhältnis und der Abnahme dieses Winkels feststellen (**Abb. 3.20**): je stärker der Einfluß des Metalls auf das Anisotropieverhältnis, desto kleiner der Winkel. Weiterhin werden die Flächen an der konvexen Ecke durch den Zusatz von Metallionen sichtbar rauher. Die langsam ätzenden {111}-Ebenen

verschwinden bei hohen Konzentrationen, wobei die zuerst gut sichtbaren Stufen mit zunehmendem Metallgehalt zu undefinierbaren Flächen werden.

In der **Tabelle 3.7** werden die ermittelten Werte vorgestellt. Die darauf folgende Abbildung gibt diese Werte in graphischer Form wieder.

Tabelle 3.7: Abhängigkeit des Winkels an der konvexen Ecke von präzisionsorientiertem n-Silicium mit einem spezifischen elektrischen Widerstand von 5-10 Ocm von der Metallionen-Art und dem -Gehalt der Ätzlösung. Die Ätzdauer betrug 3h.

Metallion	Winkel bei 10 ppm [°]	Winkel bei 20 ppm [°]	Winkel bei 50 ppm [°]	Winkel bei 100 ppm [°]	Winkel bei 200 ppm [°]	Winkel bei 500 ppm [°]
Al	151,2	149,4	148,9	148,0	147,3	146,9
Zn	151,0	150,4	149,5	149,0	148,0	147,7
Cr	150,8	149,1	148,8	147,8	146,8	146,1
Fe	150,1	148,8	148,2	147,3	146,5	145,8
Cu	149,7	147,9	146,1	144,5	143,9	143,4
Ni	149,4	147,4	145,0	144,0	143,5	143,1

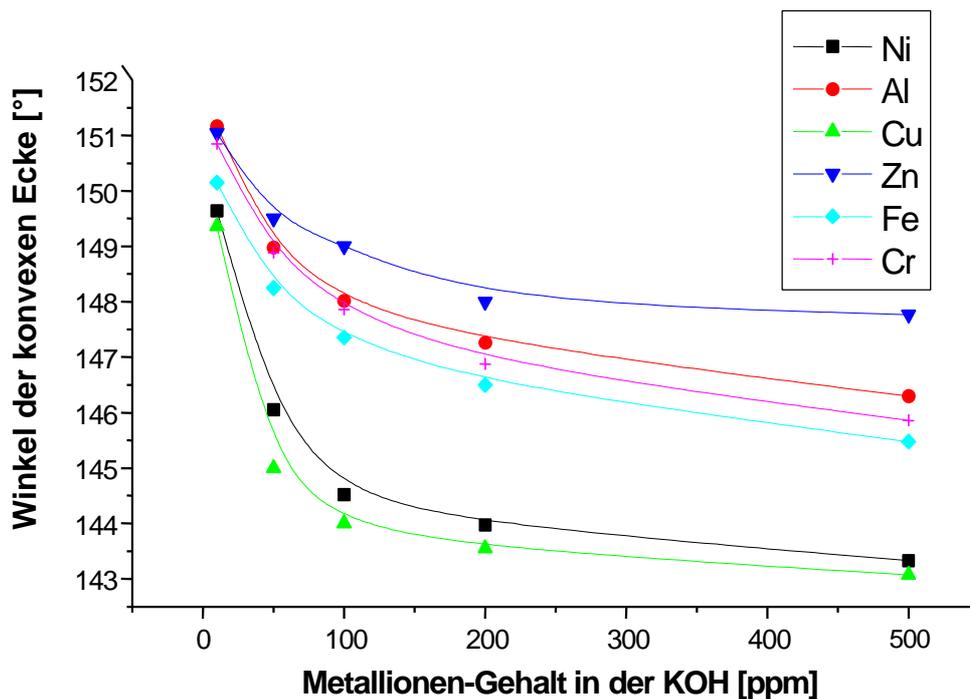


Abb. 3.20: Abhängigkeit des Winkels an einer konvexen Ecke vom Metallionen-Gehalt der Ätzlösung. Geätzt wurde bei 80°C für drei Stunden in 30%iger RdH-KOH. Der spezifische elektrische Widerstand der Siliciumwafer betrug 5-10 Ocm.

Dotierung der Ätzlösung mit Gold- und Silberionen

In den vorangegangenen Untersuchungen ist die Ätzlösung einzeln mit den Metallionen Aluminium, Zink, Chrom, Eisen, Nickel und Kupfer verunreinigt worden. Dabei fallen besonders die Verschiebungen des Anisotropieverhältnisses mit diesen Metallen auf: Zink erhöht diesen Wert stark, Nickel verringert ihn. Es ist hierbei besonders bemerkenswert, daß die Ätzratenverhältnisse in Gegenwart von solchen Metallionen zunehmen, die in der Spannungsreihe rechts vom Wasserstoff stehen [60]. Um die Richtigkeit dieser Vermutung zu überprüfen, soll im folgenden mit Edelmetallen wie Gold- und Silberchlorid unter den gleichen Reaktionsbedingungen geätzt werden wie vorher. Aus den Ätzergebnissen soll geschlossen werden, ob es eine Korrelation mit der Spannungsreihe gibt. In **Tabelle 4.6** sind die Ätzergebnisse zusammengefaßt, die sich aus den Ätzuntersuchungen mit den Metallen Gold und Silber ergeben.

Tabelle 3.8: Abhängigkeit des Ätzverhaltens von präzisionsorientiertem n-Silicium mit einem spezifischen elektrischen Widerstand von 5-10 Ocm von der Metallionen-Art und dem -Gehalt der Ätzlösung. Die Ätzdauer betrug 3h.

Metallion	Gehalt [ppm]	Unterätzung [μm]	Äztiefe [μm]	Anisotropieverhältnis	Rauhigkeit {100} [nm]	Rauhigkeit {111} [nm]
Ag	10	3,5	197	56	33 ± 3	30 ± 3
Ag	20	3,6	199	55	44 ± 4	35 ± 4
Ag	50	3,7	199	54	52 ± 5	47 ± 5
Ag	100	3,8	200	53	60 ± 6	59 ± 6
Ag	200	3,9	202	52	69 ± 7	63 ± 6
Ag	500	4,0	204	51	72 ± 7	70 ± 7
Au	10	4,1	199	49	46 ± 5	37 ± 4
Au	20	4,2	203	48	53 ± 5	51 ± 5
Au	50	4,3	203	47	62 ± 6	60 ± 6
Au	100	4,4	204	46	70 ± 7	68 ± 7
Au	200	4,5	205	46	75 ± 8	69 ± 7
Au	500	4,6	207	45	80 ± 8	72 ± 7

Wie aus dieser Tabelle hervorgeht, nimmt das Anisotropieverhältnis mit Goldzusatz bis zu 45 ab. Da das Anisotropieverhältnis mit der undotierten, Na-armen KOH-Lösung bei 60 liegt (**Tabelle 3.5**), beträgt die Abnahme etwa 25% beim Zusatz von 500 ppm Gold. Ähnliche Ergebnisse werden auch mit Silber erhalten. Hier nehmen die Ätzratenverhältnisse um 15% von 60 auf 51 ab. Ab 100 ppm tritt fast eine Sättigung ein, die Ätzgeschwindigkeiten steigen nur noch sehr schwach an.

Aus diesen Ergebnissen ist eindeutig eine Korrelation zwischen der Ätzratenzunahme und dem Stellenwert der zugesetzten Metallionen in der elektrochemischen Spannungsreihe zu ersehen. In den folgenden Abbildungen sind das Anisotropieverhältnis, Rauigkeit und der Winkel an der freigeätzten konvexen Ecke gegen den Gold- und Silbergehalt in der KOH-Ätzlösung aufgetragen (**Abb. 3.21 – Abb. 3.23**).

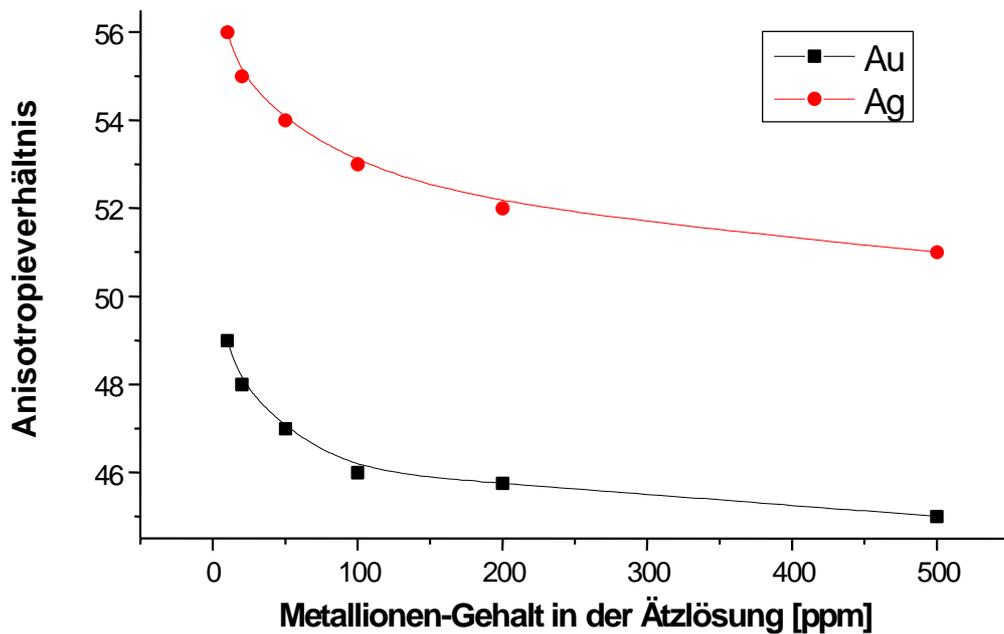


Abb. 3.21: Abhängigkeit des Anisotropieverhältnisses vom Gold- und Silber-Ionen-Gehalt in der Ätzlösung. Geätzt wurde präzisionsorientiertes n-Silicium bei 80°C für drei Stunden in 30%iger RdH-KOH. Der spezifische elektrische Widerstand der Siliciumwafer betrug 5-10 Ocm.

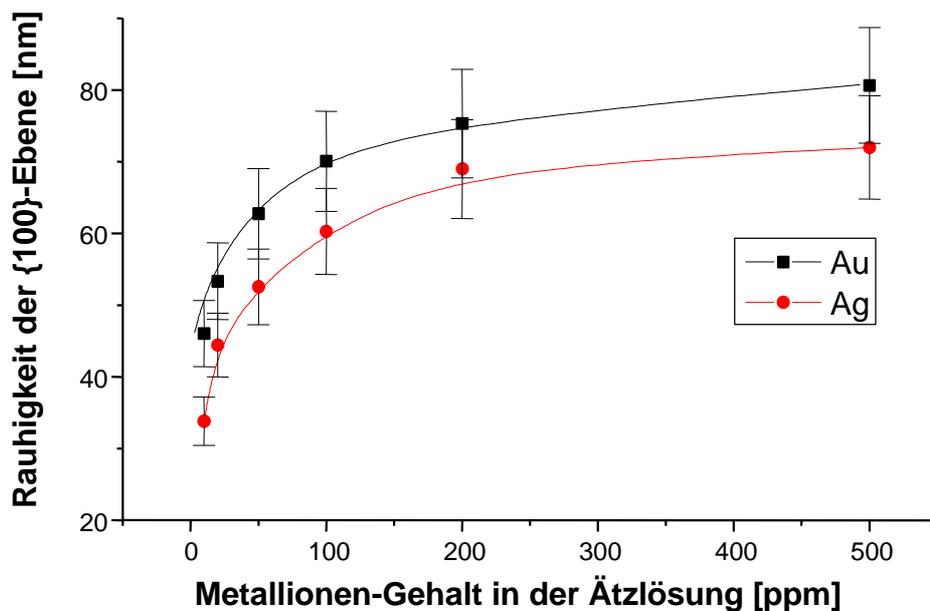


Abb. 3.22: Abhängigkeit der Rauhhigkeit der {100}-Ebene vom Gold- und Silber-Ionen-Gehalt in der Ätzlösung. Geätzt wurde präzisionsorientiertes n-Silicium bei 80°C für drei Stunden in 30%iger RdH-KOH. Der spezifische elektrische Widerstand der Siliciumwafer betrug 5-10 Ocm.

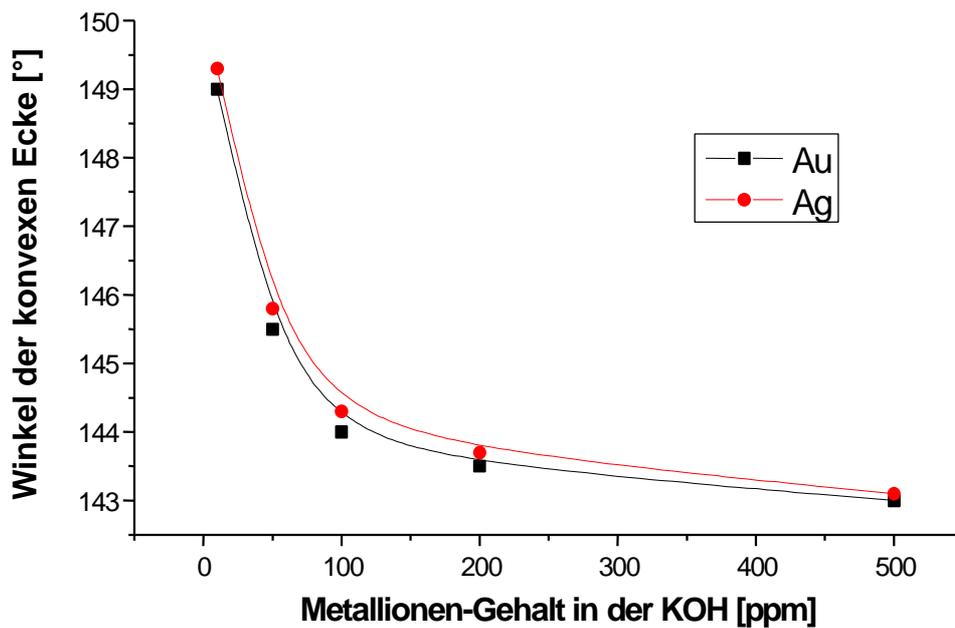


Abb. 3.23: Abhängigkeit des Winkels an der konvexen Ecke vom Gold- und Silber-Ionen-Gehalt in der Ätzlösung. Geätzt wurde präzisionsorientiertes n-Silizium bei 80°C für drei Stunden in 30%iger RdH-KOH. Der spezifische elektrische Widerstand der Siliziumwafer betrug 5-10 Ocm.

3.5.3 Auswirkungen von Metallionen auf das Ätzenverhalten von p-Silizium

Die Untersuchungen in den Kapiteln 3.5.1 und 3.5.2, die an n-Silizium durchgeführt worden sind, werden im folgenden mit p-Silizium mit und ohne Temperaturbudget wiederholt. Die Prozeßbedingungen werden hier, wie zuvor geschildert, konstant gehalten. Einziger Parameter in diesem Fall ist die Bor-Dotierung des Siliziums. Gleichzeitig werden zwei weitere Proben geätzt, die Hochtemperaturschritten unterworfen waren (siehe dazu **Tabelle 3.1**). Als Strukturen wurden Membranöffnungen von ca. 1x1 mm² (**Struktur 1** und **Struktur 3**) und von ca. 400 x 800 µm (**Struktur 2**) geätzt.

Tabelle 3.9 zeigt die Meßergebnisse nach dem Ätzen in der KOH-Lösung.

Tabelle 3.9: Abhängigkeit des Ätzverhaltens von präzisionsorientiertem p-Silicium mit einem spezifischen elektrischen Widerstand von 5-10 Ocm von der Metallionen-Art und dem -Gehalt der Ätzlösung. Die Ätzdauer betrug 3h.

Metallion	Gehalt [ppm]	Unterätzung [µm]			Anisotropieverhältnis		
		Struktur1 (HT)	Struktur2 (HT)	Struktur3 (ohne HT)	Struktur1 (HT)	Struktur2 (HT)	Struktur3 (ohne HT)
Reine KOH-Lösung	-	9	6,8	5,5	20,1	27,6	34,2
Na	500	9	7	5,6	20,1	27	33,6
Na	1000	8,3	6,5	5,1	22,7	28,9	36,9
Na	1500	7,8	6	4,8	24,1	31,3	39,2
Na	2000	7,5	5,52	4,4	25,1	34,1	42,7
Na	5000	7,3	5,5	4	25,5	34,1	47
Al	1	9,3	7,5	5,3	20,2	25	35
Al	2	8,7	6,5	4,6	21,6	29	41
Al	5	8	5,9	4	23,5	32	47
Al	10	7,3	5,2	3,5	25,7	36	54
Al	20	6,8	4,7	3,2	27,5	40	58
Zn	1	9	7	5,1	20,9	27	37
Zn	2	8,7	6,3	4,3	21,6	30	44
Zn	5	7,6	5,3	3,8	24,7	34	50
Zn	10	6	20,1	3,4	31,3	39	56
Zn	20	4,9	4,2	2,9	38	45	64
Cr	1	9,7	7,8	5,2	19,4	24	36

Metallion	Gehalt [ppm]	Unterätzung [μm]			Anisotropieverhältnis		
Cr	2	9,2	7	4,8	20,4	27	39
Cr	5	8,4	6,1	4	22,5	31	47
Cr	10	7,4	5,5	3,7	25,5	34	51
Cr	20	6,8	5,1	3,4	27,5	37	55
Fe	1	9,5	7,8	5,4	19,8	24	35
Fe	2	9,2	7,2	4,9	20,4	26	38
Fe	5	8,4	6,1	4,1	22,4	31	46
Fe	10	7,4	5,7	3,7	25,5	33	50
Fe	20	6,7	5,2	3,5	28	36	54
Ni	1	8,5	7,2	5,7	22,1	26	33
Ni	2	9	7,5	6,2	20,9	25	30
Ni	5	9,5	7,8	7,1	19,7	24	26,5
Ni	10	9,9	8,5	7,8	19	22	24
Ni	20	11	9,4	8,9	17	20	21
Cu	1	8,7	7,2	5,5	21,6	26	34
Cu	2	9,3	7,8	6,2	20,2	24	30
Cu	5	9,9	8,2	6,9	19	23	27
Cu	10	10,2	8,9	7,5	18,4	21	25
Cu	20	11,7	9,9	9,4	16	19	20

Das aus den Meßwerten resultierende Anisotropieverhältnis der drei unterschiedlichen Strukturen läßt sich folgendermaßen graphisch darstellen (**Abb. 3.24 – Abb. 3.26**):

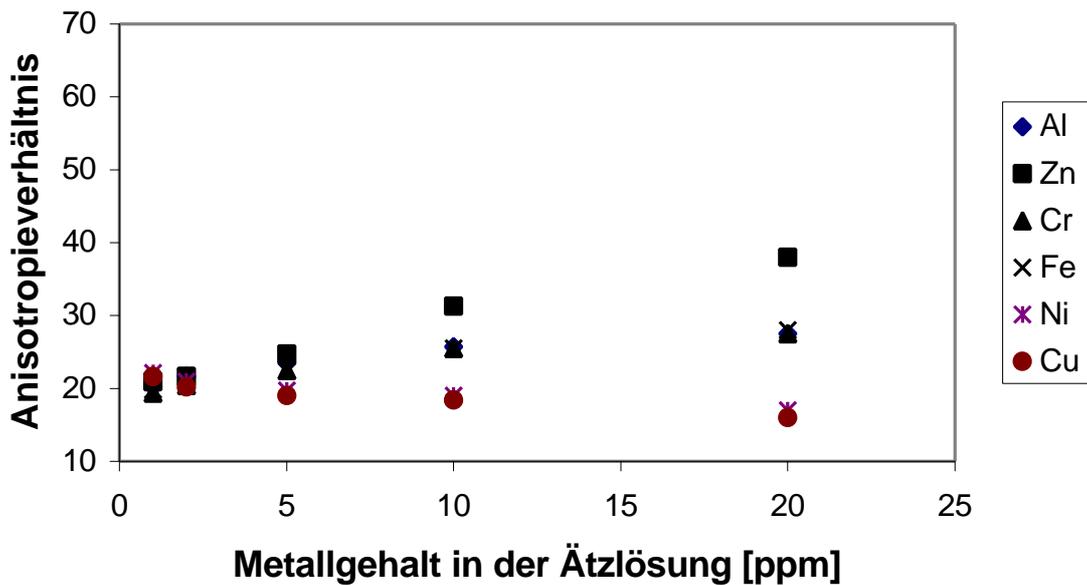


Abb. 3.24: Abhängigkeit des Anisotropieverhältnisses vom Metallgehalt in der Ätzlösung gemessen an **Struktur 1** (präzisionsorientiertes p-Silicium mit T-Budget, siehe **Tabelle 3.1**). Geätzt wurde bei 80°C für drei Stunden in 30%iger Na-armer RdH-KOH. Der spezifische elektrische Widerstand der Siliciumwafer betrug 5-10 Ocm.

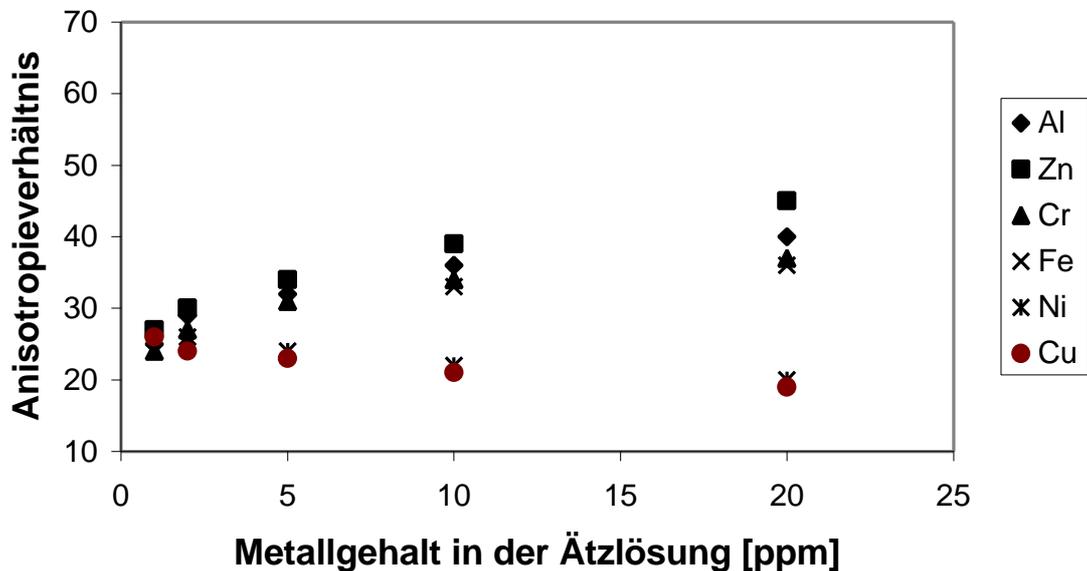


Abb. 3.25: Abhängigkeit des Anisotropieverhältnisses vom Metallgehalt in der Ätzlösung gemessen an **Struktur 2** (präzisionsorientiertes p-Silicium mit geringerem T-Budget als **Struktur 1**; siehe **Tabelle 3.1**). Geätzt wurde bei 80°C für drei Stunden in 30%iger Na-armer RdH-KOH. Der spezifische elektrische Widerstand der Siliciumwafer betrug 5-10 Ocm.

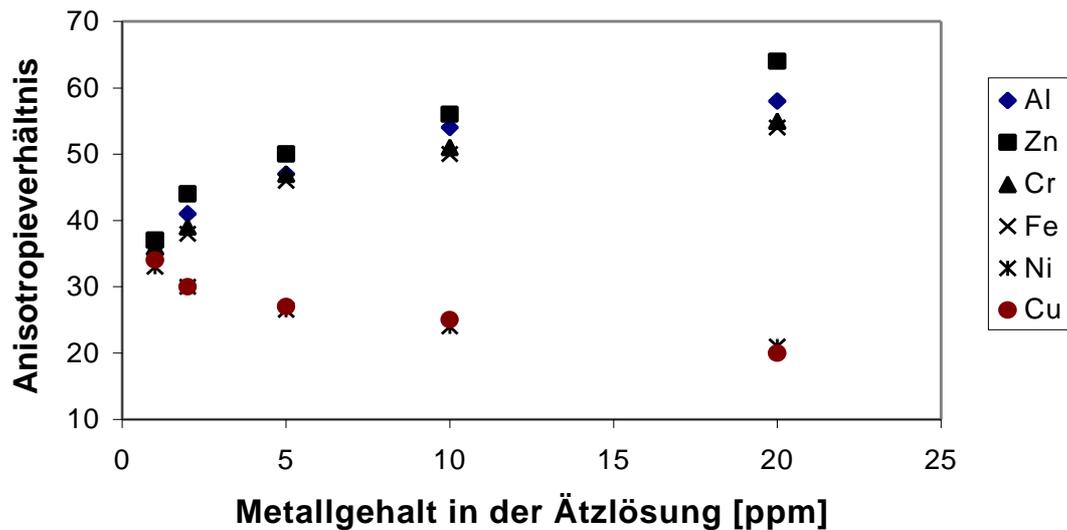


Abb. 3.26: Abhängigkeit des Anisotropieverhältnisses vom Metallgehalt in der Ätzlösung gemessen an **Struktur 3** (präzisionsorientiertes p-Silicium ohne T-Budget; siehe **Tabelle 3.1**). Geätzt wurde bei 80°C für drei Stunden in 30%iger Na-armer RdH-KOH. Der spezifische elektrische Widerstand der Siliciumwafer betrug 5-10 Ocm.

Abb. 3.24 – Abb. 3.26 machen deutlich, daß es große Unterschiede im Ätzverhalten zwischen Struktur 1, Struktur 2 und Struktur 3 gibt, obwohl alle drei Proben in derselben KOH-Lösung gleichzeitig geätzt worden sind. Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse muß in diesem Zusammenhang betont werden, daß es große Unterschiede in der Waferbehandlung gab. So wurden die Wafer mit der Struktur 2 geringeren Hochtemperaturschritten unterworfen als die der Struktur 1 (siehe **Tabelle 3.1**). Die Untersuchung des Einflusses der Temperaturbehandlung auf das Ätzverhalten ist daher das Ziel des **Kap. 3.6**.

Der Vergleich mit einer Metallion-Kontamination (z. B. Natrium) macht den Einfluß der Hochtemperaturbehandlung unter den drei verschiedenen Strukturen deutlich (**Abb. 3.27**):

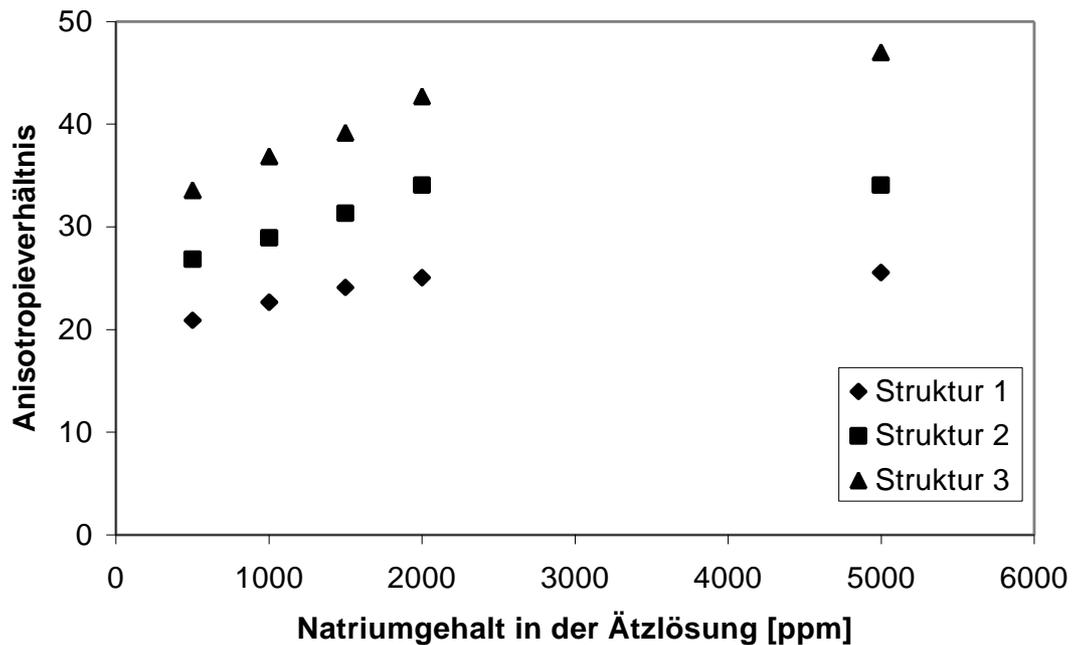


Abb. 3.27: Abhängigkeit des Anisotropieverhältnisses vom Natriumgehalt in der Ätzlösung, gemessen an **Struktur 1**, **Struktur 2** und **Struktur 3** (präzisionsorientiertes p-Silicium ohne T-Budget; siehe **Tabelle 3.1**). Geätzt wurde bei 80°C für drei Stunden in 30%iger Na-arter RdH-KOH. Der spezifische elektrische Widerstand der Siliciumwafer betrug 5-10 Ocm.

Ein signifikantes Ergebnis aus **Abb 3.27** ist, daß Siliciumproben ohne Temperaturbudget das höchste Anisotropieverhältnis aufweisen, wobei solche mit einem hohen Temperaturbudget ein deutlich niedrigeres Anisotropieverhältnis haben.

Anhand vorliegender Ergebnisse bezüglich p-Silicium läßt sich zusammengefaßt feststellen, daß sich das Ätzverhalten beim Ätzen in metallkontaminierter KOH-Lösung nicht signifikant von dem Verhalten von n-Silicium unterscheidet. Die zuletzt durchgeführten Untersuchungen zeigen jedoch einen relativ großen Unterschied zwischen den Ätzergebnissen von n- und p-Silicium, wie die Vergleichsabbildung **Abb. 3.28** verdeutlicht.

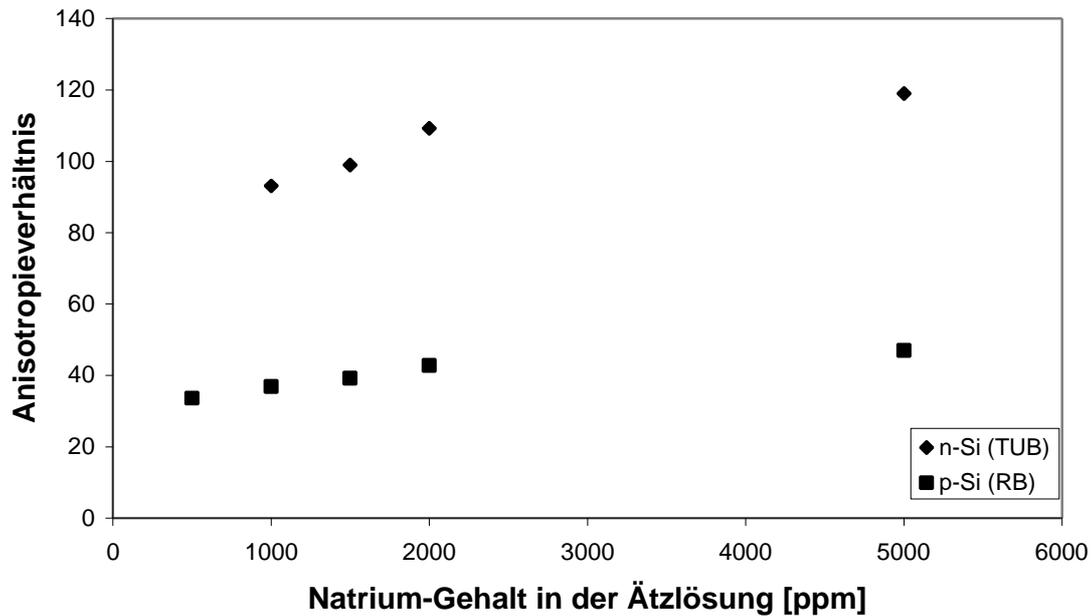


Abb. 3.28: Abhängigkeit des Anisotropieverhältnisses vom Natriumgehalt in der Ätzlösung bei präzisionsorientiertem n- und p-Silicium ohne Hochtemperaturbehandlung (Meßwerte mit n-Silicium aus **Kap. 3.5**). Geätzt wurde bei 80°C für drei Stunden in 30%iger, Na-armer RdH-KOH. Der spezifische elektrische Widerstand der Siliciumwafer betrug 5-10 Ocm.

Abb. 3.28 zeigt, daß das Ergebnis hinsichtlich des Zusammenhangs zwischen der Natriumion-Kontamination in der Ätzlösung und der Anisotropieverhältnis-Veränderung aus **Kap. 3.5** wiederholbar ist: Eine Natriumion-Kontamination der Ätzlösung führt generell zu einer Zunahme des Anisotropieverhältnisses, und es wird ein ähnlicher Kurvenverlauf für sowohl n- als auch für p-Silicium erhalten. Das auffälligste Ergebnis in **Abb. 3.28** ist jedoch die Verschiebung der Kurvenverläufe entlang der y-Achse um ein Anisotropieverhältnis-Wert von ca. 45 nach oben beim Ätzen von n-Silicium. Der beobachtete Unterschied läßt sich vermutlich auf folgende Ursachen zurückführen:

- ➔ Letztere Untersuchungen wurden an einer komplett anderen Anlage durchgeführt (anderer Thermostat, PT-100, Ätzgefäß, etc.).
- ➔ Die Chemikalien stammten zwar von dem gleichen Hersteller (Riedel-de Haen, Natrium-arme KOH) mit der gleichen Reinheit, gehörten jedoch einer anderen Charge an (Der spezifische elektrische Widerstand der Siliciumwafer: 1-10 Ωcm).
- ➔ Weiterhin handelt es sich beim p-dotierten Silicium im Gegensatz zu n-dotiertem um 6' Wafer, die wiederum von einem anderen Lieferanten bezogen wurden.

- Abschließend ist zu vermerken, daß die geätzten Strukturen an zwei verschiedenen Mikroskopen vermessen worden sind, die über unterschiedliche Wartung und Kalibrierung verfügen.

Alle diese Parameter können letztendlich zu einer Verschiebung der Unterätzung/Anisotropieverhältnis-Verläufe führen. Um diese Annahme experimentell verifizieren zu können, sind zwei Substrate n- und p- Silicium gleichzeitig in derselben Apparatur geätzt worden (**Abb. 3.29**)

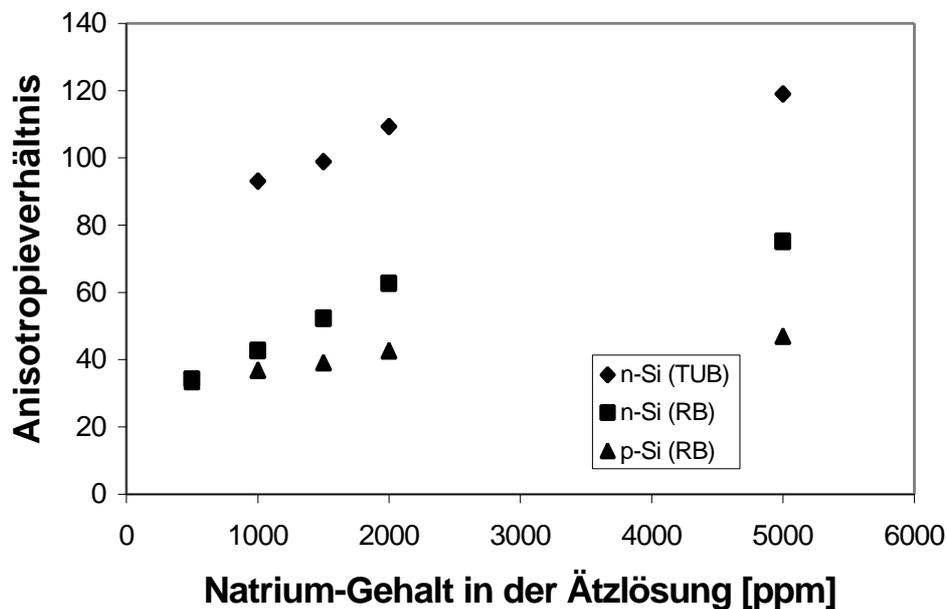


Abb. 3.29: Vergleich zwischen p- und n-Silicium ohne Temperaturbudget, gemessen an **Struktur 3**. Geätzt wurde bei 80°C für drei Stunden in 30%iger RdH-KOH. Der spezifische elektrische Widerstand der Siliciumwafer für beide Dotierungsarten betrug 5-10 Ocm.

Analog zu den Ätzergebnissen mit n-Silicium konnte neben der Anisotropieverhältnis-Verschiebung weiterhin auch eine auffallende Veränderung der Oberflächentopographie beim p-Silicium beobachtet werden. Im Laufe der Untersuchungen wurde festgestellt, daß metallische Zusätze zur Ätzlösung einen sehr großen Einfluß auf die Oberflächentopographie haben. Die geätzte Membran bekommt ein anderes Aussehen durch zusätzliche Veränderungen an den ätzbegrenzenden Ebenen. Folgende Mikroskopaufnahmen zeigen einige Membranen, die mit verschiedenen Metallionen unterschiedlicher Konzentration geätzt wurden (**Abb. 3.30** und **Abb. 3.31**):

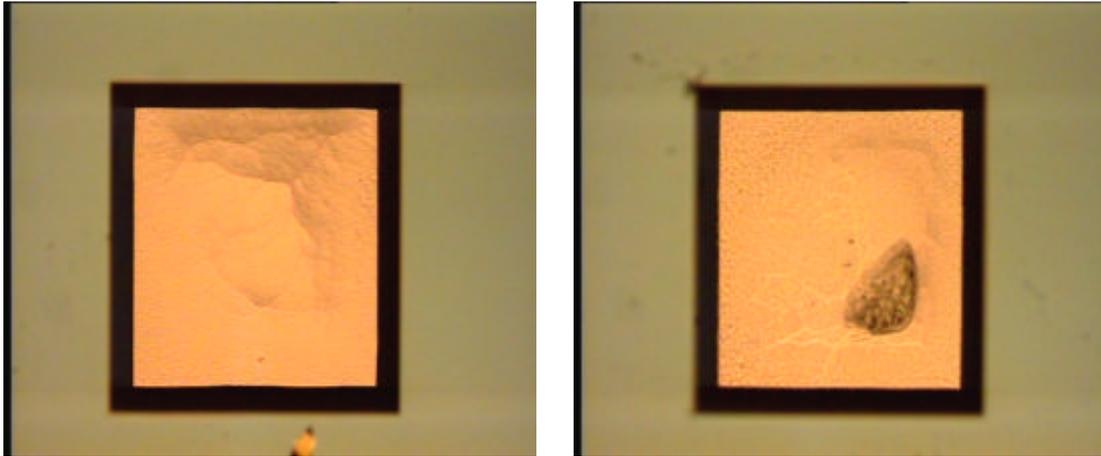


Abb. 3.30: Oberflächentopographie von geätzten {100}-Oberflächen gemessen an **Struktur 1**. Links bei geringer (1 ppm), rechts bei hoher Kupferionkonzentration in der Ätzlösung (20 ppm). Geätzt wurde präzisionsorientiertes p-Silicium bei 80°C für drei Stunden in 30%iger, Na-armer RdH-KOH. Der spezifische elektrische Widerstand der Siliciumwafer betrug 5-10 Ocm.

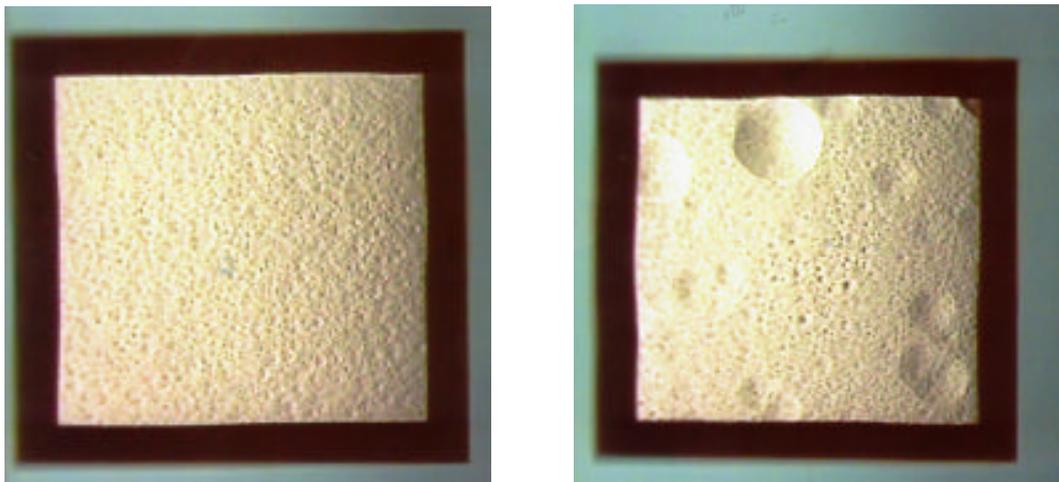


Abb. 3.31: Oberflächentopographie von geätzten {100}-Oberflächen gemessen an **Struktur 1**. Links bei geringer (1 ppm), rechts bei hoher Aluminiumionkonzentration in der Ätzlösung (20 ppm). Geätzt wurde präzisionsorientiertes p-Silicium bei 80°C für drei Stunden in 30%iger, Na-armer RdH-KOH. Der spezifische elektrische Widerstand der Siliciumwafer betrug 5-10 Ocm.

Die starke Zunahme der Oberflächenrauigkeit läßt sich mit Hilfe des Oberflächenprofilometers verdeutlichen. Mit Zusatz von nur 20 ppm Kupfer zur Ätzlösung verwandelt sich das Aussehen der Oberfläche derart, daß eine glatte Oberfläche zusehends in eine zerklüftete, mit großen kraterähnlichen Strukturen übergeht (**Abb. 3.32**):

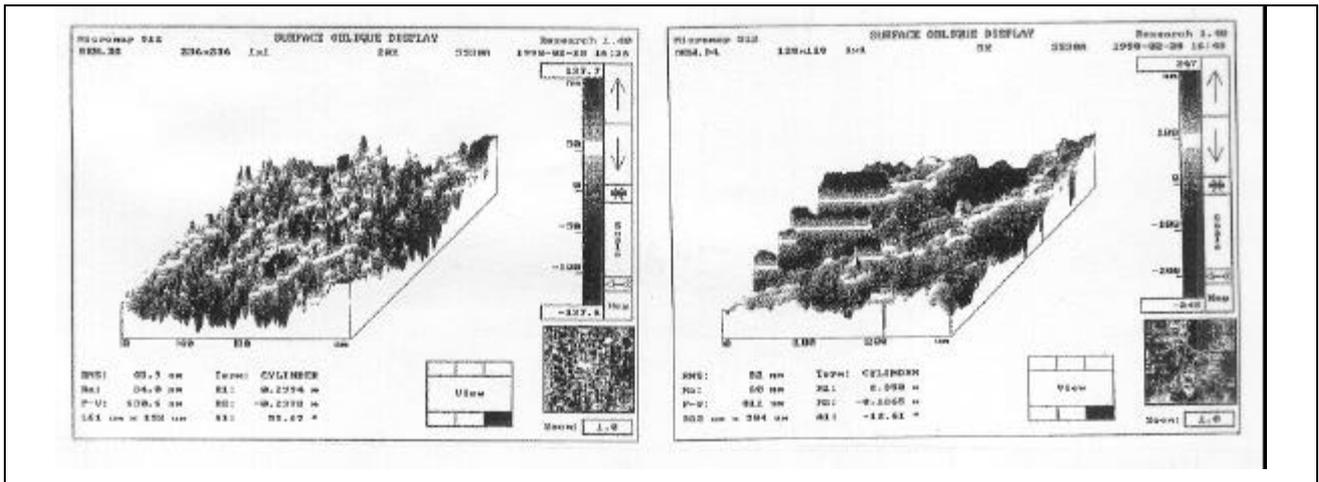


Abb. 3.32: Micromap-Aufzeichnungen gemessen an **Struktur 1**: Linkes Bild bei geringer Kupferkonzentration (1 ppm), rechts bei hoher Kupferkonzentration (20 ppm) in der Ätzlösung. Geätzt wurde präzisionsorientiertes p-Silicium bei 80°C für drei Stunden in 30%iger, Na-armer RdH-KOH. Der spezifische elektrische Widerstand der Siliciumwafer betrug 5-10 Ocm.

Die Rauheitswerte Ra nehmen wie bei n-Silicium auch bei p-Silicium stark zu.

Abb. 3.33 zeigt die Oberflächenrauigkeit bei geätzten Strukturen mit Temperaturbudget (\equiv Struktur 1). Bei den Proben mit geringerem bzw. ohne Temperaturbudget sehen die Verläufe der Rauigkeiten ähnlich aus.

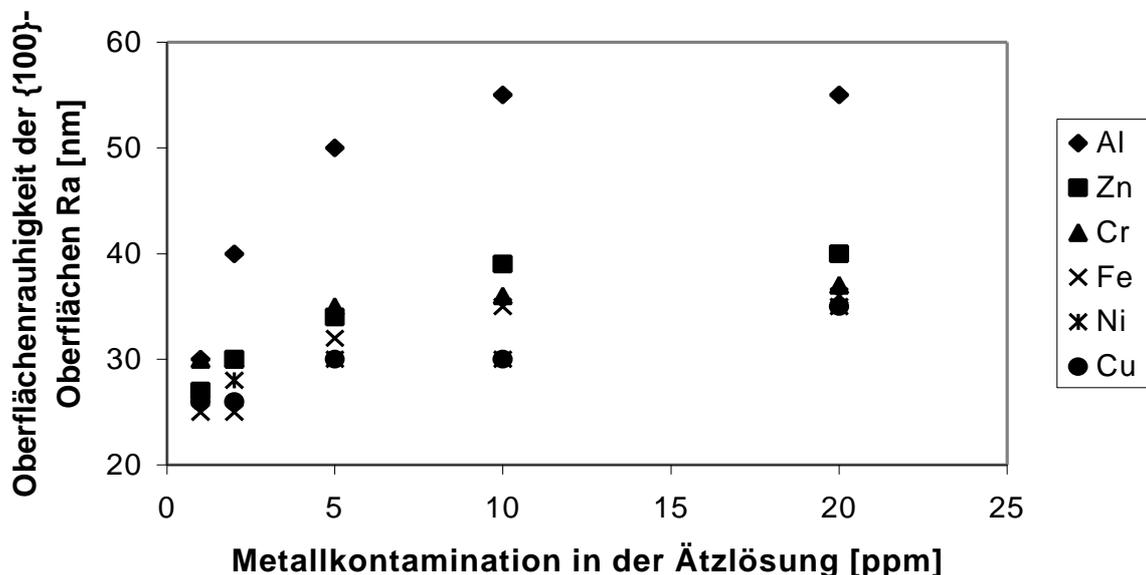


Abb. 3.33: Rauigkeit von geätzten {100}-Oberflächen gemessen an **Struktur 1** in mit verschiedenen Metallionen kontaminierter Ätzlösung. Geätzt wurde präzisionsorientiertes p-Silicium bei 80°C für drei Stunden in 30%iger, Na-armer RdH-KOH. Der spezifische elektrische Widerstand der Siliciumwafer betrug 5-10 Ocm.

3.5.4 Zusammenfassung

Zusammenfassend haben die experimentellen Untersuchungen mit einer Metallionen-Kontamination der KOH-Ätzlösung zu folgenden Ergebnissen geführt:

- Eine metallische Kontamination der KOH-Lösung wirkt sich hauptsächlich auf die Ätzrate in $\langle 111 \rangle$ -Richtung aus, die Ätzrate in $\langle 100 \rangle$ -Richtung wird nur geringfügig beeinflusst
- Metalle wie Natrium, Aluminium, Zink verringern die laterale Unterätzung der Ätzmaske, erhöhen damit das Anisotropieverhältnis. In Gegenwart von Kupfer und Nickel nimmt die Unterätzung jedoch zu.
- Wie beobachtet wurde, gibt es eine signifikante Korrelation zwischen der Anisotropieverhältnis-Abnahme und dem Stellenwert der Metalle in der Spannungsreihe. Zink (das unedelste unter den in den Ätzversuchen verwendeten Metallen) reduziert die Unterätzung, Kupfer beschleunigt diese.
- Die Oberflächenrauigkeiten der Kristallebenen $\{100\}$ und $\{111\}$ nehmen bei einer metallischen Kontamination von ca. 10 auf ca. 80 nm zu.
- Der Winkel konvexer Ecken nimmt beim Ätzen in verunreinigter Ätzlösung vom üblichen Wert von ca. 150° auf bis zu ca. 143° ab.

3.6 Auswirkung von Kontaminationen im Siliciumkristall auf das Ätzverhalten

Das Ziel des vorliegenden Kapitels ist es, die Einflüsse der Kristalldefekte, wie in **Abb. 2.7** dargestellt, auf das anisotrope Ätzverhalten von Silicium in KOH-Ätzlösung zu untersuchen. Die Defekte werden, wie eingangs in **Kap.2** erwähnt, z. T. durch den in die Kristallzwischengitterplätzen eingebauten Sauerstoff induziert. Der Sauerstoff präzipitiert bei hohen Temperaturen, die wie bei bipolaren Prozessen üblich, über 1000°C liegen können. So können sich bei Ätzversuchen auch bei konstanten Prozeßbedingungen, nicht hinreichend geklärte Schwankungen des Anisotropieverhältnisses ergeben.

3.6.1 Einfluß von Sauerstoffpräzipitaten im Silicium auf das Ätzverhalten

Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenfassung über die verwendeten Chargen, deren Ergebnisse einen Beitrag zum Verständnis der Zusammenhänge zwischen Kristalldefekten und dem Ätzverhalten von Silicium in KOH liefern sollen (**Tabelle 3.10**):

Tabelle 3.10: Aufstellung der verwendeten Versuchschargen.

Chargen-Nr.	Versuchszweck	Bemerkung
# 1	Referenzcharge	24 Wafer, p-dotiert (1-10 Ωcm), bipolar-prozessiert.
# 2	Bestimmung der Abhängigkeit des Ätzverhaltens von Siliciumwafern bei Bezug von verschiedenen Waferherstellern	Charge mit Materialien von drei verschiedenen Herstellern (gekennzeichnet als Material 1 , Material 2 , Material 3)
# 3	Bestimmung der Abhängigkeit der Ätzrate vom interstitiellen Sauerstoffgehalt	Sauerstoffgehalt mit = 14 ppm, 14...15 ppm und = 15 ppm
# 4	Bestimmung der Abhängigkeit der Ätzrate vom interstitiellen Sauerstoffgehalt	Mit folgendem Sauerstoffgehalt: $O_i = \#1 - \#6$: 14,94-15,22 ppm $O_i = \#7 - \#18$: 11,2-11,66 ppm $O_i = \#19 - \#24$: 14,06-14,26 ppm
# 5	Untersuchung der radialen Defektverteilung auf dem Wafer	Wafer mit nicht konstanter Ziehgeschwindigkeit
# 6	Untersuchung des Einflusses jedes Hochtemperaturschritts auf das Ätzverhalten	Drei Substratgruppen; wie in Tabelle 3.1 vorgestellt Hochtemperaturschritten unterworfen (indiziert als Substrat 1 , Substrat 2 , Substrat 3)

Untersuchungen der Charge # 1

Ätzversuche der Charge #1 lieferten den Anisotropieverhältnis- und Unterätzungsverlauf, der in **Abb. 3.34** vorgestellt wird.

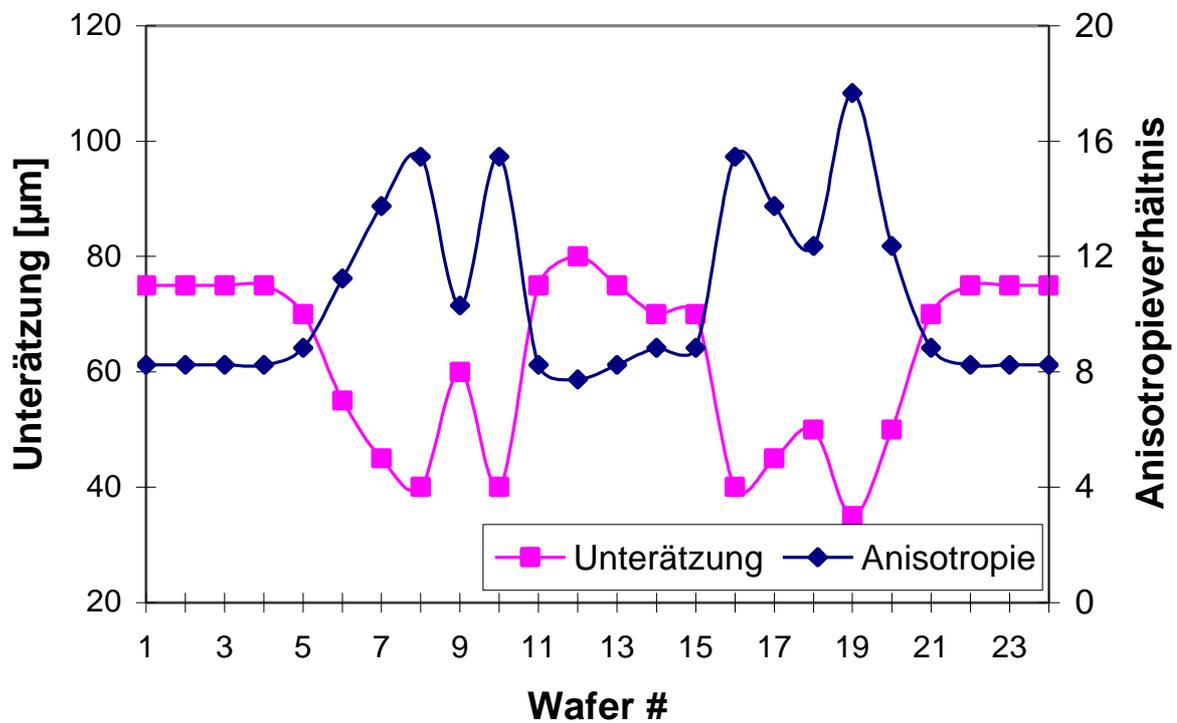


Abb. 3.34: Verlauf der Unterätzung und des Anisotropieverhältnisses bei Referenz-Charge #1 (siehe **Tabelle 3.10**), gemessen an **Struktur 1** (siehe **Tabelle 3.1**). Geätzt wurde präzisionsorientiertes p-Silicium bei 80°C für fünf Stunden in 30%iger Merck-KOH (Handelsname: Selectipur). Der spezifische elektrische Widerstand der Siliciumwafer betrug 5-10 Ocm.

Nach der Bestimmung des Ätzverhaltens wurden die Proben in der Secco-Lösung dekoriert, um die Kristalloberfläche genau zu untersuchen. Dabei wurde folgende Kristalldefektverteilung (Stapelfehler und Punktdefekte) über der gesamten Charge ermittelt (**Abb. 3.35**):

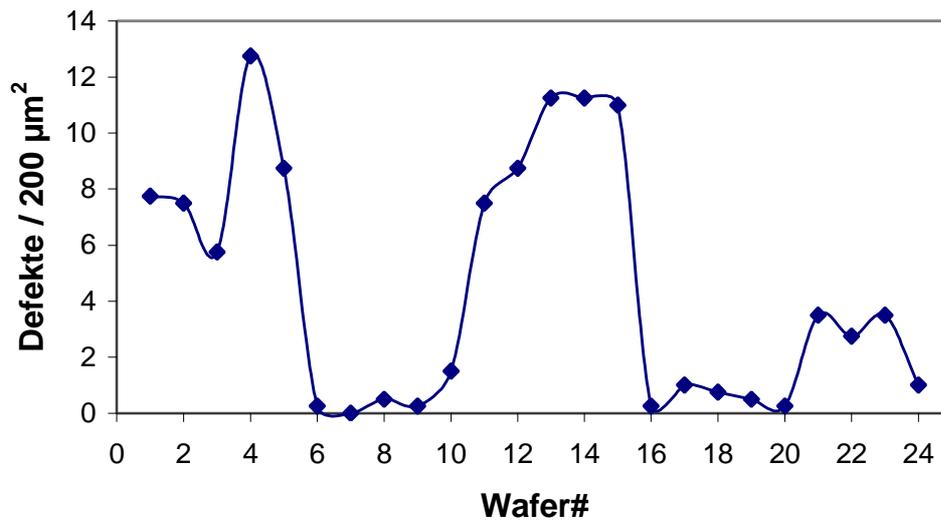


Abb. 3.35: Verlauf der Kristalldefekte (Stapelfehler und Punktdefekte) bei Referenz-Charge #1, gemessen an **Struktur 1** (siehe **Tabelle 3.1**). Die Defekte wurden mit Hilfe von Secco-Ätze sichtbar gemacht. Geätzt wurde präzisionsorientiertes p-Silicium bei 80°C für fünf Stunden in 30%iger Merck-KOH (Handelsname: Selectipur). Der spezifische elektrische Widerstand der Siliciumwafer betrug 5-10 Ocm.

Wie aus **Abb. 3.34** und **Abb. 3.35** ersichtlich, gibt es Übereinstimmungen der geätzten Wafer hinsichtlich großer Unterätzungen bzw. kleiner Anisotropieverhältnisse, die zu einer großen Defektdichte führen. Der Vergleich von Anisotropieverhältnis-Verlauf (**Abb. 3.34**) und dazugehörigem Defekterverlauf (**Abb. 3.35**) deutet auf einen Zusammenhang zwischen Defektdichte und der Ätzrate hin.

Ähnliches Verhalten wurde an einer weiteren Charge (Charge #2) beobachtet:

Untersuchungen der Charge # 2

Die Ätzergebnisse der Charge #2 lieferten den Anisotropieverhältnis-Verlauf, der in **Abb. 3.36** vorgestellt wird.

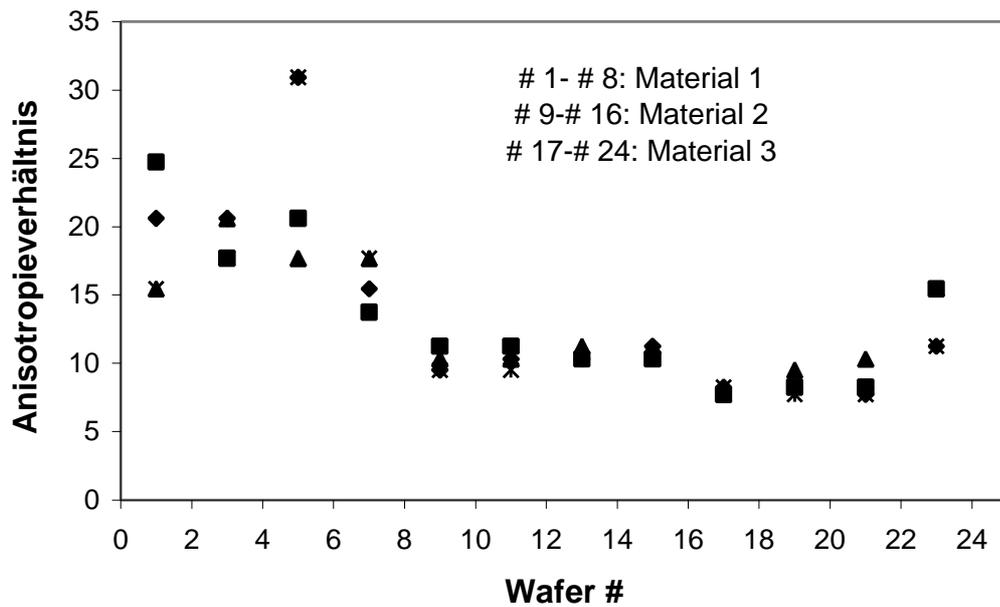


Abb. 3.36: Abhängigkeit des Anisotropieverhältnisses vom Wafermaterial, gemessen an **Struktur 1** (siehe **Tabelle 3.1**) an vier verschiedenen Waferproben (dargestellt durch unterschiedliche Symbole in der Graphik). Geätzt wurde präzisionsorientiertes p-Silicium bei 80°C für fünf Stunden in 30%iger Merck-KOH (Handelsname: Selectipur). Der spezifische elektrische Widerstand der Siliciumwafer betrug 5-10 Ocm.

In nachfolgenden Experimenten soll ermittelt werden, wie sich die drei Materialtypen voneinander unterscheiden. Dazu werden Schrägschliffe durch den Kristall angefertigt, um einen Überblick über die Kristalldefektdichte in der Bulkphase des Materials zu gewinnen. Die folgenden Mikroskopbilder wurden an Siliciumproben aufgenommen, die an den Kanten um 5° bzw. 11° schräg in den Kristall geschliffen worden sind (**Abb. 3.37**, **Abb. 3.38** und **Abb. 3.39**).

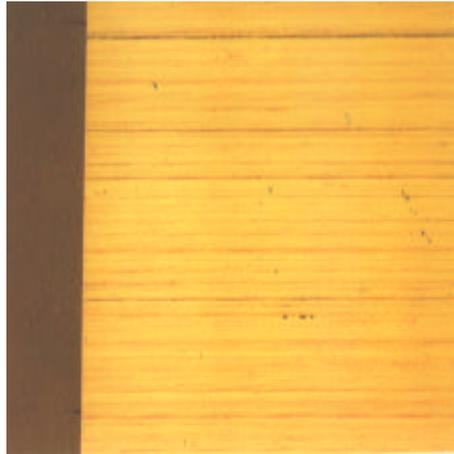


Abb. 3.37: Schrägschliff durch Material 1, keine Stapeldefekte, keine Präzipitate (Anisotropieverhältnis ca. 20), gemessen an **Struktur 1** (siehe **Tabelle 3.1**). Geätzt wurde präzisionsorientiertes p-Silicium bei 80°C für fünf Stunden in 30%iger Merck-KOH (Handelsname: Selectipur). Der spezifische elektrische Widerstand der Siliciumwafer betrug 5-10 Ocm.

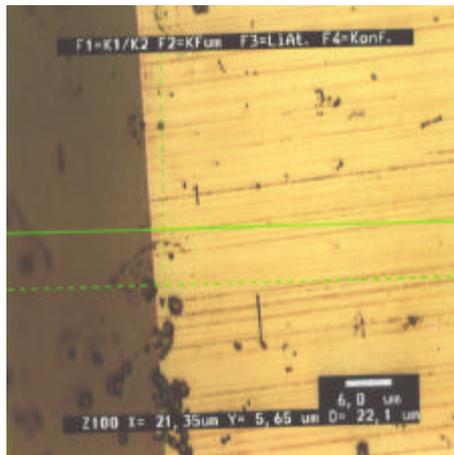


Abb. 3.38: Schrägschliff durch Material 2; vereinzelt Stapel- und Punktdefekte; kaum Präzipitate (Anisotropieverhältnis ca. 12), gemessen an **Struktur 1** (siehe **Tabelle 3.1**). Geätzt wurde präzisionsorientiertes p-Silicium bei 80°C für fünf Stunden in 30%iger Merck-KOH (Handelsname: Selectipur). Der spezifische elektrische Widerstand der Siliciumwafer betrug 5-10 Ocm.

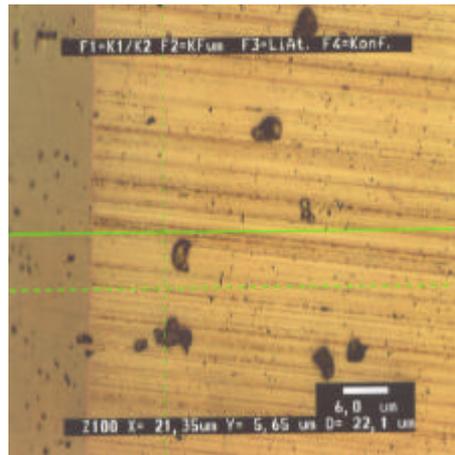


Abb. 3.39: Schrägschliff durch dekoriertes Material #3; viele Punktdefekte und Präzipitate (Anisotropieverhältnis ca. 8), gemessen an **Struktur 1** (siehe **Tabelle 3.1**). Geätzt wurde präzisionsorientiertes p-Silicium bei 80°C für fünf Stunden in 30%iger Merck-KOH (Handelsname: Selectipur). Der spezifische elektrische Widerstand der Siliciumwafer betrug 5-10 Ocm.

Anhand dieser Kristallaufnahmen läßt sich ein Zusammenhang zwischen der Defektdichte und der Ätzrate, wie schon bei Charge #1 beobachtet, verifizieren. Die Defekte sind laut Wacker Atlas so zu interpretieren, daß längliche Striche Stapelfehler darstellen, Punkte und deren größere Ansammlung als Sauerstoffpräzipitate [58]. Aus der Literatur ist bekannt, daß Sauerstoffpräzipitate aus dem interstitiellen Sauerstoff im Kristall nach einer Hochtemperaturbehandlung entstehen. Die Präzipitate führen zu Streißeffekten im Kristall und dadurch zur Entstehung von Stapelfehlern, die auch als OSF bezeichnet werden (OSF = Oxide-Induced Stacking Faults) [58].

Weiterhin ist an Charge #2 die Oberflächentopographie der geätzten {111}-Oberflächen untersucht worden. Auffallend an jeweiligen freigeätzten Flächen sind einzelne Kraterstrukturen bei geringerer Defektdichte und viele überlagerte kleinere Krater bei einer höheren Defektdichte (**Abb. 3.40**). Dabei sieht die freigelegte Oberfläche auf den {111}-Ebenen so aus, als ob an Defektstellen isotrop geätzt wird, da das Ätzmaterial in alle Richtungen gleichmäßig in Wellen abgetragen wird, wie in isotrop ätzenden Lösungen. Die Überlagerung vieler Wellen, verursacht durch Kristallfehler, führt zu einer verstärkten Wellenbildung der Kavernen, wie sie in **Abb. 3.40** und **Abb. 3.41** gezeigt werden.

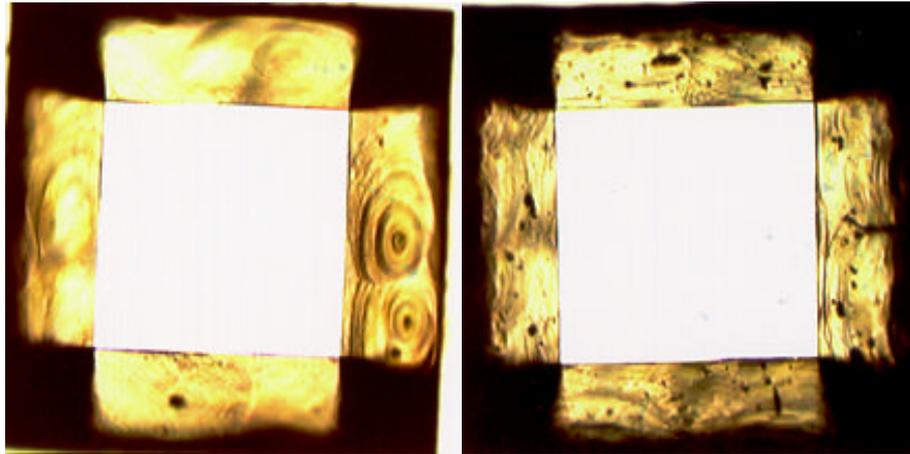


Abb. 3.40: Oberflächentopographie von geätzten $\{111\}$ -Oberflächen, gemessen an **Struktur 1** (siehe **Tabelle 3.1**). Links bei geringer Defektdichte (O_i -Wert: 13 ppm), rechts bei hoher Defektdichte (O_i -Wert: 15 ppm). Geätzt wurde präzisionsorientiertes p-Silicium bei 80°C für fünf Stunden in 30%iger Merck-KOH (Handelsname: Selectipur). Der spezifische elektrische Widerstand der Siliciumwafer betrug 5-10 Ωcm .

Weiterhin auffallend dabei ist auch, daß die jeweilige Ebene nicht den typischen Winkel von $54,74^\circ$ zwischen der $\{111\}$ - und der $\{100\}$ -Ebene hat, sondern einen um bis zu $1,5^\circ$ kleineren. Diese Beobachtung führt zu der Vermutung, daß es sich hierbei nicht um reine $\{111\}$ -Ebenen handelt, sondern um kristallographisch undefinierbare Oberflächen. Wahrscheinlich sind diese neuen freigelegten Flanken eine Folge der Kristalldefekte wie Stapelfehler und der Sauerstoffpräzipitate, die direkt unter der Passivierungsschicht angereichert worden sind und sich schneller abtragen lassen als im defektfreieren Bulkmaterial (**Abb. 3.41**, Skizze: **Abb. 3.42**).

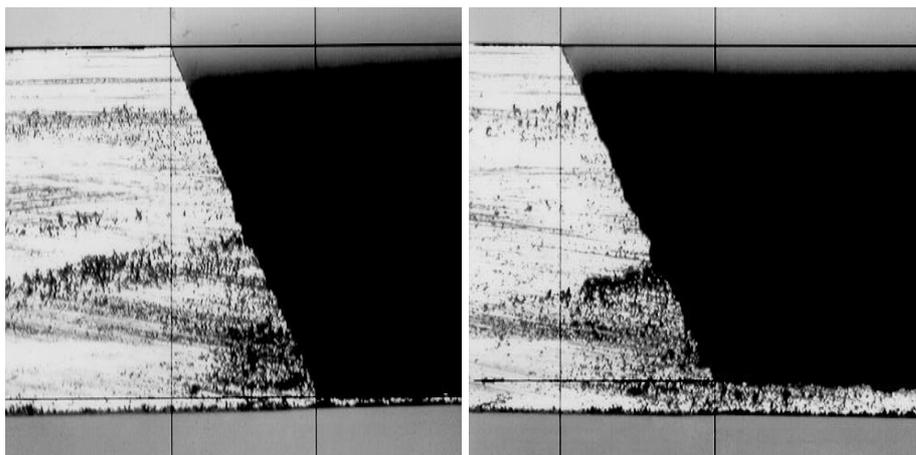


Abb. 3.41: Oberflächentopographie der $\{111\}$ -Oberfläche, gemessen an **Struktur 1** (siehe **Tabelle 3.1**). Links bei geringer Defektdichte ($\leq 1/100 \mu\text{m}^2$), rechts bei höherer Defektdichte ($\leq 6/100 \mu\text{m}^2$). Geätzt wurde p-Silicium bei 80°C

für fünf Stunden in 30%iger Merck-KOH. Der spezifische elektrische Widerstand der Siliciumwafer betrug 5-10 Ocm.

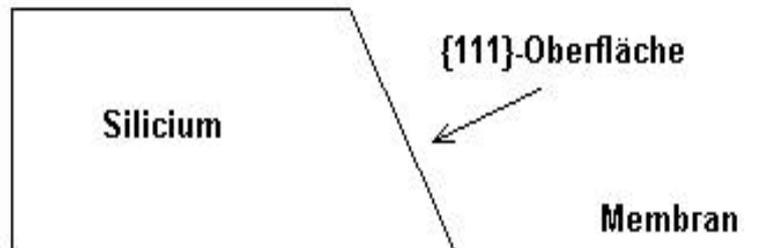


Abb. 3.42: Skizze zur Erläuterung des Blickwinkels von **Abb. 3.41**. Die verstärkte Bildung der Wellenstrukturen bei unterschiedlicher Defektdichte auf den {111}-Oberflächen ist bei **Abb. 3.41** deutlich zu sehen.

Einen weiteren Einfluß hat die hohe Defektdichte sichtbar auch auf den Winkel zwischen den Kristallebenen {111} und {100}: An den Meßpunkten, an denen hohe Defektdichten gemessen worden sind, wurde die höchste Abweichung von dem Idealwinkel ($54,74^\circ$) ermittelt (**Abb. 3.43**). Umgekehrt gilt, daß Proben mit geringerer Defektdichte sich dem Idealwinkel annähern.

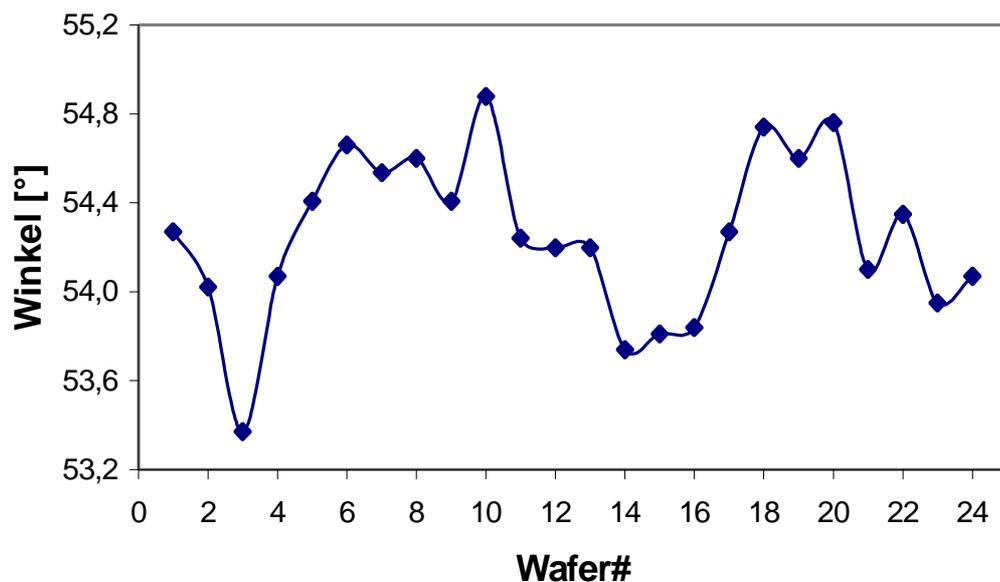


Abb. 3.43: Variation des Winkels zwischen der {111}- und der {100}-Ebene innerhalb Charge #1 (siehe **Tabelle 3.10**). Geätzt wurde präzisionsorientiertes p-Silicium bei 80°C für fünf Stunden in 30%iger Merck-KOH (Handelsname:

Selectipur). Der spezifische elektrische Widerstand der Siliciumwafer betrug 5-10 Ocm.

Gleichzeitig verändert sich die Topographie der geätzten {100}-Ebenen mit steigender OSF-Dichte im Silicium: Bei geringer OSF-Dichte wurde eine relativ glatte, mit hoher OSF-Dichte eine raue Oberflächenbeschaffenheit ermittelt (**Abb. 3.44**).

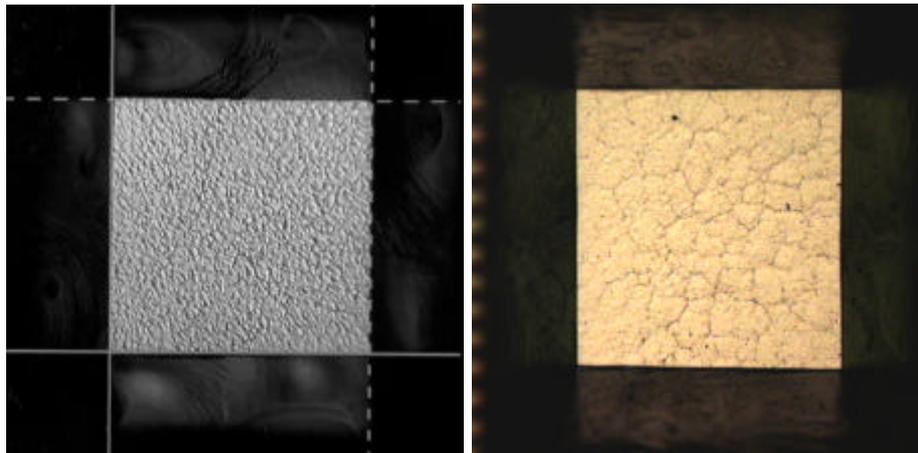


Abb. 3.44: Oberflächentopographie von geätzten {100}-Oberflächen. Linkes Bild mit relativ geringer (typischer O_i -Wert: 13 ppm), rechts mit relativ hoher OSF-Dichte (typischer O_i -Wert: 15 ppm). Geätzt wurde p-Silicium bei 80°C für fünf Stunden in 30%iger Merck-KOH. Der spezifische elektrische Widerstand der Siliciumwafer betrug 5-10 Ocm.

Die eindeutige Korrelation zwischen den Kristalldefekten und dem Anisotropieverhältnis verdeutlicht, daß eine systematische Untersuchung notwendig ist. Dabei fällt weiterhin auf, daß eine Ursache für die Kristalldefekte die Präsenz des interstitiellen Sauerstoffes im Silicium sein muß. Die folgenden Untersuchungen sollen daher einen Beitrag zum Verständnis der Abhängigkeit des Ätzverhaltens von der Defektdichte und dem Sauerstoffgehalt im Silicium leisten.

Zur Untersuchung verschiedener Effekte auf das Ätzverhalten von Silicium in KOH-Lösungen werden die in **Tabelle 3.10** prozessierten Chargen verwendet.

Untersuchung der Charge #3

Die Verunreinigungen im CZ-Silicium beeinflussen das Ätzverhalten in KOH-Ätzlösungen. Insbesondere der Sauerstoffgehalt des Materials in Verbindung mit Hochtemperaturschritten hat einen merklichen Einfluß auf die Ätzrate in $\langle 111 \rangle$ -Richtung. Es wurden Substrate mit genau definiertem Sauerstoffanteil geätzt und deren Unterätzrate

mit dem Sauerstoffgehalt verglichen. **Abb. 3.45** gibt die Ätzergebnisse in graphischer Form wieder:

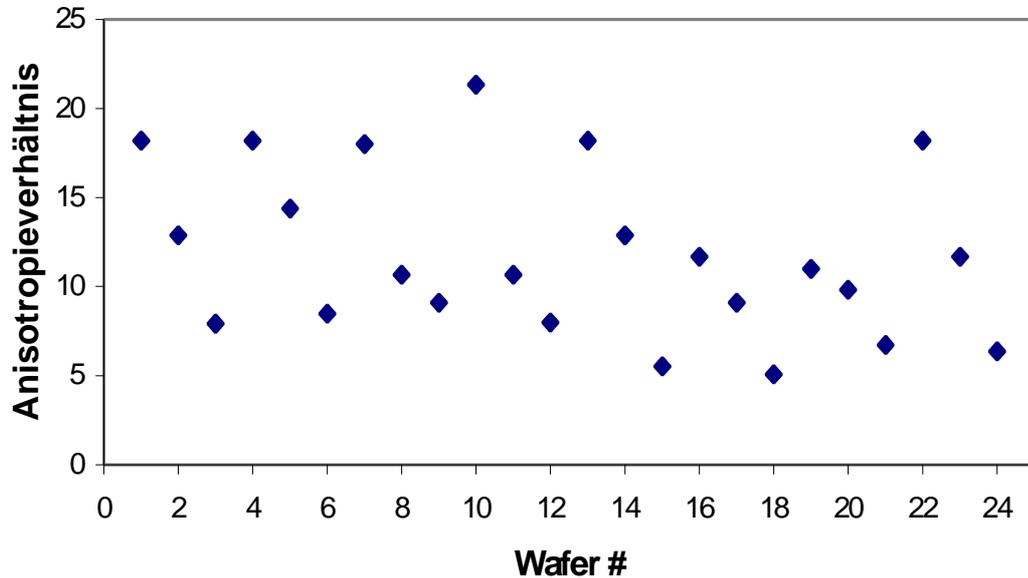


Abb. 3.45 Abhängigkeit des Anisotropieverhältnisses vom Sauerstoffgehalt der Wafer (Sauerstoffgehalt laut **Tabelle 3.11** aus Charge #3). Geätzt wurde präzisionsorientiertes p-Silicium bei 80°C für fünf Stunden in 30%iger Merck-KOH (Handelsname: Selectipur). Der spezifische elektrische Widerstand der Siliciumwafer betrug 5-10 Ocm.

Hierbei handelt es sich um Charge #3 mit folgenden Sauerstoffanteilen in den einzelnen Wafern (**Tabelle 3.11**).

Tabelle 3.11: O_i-Gehalt der Charge #3.

Wafer# mit O _i ≤14ppm	Wafer# mit O _i =14...15ppm	Wafer# mit O _i ≥15ppm
1	2	3
4	5	6
7	8	9
10	11	12
13	14	15
16	17	18
19	20	21
22	23	24

Mit den in **Tabelle 3.11** dokumentierten Sauerstoffanteilen wird der Grund für die unterschiedlichen Werte der Anisotropieverhältnisse in **Abb. 3.45** ersichtlich. Bei einem interstitiellen Sauerstoffgehalt von weniger als 14 ppm beträgt das Anisotropieverhältnis ca. 20, zwischen 14 und 15 ppm, ca. 15 und bei einer höheren Sauerstoffkonzentration ist das Anisotropieverhältnis am geringsten bei Werten von weniger als 10.

Untersuchung der Charge #4

Parallel zu den bisher vorgestellten Untersuchungen wurden außerdem Wafer prozessiert und anschließend etwa 500 µm tief geätzt, die einen genau definierten Sauerstoffanteil zwischen 11,2 und 15,6 ppm hatten. **Abb. 3.46** dokumentiert die Ätzergebnisse aus Charge #4 bezogen auf den Sauerstoffgehalt. Die Abbildungen **Abb. 3.46** - **Abb. 3.48** präsentieren jeweils die Ergebnisse hinsichtlich der Unterätzung/Anisotropieverhältnisse und der Rauigkeit der {100}-Oberflächen. Der Verlauf der Unterätzung mit steigendem Sauerstoffgehalt zeigt, daß bis etwa 13 ppm Sauerstoff im Silicium die Unterätzung konstant bei etwa 20 µm bleibt, zwischen 13 und 14 ppm jedoch gibt es einen Übergangsbereich mit schnell ansteigenden Unterätzwerten von 20 auf 80 µm. Ab 14 ppm Sauerstoff scheint eine Sättigung einzutreten, weil die Unterätzung konstant auf dem Niveau von 80 µm bleibt. Die Variation hierbei nimmt im Maße der steigenden Unter-

ätzung ebenfalls zu. Ein ähnlicher Kurvenverlauf wurde bei der Bestimmung der Oberflächenrauigkeit in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt erhalten.

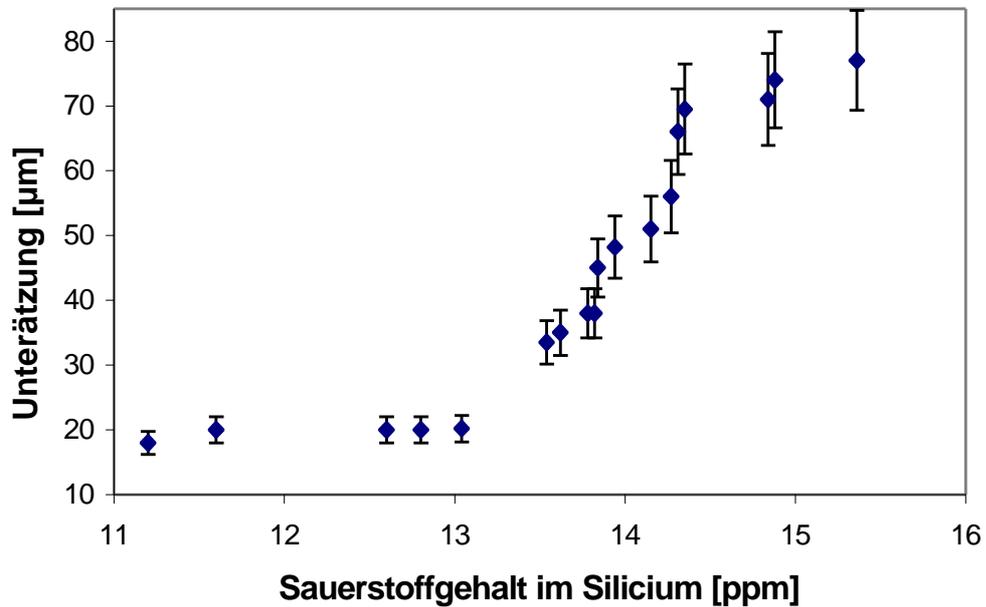


Abb. 3.46: Abhängigkeit der Unterätzung vom Sauerstoffgehalt der Wafer, gemessen an **Struktur 1** (siehe **Tabelle 3.1**) [61]. Geätzt wurde präzisionsorientiertes p-Silicium bei 80°C für fünf Stunden in 30%iger Merck-KOH (Handelsname: Selectipur). Der spezifische elektrische Widerstand der Siliciumwafer betrug 5-10 Ocm.

Das reziproke Verhalten der Unterätzung wurde in bezug auf das Anisotropieverhältnis ebenfalls ermittelt (**Abb. 4.47**).

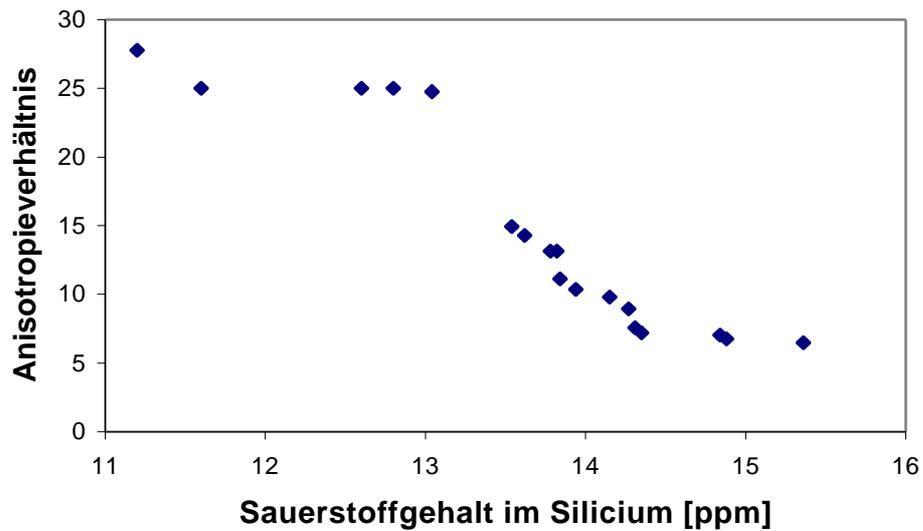


Abb. 3.47: Abhängigkeit des Anisotropieverhältnisses vom Sauerstoffgehalt im Silicium, gemessen an **Struktur 1** (siehe **Tabelle 3.1**). Geätzt wurde präzisionsorientiertes p-Silicium bei 80°C für fünf Stunden in 30%iger Merck-KOH (Handelsname: Selectipur). Der spezifische elektrische Widerstand der Siliciumwafer betrug 5-10 Ocm.

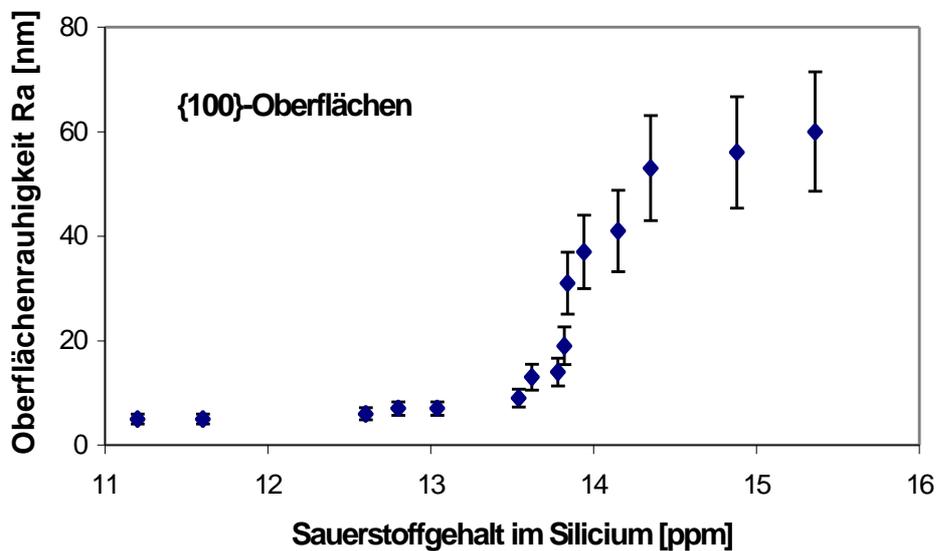


Abb. 3.48: Abhängigkeit der {100}-Oberflächenrauigkeit vom Sauerstoffgehalt im Silicium, gemessen an **Struktur 1** (siehe **Tabelle 3.1**) [61]. Geätzt wurde präzisionsorientiertes p-Silicium bei 80°C für fünf Stunden in 30%iger Merck-KOH (Handelsname: Selectipur). Der spezifische elektrische Widerstand der Siliciumwafer betrug 5-10 Ocm.

Parallel zu den Ätzversuchen mit unterschiedlicher Sauerstoffkonzentration im Silicium sind die genauen Substrat-Spezifikationen bezüglich der metallischen und nichtmetallischen Verunreinigungen (As, Mo, Mn, Co, Na, Fe, Zn, Cu, Ni, Cr, C) auf der Waferoberfläche und in der Bulkphase untersucht worden.

Bezüglich dieses letzten Punktes sind am Analyseinstitut von Fresenius in Dresden Siliciumsubstrate von verschiedenen Herstellern auf deren metallische und nichtmetallische Kontaminationen hin untersucht worden. **Tabelle 3.12** dokumentiert die Analyseergebnisse, die aus drei CZ- und einem FZ-Wafer gewonnen worden sind.

Tabelle 3.12: Analyseergebnisse der verwendeten CZ- und FZ-Siliciumwafer.

Wafer-Matrix	O [at/cm ²]	C [at/cm ²]	Fe [at/cm ²]	Ni [at/cm ²]	Cu [at/cm ²]	Zn [at/cm ²]
FZ-Si	6x10 ¹⁶	<2x10 ¹⁶	0,37	-	0,75	0,23
CZ-Si (Probe #1)	7,1x10 ¹⁷	<2x10 ¹⁶	0,40	0,08	0,28	0,14
CZ-Si (Probe #2)	7,4x10 ¹⁶	<2x10 ¹⁶	0,24	0,07	0,55	0,36
CZ-Si (Probe #3)	8,5x10 ¹⁶	<2x10 ¹⁶	4,52	0,18	0,27	0,82

Hierbei fällt besonders der hohe Eisengehalt bei Substraten auf, die beim KOH-Ätzen hohe Unterätzungswerte bei gleichbleibender Ätztiefe aufwiesen. Aus der Literatur ist bekannt, daß u. a. Eisen copräzipitiert und damit den Präzipitationsgrad vom interstitiellen Sauerstoff erhöht [62].

Untersuchungen der Charge #5

In einigen Ätzexperimenten ist eine ausgeprägte radiale Verteilung des Anisotropieverhältnisses beobachtet worden. So nimmt das Anisotropieverhältnis ausgehend vom Wafertrand stark zur Wafermitte hin zu (**Abb. 3.49**):

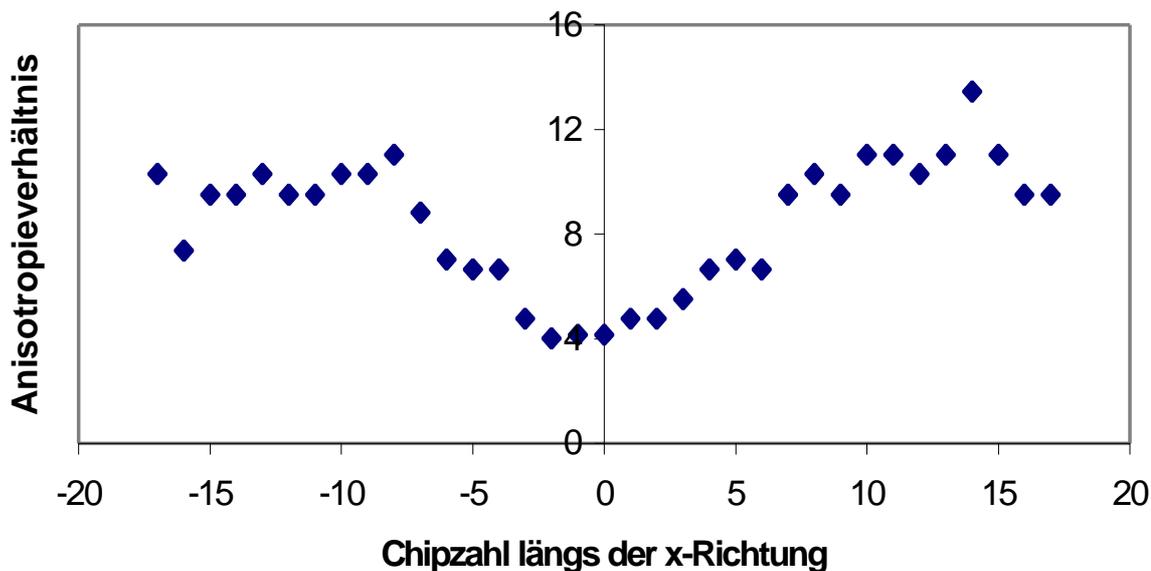


Abb. 3.49: Radiale Abhängigkeit des Anisotropieverhältnisses auf der Waferoberfläche an einem Substrat hoher Defektdichte in Wafermitte (Charge #5), gemessen an **Struktur 1** (siehe **Tabelle 3.1**). Geätzt wurde präzisionsorientiertes p-Silicium bei 80°C für fünf Stunden in 30%iger Merck-KOH (Handelsname: Selectipur). Der spezifische elektrische Widerstand der Siliciumwafer betrug 5-10 Ocm.

Die beobachtete Radialabhängigkeit des Anisotropieverhältnisses kann laut Angabe der Waferhersteller auf die nicht konstante Ziehgeschwindigkeit der Kristallstäbe zurückzuführen sein: Je schneller die Stäbe gezogen werden, desto stärker ist die Wafermitte mit Sauerstoff und damit nach HT-Schritten mit Kristalldefekten angereichert. Diese wiederum führen beim KOH-Ätzen zu einer Abnahme des Anisotropieverhältnisses.

Neben Volumendefekten, die durch nicht konstante Ziehgeschwindigkeit verursacht werden, gibt es desweiteren Oberflächendefekte. Diese werden z. B. während des Schleifprozesses oder durch unsachgemäßes Handling z. B. am Mikroskop verursacht und führen ihrerseits zu einer Konzentrierung der Defektdichte in der Wafermitte.

Untersuchung der Charge #6

In den vorangegangenen Untersuchungen ist festgestellt worden, daß sauerstoffinduzierte Kristalldefekte im Silicium einen großen Einfluß auf das Ätzverhalten in der KOH-Lösung haben. Wie in **Kap. 2.2** erläutert, präzipitiert der interstitielle Sauerstoff beim Abkühlen nach einer Hochtemperaturbehandlung. Das Präzipitat führt dabei zu einem

Streß im Kristall, der zur Bildung von Stapelfehlern führt. Es gilt daher in diesem Abschnitt herauszufinden, welche Temperaturen bei welcher Prozeßzeit sich kritisch auf die Bildung von Defekten auswirken. Dazu ist eine systematische Untersuchung jedes Hochtemperaturschritts oberhalb von 1000 °C notwendig.

Im vorliegenden Experiment ist der Einfluß jedes einzelnen Hochtemperaturschritts auf die Bildung der Kristalldefekte und das Anisotropieverhältnis, bzw. die Unterätzung untersucht worden. Die Hochtemperaturschritte sind einem typischen Bipolarprozeß angeglichen worden. Dazu sind zwei Chargen mit je 12 CZ- und 12 FZ-Wafern prozessiert worden. Nach jedem Hochtemperaturschritt (≥ 1000 °C) wurde je ein CZ- und ein FZ-Wafer extrahiert. Damit wurde sukzessive die Anzahl der Prozeßschritte pro Wafer um eins erhöht. Mit dieser Vorgehensweise wurde gewährleistet, daß der Einfluß jedes einzelnen Hochtemperaturschritts auf die Entstehung der Kristalldefekte und das Ätzverhalten untersucht werden konnte [64].

Tabelle 3.13 dokumentiert die verwendeten Wafer und die dazu gehörigen Prozeßschritte mit der Prozeßdauer und der Temperatur. Sie ist so zu verstehen, daß nach dem ersten HT-Schritt die Wafer #1 (FZ-Silicium) und Wafer #13 (CZ-Silicium) aus der Charge extrahiert wurden. Nach dem zweiten Tempern bei 1220 °C für 540 Minuten wurden Wafer #2 und Wafer #14 entfernt. Hiermit wurden die beiden letztgenannten Wafer genau einem Hochtemperaturschritt mehr unterworfen als Wafer #1 und Wafer #13. Mit den folgenden Wafern wurde analog verfahren.

Tabelle 3.13: Hochtemperaturbehandlung von CZ- und FZ-Silicium.

HT-Schritt	Wafer# (FZ-Si)	Wafer# (CZ-Si)	Prozeßtemperatur [°C]	Prozeßdauer [min]
1	1	13	1025	110
2	2	14	1220	540
3	3	15	1025	110
4	4	16	1100	100
5	5	17	1000	100
6	6	18	1025	200
7	7	19	1020	110
8	8	20	1180	60
9	9-12	21-24	1100	300

Die Wafer wurden nach den aufgeführten Hochtemperaturschritten geschliffen und poliert, in der Fototechnik prozessiert, die Si_3N_4 -Maske trockengeätzt und zum Schluß naßchemisch in der 30 % igen RdH-KOH bei 80°C für drei Stunden geätzt. Nach dem KOH -Ätzen wurden die Strukturen hinsichtlich ihrer Anzahl der Defekte (OSF's, Sauerstoffpräzipitate), der Unterätzung, Ätztiefe und der Oberflächenrauigkeit der Kristallebenen $\{100\}$ und $\{111\}$ hin untersucht.

Der Einfluß der Hochtemperaturschritte auf die Generation der Defekte läßt sich anhand der **Abb. 3.50** ersehen. Hierzu wurden die geätzten Strukturen in der Secco-Ätze dekoriert und mittels eines Lichtmikroskops die Anzahl der Defekte auf einer Oberfläche von $100\ \mu\text{m}^2$ gezählt.

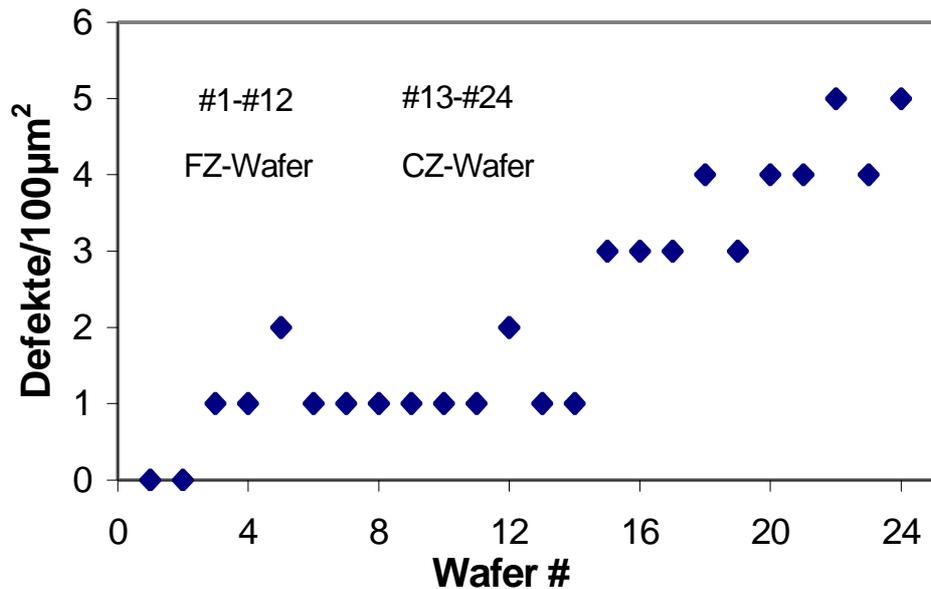


Abb. 3.50: Abhängigkeit der Defektdichte vom HT-Schritt, gemessen an **Struktur 1** (siehe **Tabelle 3.1**). Geätzt wurde präzisionsorientiertes p-Silicium bei 80°C für drei Stunden in 30%iger Merck-KOH (Handelsname: Selectipur). Der spezifische elektrische Widerstand der Siliciumwafer betrug 5-10 Ocm. [64].

Korrespondierend mit der Anzahl der entstandenen Defekte auf der Oberfläche ist eine Zunahme der Unterätzung bei nahezu konstanter Ätztiefe gemessen worden. Die daraus resultierende Unterätzung und das Anisotropieverhältnis sind in **Abb. 3.51** und **Abb. 3.52** dargestellt. Wie aus einem direkten Vergleich aus **Abb. 3.50** mit **Abb. 3.51** und **Abb. 3.52** ersichtlich, ist das Anisotropieverhältnis hoch, wenn eine geringe Anzahl von Defekten vorhanden ist. Umgekehrt nimmt das Anisotropieverhältnis bei einer Defektdichte von ca. 5/100 µm² stark ab (minimal 15).

Abb. 3.51 und **Abb. 3.52** zeigen eine Abnahme des Anisotropieverhältnisses von ca. 120 auf 30 im FZ-Material, und eine Anisotropieverhältnis-Reduktion von 70 auf 15 im CZ-Silicium.

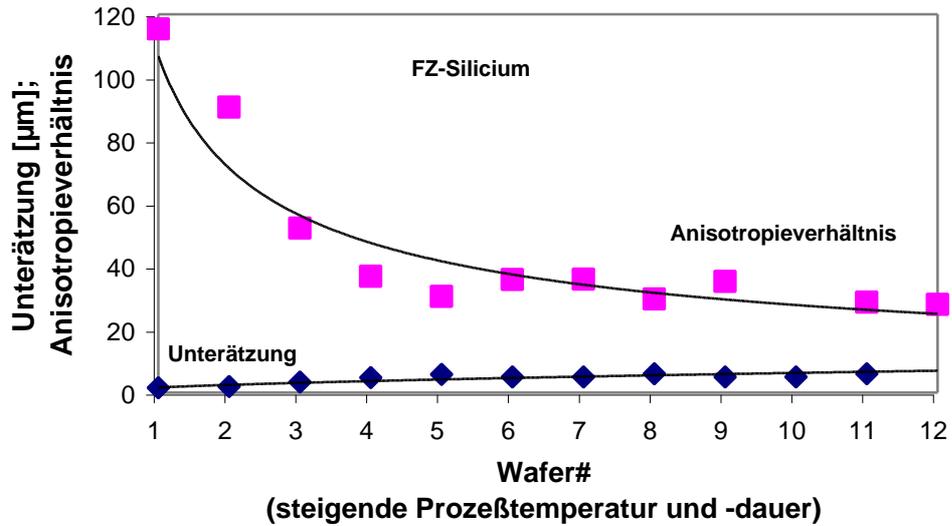


Abb. 3.51: Abhängigkeit der Unterätzung und des Anisotropieverhältnisses vom Prozessschritt der Wafer (#1-#12: FZ-Silicium), gemessen an **Struktur 1** (siehe **Tabelle 3.1**). Punkte auf dem Diagramm sind Meßwerte, die durchgezogene Linie ist der Trend. Geätzt wurde präzisionsorientiertes p-Silicium bei 80°C für drei Stunden in 30%iger Merck-KOH (Handelsname: Selectipur). Der spezifische elektrische Widerstand der Siliciumwafer betrug 5-10 Ocm.

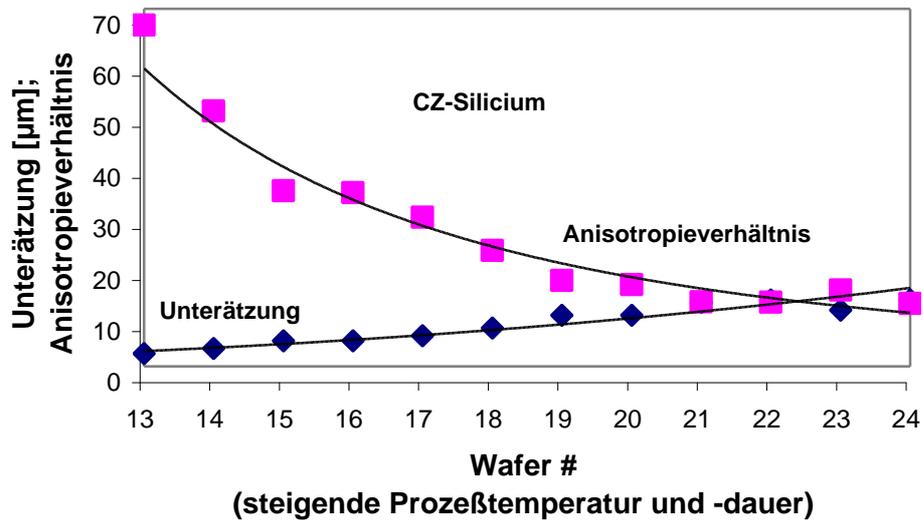


Abb. 3.52: Abhängigkeit der Unterätzung und des Anisotropieverhältnisses vom Prozessschritt der Wafer (#13-#24: CZ-Silicium), gemessen an **Struktur 1** (siehe **Tabelle 3.1**). Punkte auf dem Diagramm sind Meßwerte, die durchgezogene Linie ist der Trend. Geätzt wurde präzisionsorientiertes p-Silicium bei 80°C für drei Stunden in 30%iger Merck-KOH (Handelsname: Selectipur).

Selectipur). Der spezifische elektrische Widerstand der Siliciumwafer betrug 5-10 Ocm.

Rauhigkeit der {100}-Oberflächen nach jedem Hochtemperaturschritt

Bei bisherigen Ätzuntersuchungen ist ermittelt worden, daß eine sukzessive Hochtemperaturbehandlung der Siliciumwafer eine Erhöhung der Oberflächenrauigkeit bei sowohl CZ- als auch bei FZ-Silicium zur Folge hat. **Abb. 3.53** und **Abb. 3.54** dokumentieren die Oberflächenrauigkeit der in der KOH-Lösung geätzten Membranen als Funktion der thermischen Behandlung. Nach KOH-Ätzen ohne thermische Behandlung haben die {100}-Oberflächen sowohl bei FZ- als auch bei CZ-Silicium eine Rauigkeit von etwa 5 nm. Mit fortschreitender Anzahl der Hochtemperaturschritte bei FZ-Silicium zeigt die Oberflächenrauigkeit nach dem vierten HT-Schritt eine leichte Zunahme von ca. 5 nm auf ca. 10 nm. Beim weiteren Temperprozeß steigt die Rauigkeit auf ca. 25 nm an, um damit eine Sättigung der Rauigkeit zu erreichen. Im Falle von CZ-Silicium läßt sich ein ähnliches Verhalten feststellen, wobei mit zunehmender Anzahl der Hochtemperaturschritte große Streuungen auftreten. Dieses Verhalten zeigt den gleichen Verlauf wie in **Abb. 3.48**.

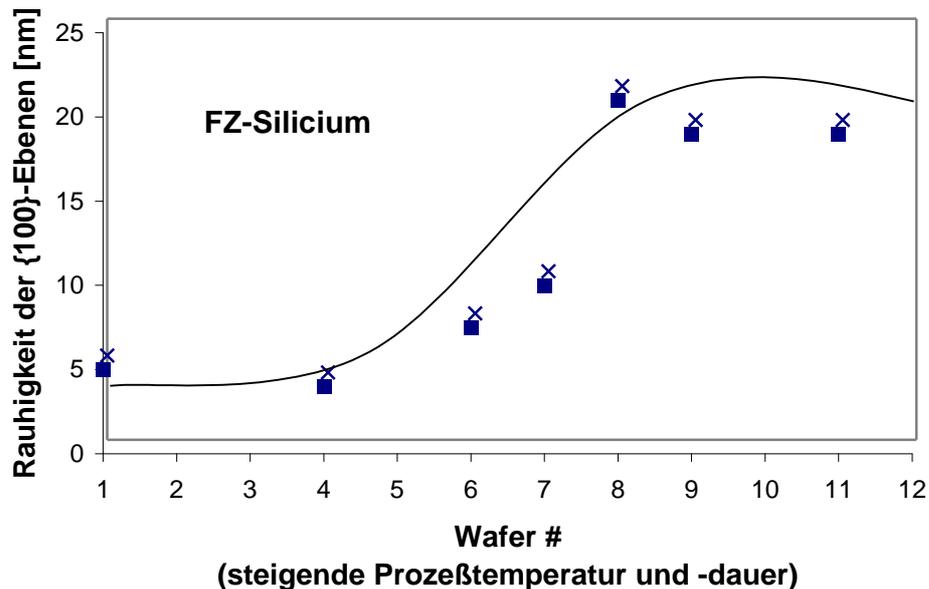


Abb. 3.53: Abhängigkeit der Oberflächenrauigkeit nach KOH-Ätzen von der Anzahl/Dauer der Temperaturschritte der Wafer (FZ-Silicium), gemessen an **Struktur 1** (siehe **Tabelle 3.1**). Geätzt wurde präzisionsorientiertes p-Silicium bei 80°C für drei Stunden in 30%iger Merck-KOH (Handelsname: Selectipur). Der spezifische elektrische Widerstand der Siliciumwafer betrug 5-10 Ocm.

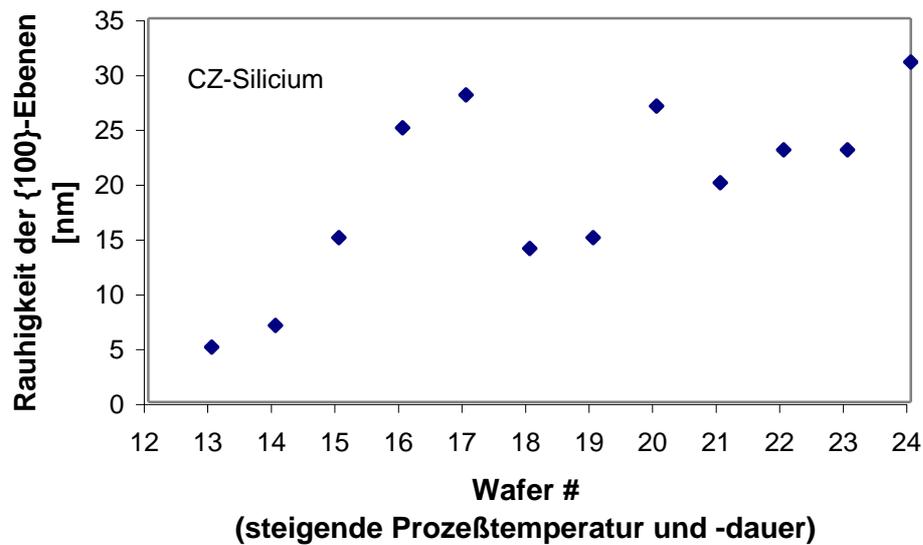


Abb. 3.54: Abhängigkeit der Oberflächenrauigkeit nach KOH-Ätzen von der Anzahl/Dauer der Temperaturschritte der Wafer (CZ-Silicium), gemessen an **Struktur 1** (siehe **Tabelle 3.1**). Geätzt wurde präzisionsorientiertes p-Silicium bei 80°C für drei Stunden in 30%iger Merck-KOH (Handelsname: Selectipur). Der spezifische elektrische Widerstand der Siliciumwafer betrug 5-10 Ocm.

Die Veränderung der Rauigkeit der {100}-Oberflächen kann außerdem aus Mikroskopaufnahmen von dekorierten Proben qualitativ ersehen werden. In **Abb. 3.55** ist die Oberflächentopographie einer Membran nach einem (links) und nach vier (rechts) Hochtemperaturschritten dargestellt. Wie ersichtlich, bleibt die {100}-Oberfläche nach nur einmaliger Temperaturbehandlung noch relativ glatt, es sind nur vereinzelt Stapelfehler und Präzipitate zu beobachten. Nach dem vierten Hochtemperaturschritt jedoch nimmt die Dichte der Stapelfehler und der Sauerstoffpräzipitate stark zu.

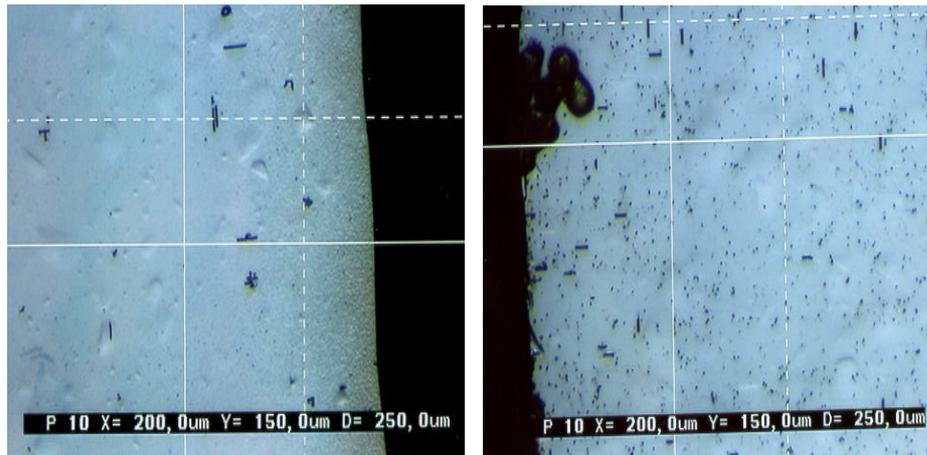


Abb. 3.55: Mikroskopaufnahmen der KOH-geätzten und dekorierten Membran eines CZ-Wafers nach einem (links) und nach vier HT-Schritten (rechts), gemessen an **Struktur 1**. Punkte und Striche auf der Membranoberfläche deuten auf Stapelfehler hin. Geätzt wurde präzisionsorientiertes p-Silicium bei 80°C für drei Stunden in 30%iger Merck-KOH (Handelsname: Selectipur). Der spezifische elektrische Widerstand der Siliciumwafer betrug 5-10 Ocm. [64].

Das Tempern der Substrate hat beim FZ-Silicium qualitativ denselben Einfluß. Nach einem HT-Schritt können keine Defekte auf der Oberfläche sichtbar gemacht werden. Nach einer viermaligen Temperung werden jedoch auch im Falle des FZ-Siliciums einige Stapelfehler und Sauerstoffpräzipitate sichtbar, jedoch in viel geringerem Maße als auf der Oberfläche von CZ-Silicium. Können bei CZ-Silicium nach viermaligem Tempervorgang 4 Defekte/100 μm^2 bestimmt werden, so ist auf FZ-Silicium nur 1 Defekt/100 μm^2 sichtbar. **Abb. 3.56** präsentiert die Secco-dekorierten {100}-Oberflächen beim FZ-Silicium nach einem (linkes Bild) und nach vier Hochtemperaturschritten (rechtes Bild):

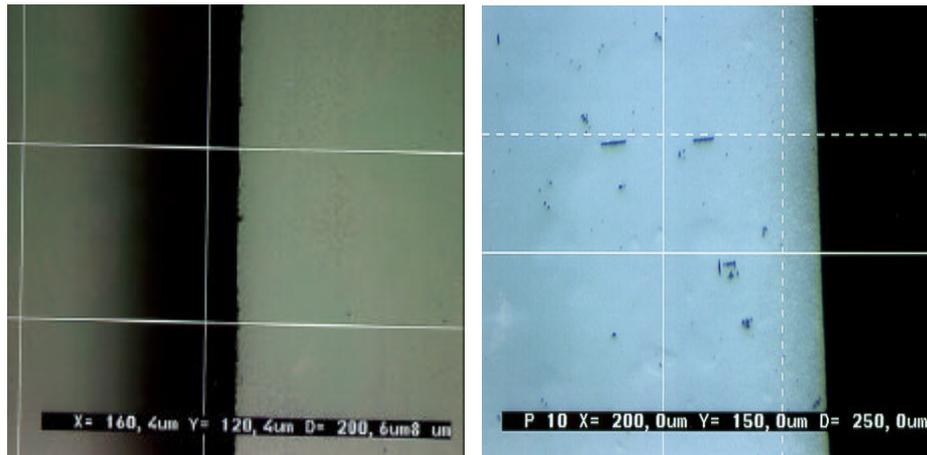


Abb. 3.56: Mikroskopaufnahmen der KOH-geätzten und dekorierten Membran eines FZ-Wafers nach einem (links) und nach vier HT-Schritten (rechts), gemessen an **Struktur 1**. Punkte und Striche auf der Membranoberfläche deuten auf Stapelfehler hin. Geätzt wurde präzisionsorientiertes p-Silicium bei 80°C für drei Stunden in 30%iger Merck-KOH (Handelsname: Selectipur). Der spezifische elektrische Widerstand der Siliciumwafer betrug 5-10 Ocm.

Oberflächenrauigkeit der {111}-Oberflächen

Die Bestimmung der Rauigkeitswerte auf den geätzten {111}-Oberflächen stellt aufgrund der hohen Ra-Werte ein nicht triviales Problem dar. Beim CZ-Material schwanken die Ra-Werte aufgrund der unregelmäßigen und hohen Rauigkeit derart, daß hier eine einheitliche Korrelation nicht zu ersehen ist. Rein qualitativ ist jedoch der auffälligste Einfluß einer Hochtemperaturbehandlung auf die {111}-Oberflächen die Generation von kraterähnlichen Strukturen. Mikroskopaufnahmen von dekorierten Proben legen den Schluß nahe, daß die Ätzfront sich ‚quasi-isotrop‘ um eine Defektstelle ausbreitet und damit zur Entstehung von Kratern beiträgt. Diese Strukturen lassen sich am deutlichsten sehen, wenn die Probe eine geringe Anzahl von Defektstellen aufweist. Das ist der Fall, wenn die Probe entweder einer geringen Anzahl von Hochtemperaturschritten unterworfen wird, wie auf dem linken Bild bei **Abb. 3.57** zu sehen ist, oder wenn sie eine geringe Sauerstoffkonzentration enthält. In Gegenwart von vielen Defektstellen im Kristall findet eine Überlagerung der geätzten Kraterstrukturen statt. Dies führt zu einer ‚schuppenartigen‘ Topographie wie in **Abb. 3.57** auf dem rechten Bild zu erkennen ist.

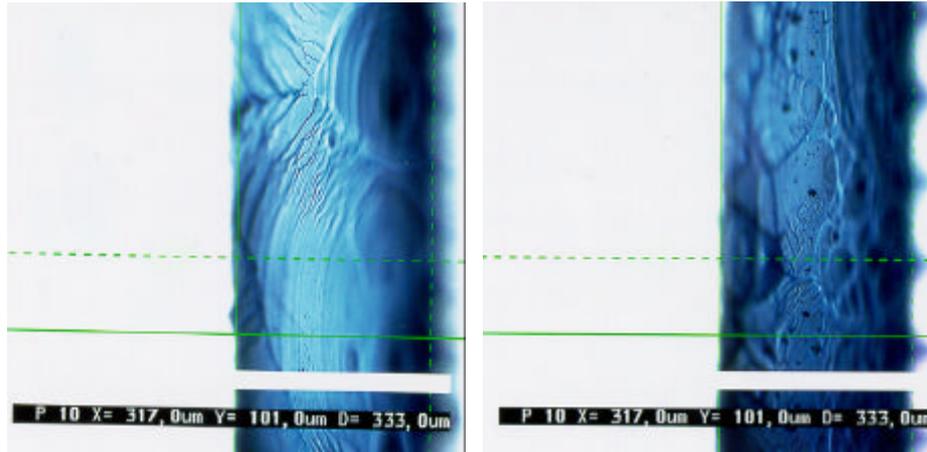


Abb. 3.57: Mikroskopaufnahmen der KOH-geätzten und dekorierten {111}-Oberflächen von CZ-Silicium nach einem (links) und nach vier HT-Schritten (rechts), gemessen an **Struktur 1**. Es findet ein wellenförmiger Materialabtrag um eine Defektstelle statt; daher große ‚Kraterstrukturen‘ auf dem linken Bild. Auf dem rechten Bild sind mehr Defektstellen vorhanden; daher eine Überlagerung der wellenförmigen Strukturen. Geätzt wurde präzisionsorientiertes p-Silicium bei 80°C für drei Stunden in 30%iger Merck-KOH (Handelsname: Selectipur). Der spezifische elektrische Widerstand der Siliciumwafer betrug 5-10 Ocm.

Wie in diesem Abschnitt festgestellt, induziert eine sukzessive Temperung des Siliciummaterials eine Präzipitierung des interstitiellen Sauerstoffes, die wiederum zu einer Zunahme der Defektstellen im Kristall führt. Als Folge einer erhöhten Kristalldefektdichte findet ein nicht uniformer Abtrag während des Ätzprozesses statt. Die Defektzentren lassen einen gleichmäßigen Abtrag deshalb nicht zu, weil die Siliciumatome hier schwächer gebunden sind als auf regulären Gitterplätzen. Das Resultat hieraus ist die Veränderung der Ätzrate und eine stärkere Rauigkeit auf der abgetragenen Oberfläche [63]. Die Oberflächenrauigkeit bei erhöhter Defektdichte beträgt zwischen 5 nm und 30 nm. Bezüglich des Anisotropieverhältnisses wird beobachtet, daß eine Zunahme der Hochtemperaturschritte eine Abnahme des Anisotropieverhältnisses nach sich zieht. Anfänglich nach nur einem Hochtemperaturschritt werden die Anisotropieverhältnisse von 120 bei FZ-Silicium und 70 bei CZ-Silicium erhalten. Nach sukzessiver Temperaturbehandlung nehmen die Werte auf 30 (FZ-Silicium) und 15 (CZ-Silicium) ab. Dieses Ätzverhalten scheint mit der interstitiellen Sauerstoffkonzentration des Siliciums zusammenzuhängen: laut Spezifikation enthält CZ-Silicium 12-16 ppm interstitiellen Sauerstoff, FZ-Silicium nur etwa 1 ppm. Der Sauerstoff im CZ-Silicium präzipitiert beim Abkühlen nach der Hochtemperaturbehandlung und führt zur Entstehung von Stapelfehlern. An den Defektstellen findet ein beschleunigter Ätzprozeß statt, der eine höhere Ätzrate zur Folge hat. Beim FZ-Silicium wird während des Oxidationsprozesses jedoch zusätzlich Sauerstoff in den Siliciumkristall eingetragen, der ebenfalls zu der beobachteten Defektbildung und zu einer Zunahme der Ätzrate führt [40].

3.6.2 Zusammenfassung

Zusammenfassend haben die experimentellen Untersuchungen im Hinblick auf die Einflüsse vom Sauerstoff im Silicium zu folgenden Erkenntnissen geführt:

- Interstitieller Sauerstoff präzipitiert ab einer Temperatur von über 1000 °C und führt durch Volumenwachstum zu einer lokalen Streißausbildung im Kristall. Der Streiß induziert die Bildung von Stapelfehlern im Silicium.
- Kristalldefekte führen zu einer starken Variation der Ätzrate von Silicium in der KOH-Lösung. Die Unterätzung nimmt in Abhängigkeit der Sauerstoffkonzentration (11 – 16 ppm) von 20 bis 80 µm zu, wobei das Anisotropieverhältnis von 80 auf ca. 10 abnimmt.
- Die Oberflächenrauigkeit nimmt in einem Bereich von 11 bis 16 ppm Sauerstoff von 5 auf 30 nm zu.
- Eine sukzessive Zunahme der Anzahl der Hochtemperaturschritte hat ergeben, daß bei einer Temperung von Silicium kaum weitere Veränderungen im Ätzverhalten nach einer Temperatur von ca. 1100 °C bei etwa 15 Stunden auftreten.

3.7 Abhängigkeit des Ätzverhaltens von der Oberflächenbehandlung

In der Literatur wird über eine Abhängigkeit des Ätzverhaltens von der Oberflächenbehandlung des Substrats berichtet [57]. Zur Verifizierung dieser Einflußfaktoren sollen Siliciumwafer mit unterschiedlicher Vorbehandlung (verschiedene Passivierungsart- und –schichtdicke, unterschiedliche Poliertiefen) geätzt und auf das Ätzverhalten ausgewertet werden.

3.7.1 Einfluß der Passivierung auf das Anisotropieverhältnis

Die Parameter Passivierungsart, –dicke und –streiß werden bezüglich ihrer Einflüsse auf das Anisotropieverhältnis hin untersucht. Dazu werden Nitrid- und Oxiddicke in der Passivierungsschicht variiert. Die verwendeten Wafer werden keiner HT-Behandlung unterworfen, außer während der Abscheidung der Passivierung. Als Maskierschicht werden PECVD-Nitrid auf thermischem Oxid verwendet. Die Maskendejustage kann geringer als 0,2° mittels spezieller Präzisionsjustierung gehalten werden [59].

Tabelle 3.13 präsentiert die Passivierungsart und den dazu gehörigen Streß σ auf den geätzten Siliciumwafern. Der Streß σ wurde durch Bow-Messungen vor und nach der Abscheidung bestimmt.

Tabelle 3.13: Dicke und Art der Passivierung.

Wafer #	Passivierung	Oberflächenstreß σ
1	795 nm Nitrid, 211 nm Oxid	200 MPa
2	795 nm Nitrid, 211 nm Oxid	210 MPa
3	795 nm Nitrid, 211 nm Oxid	208 MPa
4	895 nm Nitrid, 143 nm Oxid	234 MPa
5	895 nm Nitrid, 143 nm Oxid	230 MPa
6	895 nm Nitrid, 143 nm Oxid	240 MPa
7	601 nm Nitrid, 261 nm Oxid	175 MPa
8	601 nm Nitrid, 261 nm Oxid	168 MPa
9	601 nm Nitrid, 261 nm Oxid	182 MPa
10	503 nm Nitrid, 92 nm Oxid	141 MPa
11	503 nm Nitrid, 92 nm Oxid	134 MPa
12	503 nm Nitrid, 92 nm Oxid	147 MPa
13	986 nm Nitrid, 300 nm Oxid	246 MPa
14	986 nm Nitrid, 300 nm Oxid	240 MPa
15	986 nm Nitrid, 300 nm Oxid	253 MPa

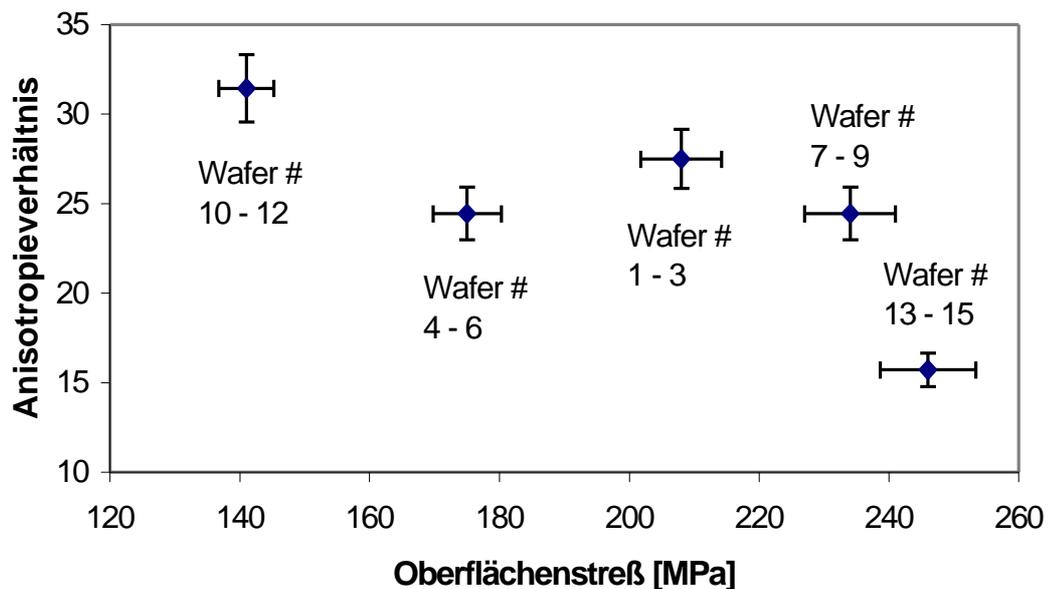


Abb. 3.58: Abhängigkeit des Anisotropieverhältnisses vom Streß in der Ätzmaske. Geätzt wurde präzisionsorientiertes p-Silicium bei 80°C für drei Stunden in 30%iger Merck-KOH (Handelsname: Selectipur). Der spezifische elektrische Widerstand der Siliciumwafer betrug 5-10 Ocm.

Die vorliegenden Ergebnisse in **Abb. 3.58** verdeutlichen, daß eine Variation der Passivierungsart und -dicke innerhalb der in **Tabelle 3.13** angegebenen Grenzen das Anisotropieverhältnis um etwa 15 verändert.

3.7.2 Damage-Zone-Effekt

Das Ziel des vorliegenden Aufgabenteils ist, den Einfluß der ‚Damage Zone‘ auf das Ätzverhalten herauszufinden. Prozeßparameter werden gezielt so variiert, daß die Defektbildung hauptsächlich auf der Waferrückseite stattfindet. Die Wafer werden während der Bipolar-Prozessierung nach dem vorhergehenden Schleifschritt poliert (Materialabtrag ca. 10 µm), um die Defektstellen, die beim Schleifen entstanden sind, zu entfernen. Es besteht jedoch Grund zur Annahme, daß die beim Schleifen induzierte Defekttiefe weiter in den Bulk hineinreichen kann als nur 10 µm. Daher werden in dem vorliegenden Experiment einige Wafer einer Charge neben 10 µm auch 20 µm tief poliert. Die Wafer werden in der KOH-Ätzlösung geätzt und auf das Ätzverhalten hin untersucht (**Abb. 3.59**).

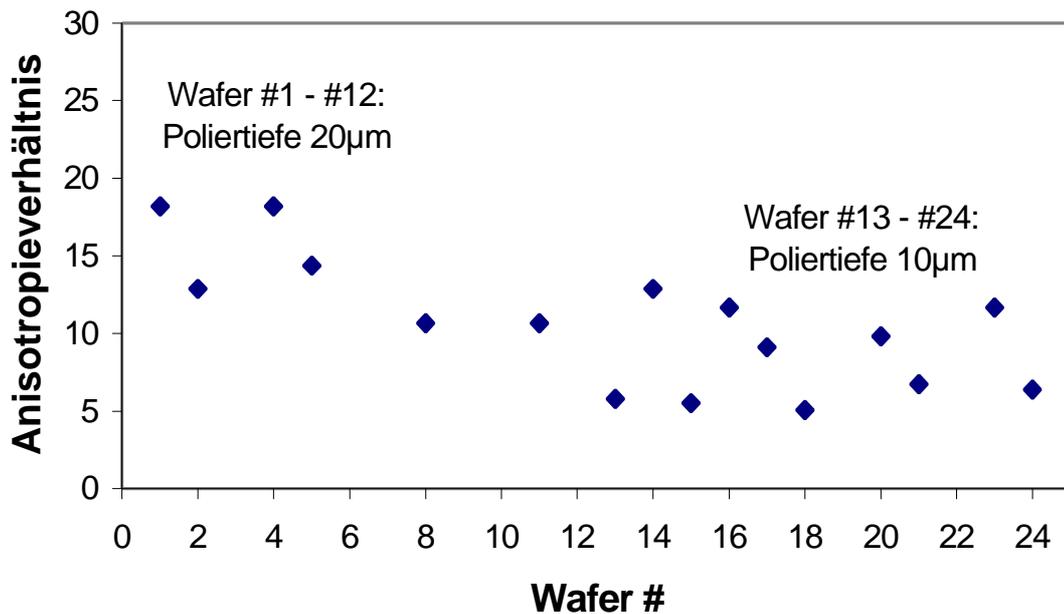


Abb. 3.59: Abhängigkeit des Anisotropieverhältnisses von der Poliertiefe. Geätzt wurde präzisionsorientiertes p-Silicium bei 80°C für fünf Stunden in 30%iger Merck-KOH (Handelsname: Selectipur). Der spezifische elektrische Widerstand der Siliciumwafer betrug 5-10 Ocm.

3.7.3 Zusammenfassung

Die Ätzergebnisse hinsichtlich der Oberflächeneffekte im Silicium lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

- Variation des Oberflächenstress zwischen 150 und 250 MPa führt zu einer Abnahme des Anisotropieverhältnisses um ca. 15.
- Polieren der Wafer führt zu einer weitgehenden Entfernung der defektreichen Damage Zone. Weniger Defekte im Kristall bewirken eine Zunahme des Anisotropieverhältnisses um mindestens 10.

4 Auswertung der Ergebnisse

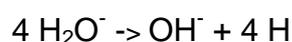
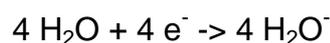
4.1 Einfluß metallischer Kontamination in der Ätzlösung

Wie in **Kap. 3.5** festgestellt, gibt es eine signifikante Korrelation zwischen der Anisotropieverhältnis-Abnahme und dem Stellenwert der Metalle in der Spannungsreihe. Z. B. ist Gold mit einem Normalpotential von +0,7 V das edelste Metall unter den verwendeten metallischen Zusätzen und damit wurde in den Ätzversuchen das niedrigste Anisotropieverhältnis erhalten. Zink ist mit dem Normalpotential von -1,22 V im Vergleich zu Gold sehr unedel, und in der mit Zink dotierten Ätzlösung konnte das höchste Anisotropieverhältnis erzielt werden.

Vorliegende Experimente haben zu Tage gefördert, daß sich das Anisotropieverhältnis um ca. 30 % verringert, wenn Edelmetalle wie Gold oder Silber der Ätzlösung zugegeben werden. Dabei verändert sich das Anisotropieverhältnis hauptsächlich deshalb so signifikant, weil die Ätzraten in die Kristallrichtungen <100> und <111> unterschiedlich stark durch die Kontamination der Ätzlösung beeinträchtigt werden. Während die Ätzrate in <100>-Richtung bei 500 ppm Goldzusatz um nur 8% zunimmt, wird die Ätzrate in <111>-Richtung durch die Goldkontamination um mehr als 30% gesteigert. Gleichzeitig bekommen konvexe Ecken in Gegenwart von Metallen ein völlig anderes Aussehen als ohne metallische Kontamination: Ätzbegrenzende {111}-Ebenen verschwinden vollkommen, wobei der Winkel an der konvexen Ecke von etwa 150 ° auf ca. 144 ° abnimmt.

Ansätze zur Erklärung der Variation der Ätzrate:

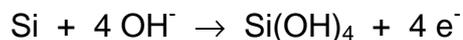
Folgende Überlegungen könnten eine Erklärung für die Zunahme der Ätzrate in <111>-Richtung liefern: Im Ätzprozeß entstehen formal aus Hydrogenatomen Hydrogenmoleküle durch folgenden Reaktionsmechanismus [15]:



Der zuletzt genannte Reaktionsschritt ist bekanntlich eine sehr langsam ablaufende Reaktion ($\Delta H_R = 436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), was einen hemmenden Einfluß auf die Gesamtgeschwindigkeit der Reaktionsabfolge beim Ätzen hat. Weiterhin ist aus der Elektrochemie bekannt, daß Edelmetalle eine Verringerung der Überspannung beim Zusammenschluß von Hydrogenatomen zu Hydrogenmolekülen haben. Daher wird vermutet, daß Metalle in der inneren Helmholtz-Schicht nicht direkt in die chemische Reaktion des Ätzens eingreifen, sondern eher einen Einfluß auf die Reaktionskinetik durch ihre katalytische Wirkung haben: Der Ätzlösung zugesetzte Metalle verändern die Überspannung, die den H-Atomen auf der Silicium-Oberfläche widerfährt, und lassen daher eine unterschiedlich beschleunigte Synthese der H_2 -Moleküle zu, womit der Fortgang der Gesamtreaktion gehemmt, bzw. verstärkt wird [65].

Aufbauend auf den experimentellen Ergebnissen und den Erkenntnissen aus der Literatur werden für den Reaktionsablauf zwischen Silicium und mit Metallsalzen kontaminierter KOH-Lösung folgende Mechanismen vorgeschlagen. Stellvertretend für die unedleren Metalle wird der Ätzmechanismus am Beispiel von Aluminium genauer besprochen. In bezug auf die edleren unter den verwendeten Metallen wird der Mechanismus in Gegenwart von Kupfer präsentiert.

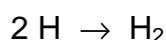
Die einleitende Reaktion findet statt, wie aufbauend auf Modell 4 in **Tabelle 2.1** vorgestellt worden ist. Hier wird eine freie Siliciumbindung auf der Oberfläche nucleophil von Hydroxylionen angegriffen:



Zwei von denen im Zuge dieser Reaktion freigesetzten Elektronen werden zur Reduktion der zweifach negativen Kupferionen in der Lösung verbraucht:



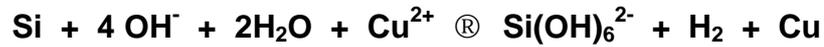
Die aus dem ersten Reaktionsschritt verbliebenen zwei Elektronen reagieren mit zwei Wassermolekülen zu reinem Wasserstoff:



Da es sich hierbei um eine sehr starke Base handelt (30%-ige Kalilauge), wird der vierfach-koordinierte Siliciumkomplex von zwei weiteren Hydroxylionen angegriffen:



Die daraus folgende Bruttoreaktion lässt sich formulieren zu:



Die reduzierten Kupferatome scheiden sich bei größerer Konzentration sogar sichtbar (>200 ppm) direkt auf Silicium ab. EDX- und REM-Aufnahmen auf den betroffenen Silicium-Oberflächen belegen die Reaktionen (**Abb. 4.1** und **Abb. 4.2**):

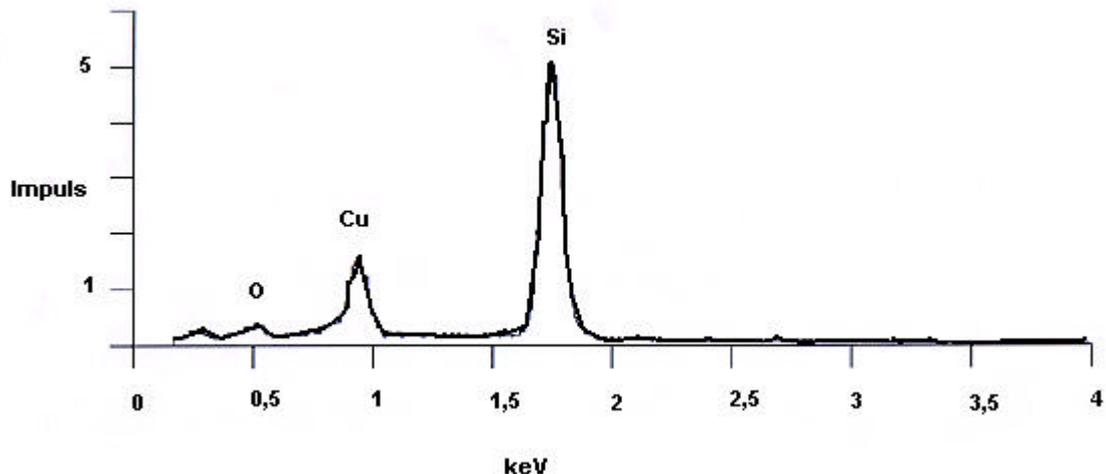


Abb. 4.1: EDX-Aufnahme von Silicium geätzt in der mit Kupfersalzen dotierten KOH-Lösung, gemessen an **Struktur 1**. Geätzt wurde präzisionsorientiertes p-Silicium bei 80°C für drei Stunden in 30%iger, Na-armer RdH-KOH. Der spezifische elektrische Widerstand der Siliciumwafer betrug 5-10 Ocm.

Um eine REM-Aufnahme von Kupfer auf der geätzten Siliciumoberfläche zu ermöglichen, reichte es nicht aus, die Lösung mit nur 20 ppm zu verunreinigen. Damit dies jedoch ermöglicht werden konnte, wurde der Lösung 200 ppm zugesetzt. Nach dem Ätzvorgang war rötlich schimmerndes Kupfer mit bloßem Auge sichtbar.

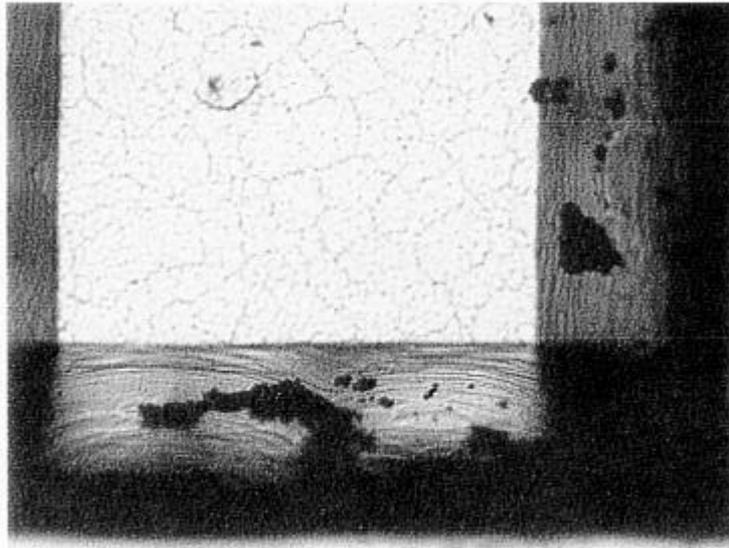
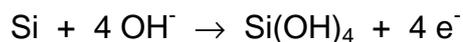


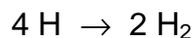
Abb. 4.2: Mikroskop-Aufnahme von Silicium geätzt in der mit Kupfersalzen dotierten KOH-Lösung, gemessen an **Struktur 1** (siehe **Tabelle 3.1**). Die Ablagerungen auf den {111}-Ebenen bestehen aus reduziertem Kupfer. Geätzt wurde präzisionsorientiertes p-Silicium bei 80°C für drei Stunden in 30%iger, Na-armer RdH-KOH. Der spezifische elektrische Widerstand der Siliciumwafer betrug 5-10 Ocm.

Aluminium hingegen kann aufgrund des niedrigeren Standardpotentials keine Elektronen aufnehmen wie Kupfer und wird daher oxidiert. Daher kann in Gegenwart des unedleren Aluminiums nur folgende Reaktionen stattfinden:

1. Schritt: Oxidation von Silicium:



2. Schritt: Reduktion von Wasserstoff:



3. Schritt: Zwei Hydroxylionen zur Weiteroxidation von Silicium verbraucht:



4. Schritt: Oxidation von Aluminium:



Die aus den Teilreaktionsschritten 1 bis 4 folgende gesamte Bruttogleichung lautet:



Ein auffallender Unterschied zu der Reaktion mit Kupfer in der Lauge besteht darin, daß die Reaktionsbilanz an der rechten Seite über 5 Wasserstoffmoleküle verfügt, wobei in Gegenwart von Kupferionen in der Ätzlösung formal nur ein Wasserstoffmolekül entsteht.

Beobachtungen aus eigenen Untersuchungen legen den Schluß nahe, daß die Veränderungen der Ätzrate z. T. vom unterschiedlichen Reaktionsgang in Gegenwart von unterschiedlichen Metallionen in der Ätzlösung herrühren. Aus **Tabelle 2.1** geht hervor, daß beim Ätzprozeß im Zuge der Reaktion zwischen Silicium und der Kalilauge pro Mol gelöstes Silicium zwei Mole Wasserstoff entstehen. In dieser Arbeit werden Reaktionsmechanismen vorgeschlagen, bei denen in Gegenwart von Aluminium fünf Mole Wasserstoff, bzw. von Kupfer ein Mol Wasserstoff pro ein Mol gelöstes Silicium entstehen. Im Vergleich zum Ätzen in der reinen KOH-Ätzlösung findet somit in Gegenwart von Aluminium eine Steigerung der Wasserstoffkonzentration um das Zweieinhalbfache statt, wobei rein formal mit Kupfer in der Ätzlösung die Wasserstoffkonzentration halbiert wird. Zieht man die Betrachtung zu Grunde, daß eine auf der Siliciumoberfläche entstandene Wasserstoffblase diese Oberfläche für einen bestimmten Zeitraum maskiert und dadurch die Nucleophile wie OH⁻-Ionen und Wassermoleküle in der Ätzlösung behindert, an die Siliciumoberfläche zu gelangen, läßt sich somit eine Verringerung der Ätzgeschwindigkeit für den Zeitraum der Maskierung vermuten.

Aus den Ätzergebnissen in der **Tabelle 3.6** geht hervor, daß eine Kontamination der KOH-Ätzlösung mit Aluminium während der Ätzdauer von 3 h den Ätzabtrag in <111>-Richtung von ca. 2,9 µm auf bis zu 1,8 µm verringert. Mit einer Kupferkontamination der Ätzlösung findet jedoch eine Steigerung des Ätzabtrags in <111>-Richtung von 3,2 µm auf 3,9 µm statt. Diese Beobachtung korreliert somit mit der Überlegung, daß eine Erhöhung der Wasserstoffkonzentration den Ätzvorgang behindert und daß in einer stereochemisch ungehinderten Umgebung die Ätzrate beschleunigt wird.

Für die vorgeschlagene Erklärung für die Variation der Ätzzraten spricht auch die Beobachtung, die mit Hilfe von Ultraschallwellen im Ätzbad gemacht worden sind. So wurden beim Einsatz von Ultraschallwellen im Ätzbad erheblich glattere Oberflächen-topographie erhalten und eine Zunahme der Ätzzraten beobachtet [66]. Der Einsatz von Ultraschall ist in der Chemie eine weitverbreitete Abhilfemaßnahme, um die Gase aus der Lösung zu entfernen.

Ansätze zur Erklärung der Zunahme der Oberflächenrauigkeit:

In der vorliegenden Arbeit konnte verifiziert werden, daß einige Metalle (Kupfer, Nickel) während des Ätzprozesses reduziert werden und sich direkt auf der Siliciumoberfläche abscheiden. REM- und EDX-Aufnahmen konnten diese Überlegungen unterstützen. Desweiteren wurde ein Ätzmechanismus vorgeschlagen, der im Einklang mit der beobachteten, verstärkten Wasserstoffentwicklung in Gegenwart von unedleren Metallen wie z. B. Aluminium steht. Diese beiden Mechanismen lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

1. Reduktion und Abscheidung der edleren Metalle wie Kupfer und Nickel direkt auf der Siliciumoberfläche
2. Zusätzliche Wasserstoffentwicklung durch die Oxidation der unedleren Metalle, wodurch eine lokale Maskierung der Oberfläche hervorgerufen wird (siehe dazu **Abb. 4.3**).

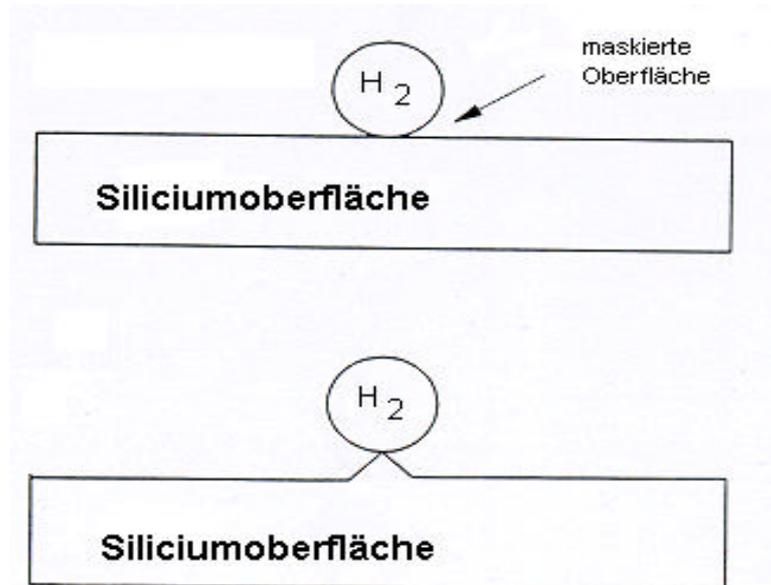


Abb. 4.3: Wasserstoffmaskierung der Siliciumoberfläche und damit Vergrößerung der Oberflächenrauigkeit.

In der Literatur ist berichtet und aufgezeigt worden, wie sich eine lokale Maskierung durch Wasserstoff auf die freigeätzte Oberfläche auswirken kann [34]. Das mag auch ein Grund für die verstärkte Zunahme der Rauigkeit bei Zusatz von Aluminium sein (**Abb. 4.4**).



Abb. 4.4: REM-Aufnahme der {100}-Oberfläche maskiert durch verstärkte Bildung von Wasserstoffgasen [58].

Ähnliche Beobachtungen sind auch in den eigenen Experimenten gemacht worden. Bei Ätzexperimenten, bei denen eine starke Gasentwicklung beobachtet wurde, wie z. B. in Gegenwart von Kupfersalzen, sind ähnliche Unregelmäßigkeiten auf Silicium sichtbar geworden (**Abb. 4.5**).

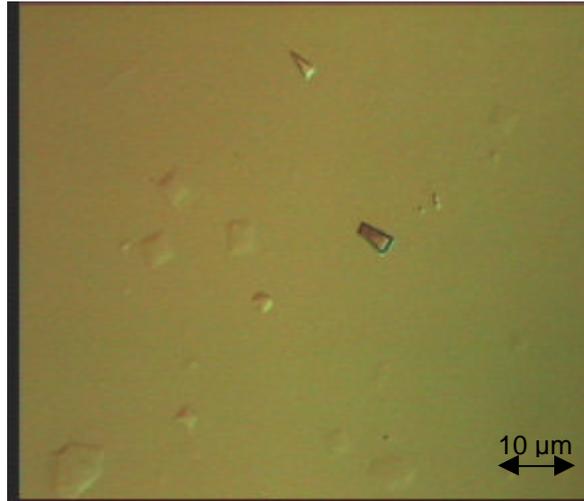


Abb. 4.5: Topographie der durch die Wasserstoffgase maskierten {100}-Siliciumoberfläche. In der KOH-Lösung sind 20 ppm Aluminium enthalten. Geätzt wurde p-Silicium bei 80°C für drei Stunden in 30%iger RdH-KOH. Der spezifische elektrische Widerstand der Siliciumwafer betrug 5-10 Ocm.

Diese Beobachtungen aus der Literatur [34] und aus eigenen Untersuchungen legen den Schluß nahe, daß die Veränderungen der Oberflächenrauigkeit z. T. von der Menge der Wasserstoffentwicklung herrühren. Wie zuvor formuliert, entstehen beim Ätzprozeß im Zuge der Reaktion zwischen Silicium und der Kalilauge pro Mol gelöstes Silicium zwei Mole Wasserstoff (**Tabelle 2.1**). In dieser Arbeit ist ein Reaktionsmechanismus dargestellt worden, bei dem in Gegenwart von Aluminium fünf Mole Wasserstoff pro ein Mol Silicium entstehen. Im Vergleich zum Ätzen in der reinen KOH-Ätzlösung findet in Gegenwart von Aluminium somit eine Steigerung der Wasserstoffkonzentration um das Zweieinhalbfache an, wodurch die Siliciumoberfläche verstärkt durch Wasserstoffbläschen maskiert werden kann. Vergleicht man die Ätzergebnisse aus z. B. **Tabelle 3.6**, wird deutlich, daß eine Kontamination der KOH-Ätzlösung mit Aluminium die Oberflächenrauigkeit der {100}-Ebenen von ca. 15 nm auf bis zu 80 nm erhöht. Die Ätzergebnisse bestätigen somit das Modell über eine Korrelation der verstärkten Oberflächenmaskierung mit zusätzlich vorhandenen Wasserstoffmolekülen in Gegenwart von Aluminium.

4.2 Einfluß des präzipitierten Sauerstoffs im Silicium auf das Ätzverhalten

In **Abb. 3.46** ist die aus den experimentell ermittelten Werten berechnete Abhängigkeit der Unterätzung vom Sauerstoffgehalt dargestellt. Dabei wird die Unterätzung durch ein Plateau für $O_i \leq 13$ ppm und für $O_i \geq 15$ ppm gekennzeichnet. Zwischen 13 und 14 ppm Sauerstoff gibt es einen Übergangsbereich, der durch die zunehmende Präzipitierung des interstitiellen Sauerstoffes bestimmt wird. Die für die Unterätzung berechneten Werte verdeutlichen, daß sich die Unterätzung durch eine Summe aus einem

sauerstoffunabhängigen Anteil $U\ddot{A}_0$ und einem sauerstoffabhängigen Anteil mittels Gleichung **Gl. 4.1** berechnen lässt:

$$U\ddot{A}_{gesamt} = U\ddot{A}_0 + U\ddot{A}_{O_i} * (1 - e^{-\frac{[O_i]}{[x]}}) \quad (\text{Gl. 4.1})$$

mit

$U\ddot{A}_0$ = sauerstoffunabhängiger Anteil der Unterätzung

$U\ddot{A}_{O_i}$ = sauerstoffabhängiger Anteil

Tabelle 4.1 dokumentiert die angepassten Parameter **Gl. 4.1**:

Tabelle 4.1: Gefittete Parameter der Boltzmann-Gleichung **Gl 4.1**.

Parameter	Wert
$U\ddot{A}_0$ [μm]	18,1393
$U\ddot{A}_{O_i}$ [μm]	56,2201
$[O_i]$ [ppm]	14

Die Sauerstoffabhängigkeit der Unterätzung von **Abb. 3.46** lässt sich damit folgendermaßen berechnen (**Abb. 4.6**):

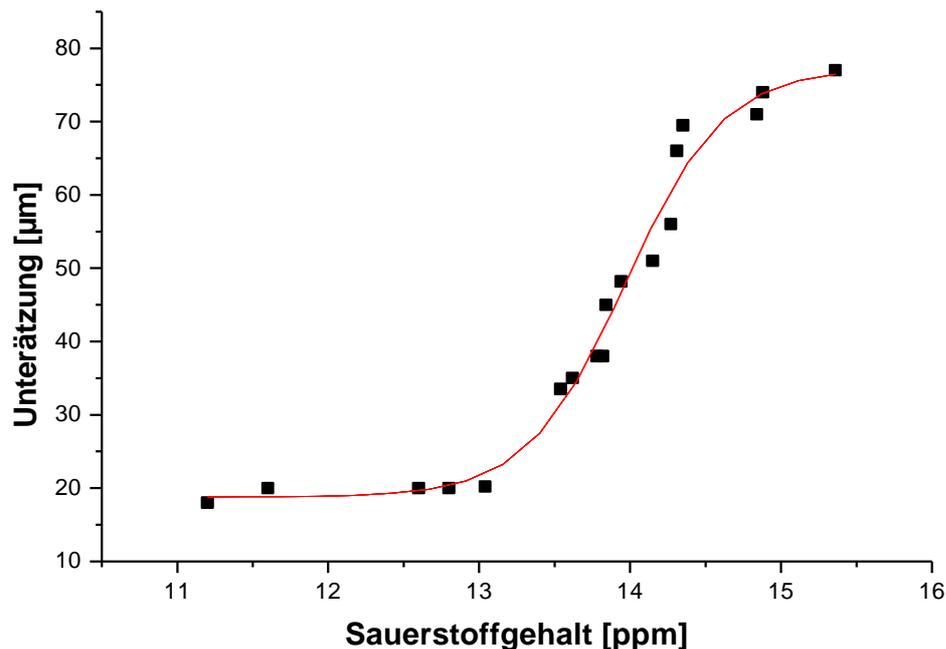


Abb. 4.6: Abhängigkeit der Unterätzung vom Sauerstoffgehalt im Silicium. Die Punkte sind Meßdaten; die durchgezogene Linie ist die Fitkurve. Geätzt wurde p-Silicium bei 80°C für fünf Stunden in 30%iger Merck-KOH. Der spezifische elektrische Widerstand der Siliciumwafer betrug 5-10 Ocm.

In **Abb. 4.6** ist der Einfluß des interstitiellen Sauerstoffs auf die laterale Unterätzung der Ätzmaske in 30 %iger KOH-Lösung dargestellt. Die Werte aus den experimentellen Ergebnissen wurden aus **Kapitel 3.6** berechnet. Die Abnahme und die Variation des Anisotropieverhältnisses sind hauptsächlich auf die Zunahme der Sauerstoffkonzentration im Silicium zurückzuführen. Für Silicium mit Sauerstoffgehalt $O_i < 13$ ppm bleibt die Maskenunterätzung beinahe konstant bei ca. 20 μm (Anisotropieverhältnis: ca. 70). Zwischen $O_i = 13$ und 15 ppm ist eine drastische Zunahme der Unterätzung auf ca. 80 μm zu verzeichnen. Das Anisotropieverhältnis nimmt dabei von 70 auf 10 ab. Ab einem interstitiellen Sauerstoffgehalt von ca. 15 ppm ist eine Sättigung der Unterätzung bei ca. 80 μm zu beobachten (Anisotropieverhältnis: 10).

Der vorrangige Grund für diese Zusammenhänge liegt in der Präzipitation des interstitiellen Sauerstoffes während Hochtemperaturprozeßschritten. Bei höheren Prozeßtemperaturen = 1000 °C findet eine Präzipitation statt, wenn die Konzentration des interstitiellen Sauerstoffes $O_i \geq 14$ ppm beträgt. Das Volumen des im Siliciumkristall präzipitierten Sauerstoffes ist etwa um das Zweifache größer als eine einfache Silicium-Sauerstoff-Bindung. Dieser Volumenzuwachs im Kristall führt zu einer Erhöhung des mechanischen Stresses im Gitter, der durch die Emission von Versetzungen und eine Reihe von anderen Kristalldefekten abgebaut werden kann. Höhere Defektdichte im Silicium führt beim Ätzen in der KOH-Ätzlösung zu einer höheren Ätzrate.

4.3 Einfluß der Oberflächenbearbeitung

Vorliegende Ergebnisse aus **Kap. 3.7.2** machen deutlich, daß ein größerer Polierabtrag der Wafer zu einer weitgehenden Entfernung der vom vorangehenden Schleifen herrührende Damage Zone führt. Weniger Defektstellen im Kristall wiederum bewirken eine Zunahme des Anisotropieverhältnisses um mindestens 10. Geringere Anisotropieverhältnis-Werte sind z. T. auch auf die Zunahme der Defekte auf der Waferrückseite durch Schleif/Polierprozeß zurückzuführen: Prozeßschwankungen im Schleif- Polierprozeß führen zu Defekten auf der Waferrückseite. Durch Schleifen erzeugte Defekte wurden dabei von einigen Wafern beim Polieren nicht vollständig abgetragen.

5 Diskussion und Ausblick

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung der Einflußparameter Kristalldefekte, Rückseitenbehandlung der Siliciumwafer und der metallischen Verunreinigung der Ätzlösung auf das anisotrope Ätzen von Silicium in KOH-Ätzlösungen.

Anisotropieverhältnis

Umfassende Ätzversuche haben zu Tage gefördert, daß Kristalldefekte, die bei einer Hochtemperaturbehandlung von Silicium mit einem Sauerstoffgehalt von mehr als 14 ppm entstehen, die Ätzraten am stärksten beeinflussen. In **Kap. 3.6** sind die Effekte des interstitiellen Sauerstoffs auf das anisotrope Ätzen von Silicium in KOH-Lösungen untersucht worden. Hierzu wurde CZ-Silicium mit einer genauen Spezifikation von 11 bis 16 ppm Sauerstoff verwendet. Das Anisotropieverhältnis nahm von 35 auf 8 ab, wobei die Maskenunterätzung von anfänglich 20 µm auf etwa 80 µm zunahm. Die Zunahme der Unterätzung bei gleichzeitiger Abnahme des Anisotropieverhältnisses ist hauptsächlich auf die interstitielle Sauerstoffkonzentration im Silicium in Kombination mit Hochtemperaturbehandlung der Siliciumwafer zurückzuführen. Eine Präzipitation von Sauerstoff im Silicium findet statt, sobald die Prozeßtemperaturen = 1000 °C liegen, und wenn die Konzentration des interstitiellen Sauerstoffes $O_i \geq 14$ ppm beträgt. Das Volumen des im Siliciumkristall präzipitierten Sauerstoffes ist etwa um das Zweifache größer als eine einfache Silicium-Sauerstoff-Bindung. Dieser Volumenzuwachs im Kristall führt zu einer Erhöhung des mechanischen Stresses im Gitter, der durch die Emission von Versetzungen und eine Reihe von anderen Kristalldefekten abgebaut werden kann. Höhere Kristalldefektdichte im Silicium führt beim Ätzen in der KOH-Ätzlösung zu einem unregelmäßigen Siliciumabtrag und insgesamt zu einer höheren Ätzrate.

Die durch den Schleifprozeß generierte Defektzone läßt sich häufig nicht vollständig durch einen anschließenden Polierschritt entfernen. So können Prozeßveränderungen bei der Rückseitenbehandlung der Wafer wie beim Schleifen und Polieren das Anisotropieverhältnis in einem Bereich zwischen 5 und 20 variieren lassen. Die Ätzergebnisse verdeutlichen weiterhin, daß eine Variation der Passivierungsart und -dicke innerhalb der angegebenen Prozeßgrenzen (**Tabelle 3.13**) das Anisotropieverhältnis zwischen 15 und 30 verändert.

In weiteren Untersuchungen ist die Ätzlösung einzeln mit den Metallionen Natrium, Aluminium, Zink, Chrom, Eisen, Nickel und Kupfer verunreinigt worden. Es ist festgestellt worden, daß das Ätzratenverhältnis mit dem Zusatz von Zink und Chrom stark, mit Eisen, Natrium und Aluminium dagegen schwach ansteigt. Es findet jedoch auch eine Abnahme des Anisotropieverhältnisses bei der Dotierung der Ätzlösung mit Kupfer und Nickel statt. Die Veränderung des Ätzratenverhältnisses ist auf unterschiedlich starke Beeinflussung

der $\langle 100 \rangle$ - und der $\langle 111 \rangle$ -Ätzrate durch die Metallionen zurückzuführen. Während die Ätzrate in $\langle 100 \rangle$ -Richtung bei Aluminium um ca. nur 3 % zunimmt, steigt sie in $\langle 111 \rangle$ -Richtung um fast 45 %. Die höchste Zunahme des Anisotropieverhältnisses ist mit Zink-Dotierung beobachtet worden: Mit 500 ppm Zink in der Ätzlösung nimmt der Wert von 64 auf 134 um mehr als 100 % zu. Es ist eine weitere Zunahme zu erwarten, denn eine Sättigung ist noch nicht erkennbar. Die größte Abnahme des Anisotropieverhältnisses von 61 auf 51 wird mit Nickel erhalten. Jedoch wird deutlich, daß mit ca. 100 ppm Nickel eine Sättigung des Anisotropieverhältnisses erreicht ist.

Der Einfluß auf das Ätzverhalten ist bei bestimmten Metallen besonders auffällig: Zink erhöht das Anisotropieverhältnis stark, Nickel verringert es. Es ist bemerkenswert, daß die $\langle 111 \rangle$ -Ätzrate in Gegenwart von solchen Metallionen zunimmt, die in der Spannungsreihe rechts vom Wasserstoff stehen. Eine Dotierung der KOH-Lösung mit Edelmetallionen bringt dagegen eine erhöhte Ätzrate in $\langle 111 \rangle$ -Richtung. Wie aus den Ätzversuchen mit Gold und Silber hervorgeht, nehmen die Werte für das Anisotropieverhältnis mit Goldzusatz bis zu einem Wert von 45 ab. Da das Anisotropieverhältnis der undotierten KOH-Lösung bei etwa 65 liegt, beträgt die Abnahme etwa 30% bei Zusatz von 500 ppm Gold. Ähnliche Ergebnisse wurden auch mit Silber erhalten. Hier nehmen die Ätzratenverhältnisse um 23% von 65 auf 51 ab. Ab 100 ppm tritt fast eine Sättigung ein, die Ätzgeschwindigkeiten steigen nur noch sehr schwach an.

Die klassische Chemie liefert bisher keine Modellansätze, die eine Reaktion zwischen Silicium, KOH-Lösung und Metallionen beschreiben. Aus vorangegangenen Experimenten ist bekannt, daß im Ätzprozeß formal Silicate und Hydrogenmoleküle entstehen [67]. Unter Berücksichtigung dieser Reaktionsprodukte sind in der vorliegenden Arbeit Reaktionsmechanismen vorgeschlagen worden, die die Auswirkung der Metalle unter dem Aspekt der Anisotropieverhältnis-Verschiebung erklären. In Gegenwart von Kupfer entsteht rein formal nur ein Mol Wasserstoff pro gelöstes Mol Silicium.

Ein auffallender Unterschied zu der Reaktion mit Kupfer in der Lauge besteht darin, daß die Reaktionsbilanz an der rechten Seite über 5 Wasserstoffmoleküle verfügt. In der Literatur ist berichtet worden, daß die während des Ätzprozesses entstehende Gase (Wasserstoffmoleküle) teilweise die Oberfläche maskieren und zu einer zeitlichen Verzögerung des Ätzprozesses führen.

Oberflächenrauigkeit

Die Oberflächenrauigkeit der $\{100\}$ - sowie der $\{111\}$ -Ebenen wird durch eine Kontamination von CZ-Silicium durch den interstitiellen Sauerstoff und die Zugabe von metallischen Zusätzen in die Ätzlösung z. T. stark erhöht. In einem Bereich von 11 bis 16 ppm Sauerstoff im Siliciumkristall nimmt die Oberflächenrauigkeit von Wafern mit Temperaturbudget von 5 bis ca. 60 nm zu. Beim Ätzen mit Natrium in der KOH-Lösung sind die höheren Rauigkeitswerte sichtbar auf die verstärkte Entstehung von Pyramiden-

Strukturen zurückzuführen. Die Pyramiden-Strukturen sind jedoch nur auf den {100}-Ebenen zu sehen. Die Erhöhung der Rauigkeitswerte bei den {111}-Ebenen sind eine Folge der zunehmenden Dichte von Krater- und Wellenstrukturen. Besonders bei einer Zugabe von Aluminium oder Zink zur Ätzlösung ist eine Anhäufung der Kraterstrukturen beobachtet worden, wodurch die Oberflächenrauigkeit sich stark erhöht, wie beispielsweise bei Zn um das Dreifache von 24 auf 72 nm. In Anwesenheit von Metallionen wie Kupfer, Chrom, Eisen und Nickel kann die ca. 60% ige Zunahme der Rauigkeit nicht auf die Entstehung von bestimmten Strukturen wie Pyramiden, Krater oder Wellen zurückgeführt werden. Hier werden vielmehr Metallsalze in Metalle reduziert und auf Silicium abgeschieden. Die Inhomogenität dieser 'Abscheidung' ist als eine Ursache für die steigende Rauigkeit anzusehen.

Konvexe Ecken

In den Ätzuntersuchungen ist beobachtet worden, daß eine metallische Kontamination der Ätzlösung einen sehr großen Einfluß auf den Winkel an konvexen Ecken hat. Wie ermittelt, nimmt der Winkel an der konvexen Ecke mit steigender Konzentration der Metallionen von ca. 150° auf ca. 144° ab. Außerdem werden die freigeätzten Flächen an konvexen Ecken durch den Zusatz von Metallionen sichtbar rauher. Die Stufen, die durch die langsam ätzenden {111}-Ebenen entstehen, verschwinden bei hohen Metallkonzentrationen. Dabei werden die zuerst gut sichtbaren Stufen mit zunehmendem Metallgehalt zu undefinierbaren Flächen geformt. Bei 500 ppm Metall in der Ätzlösung entstehen neue, sehr rauhe Flächen, die nicht einer bestimmten kristallographischen Ebene zugeordnet werden können und in der Literatur als „Mischebenen“ bezeichnet werden [66]. Es wird angenommen, daß sie sich durch eine metallisch induzierte Katalyse sehr leicht abtragen lassen und neue, kristallographisch unbestimmbare Flächen zu Tage bringen.

Die Ätzergebnisse dieser Arbeit machen deutlich, daß Kristalldefekte wie z. B. Stapelfehler im Siliciumkristall einen sehr großen Einfluß auf das Ätzverhalten von Silicium in KOH-Ätzlösungen haben. Die Ursache für die Entstehung der Defekte ist der Streß im Kristall, induziert einerseits durch den Volumenzuwachs durch die Sauerstoffpräzipitation. Wenn aufgrund des Prozeßablaufs nicht auf die Temperschritte verzichtet werden kann, sollte eine Spezifikation der Wafer auf 14 ppm Sauerstoff eingegrenzt werden. Als zukünftige Aufgaben wird der Vorschlag einer optimalen Zusammensetzung für die Ätzlösung KOH angesehen. Experimentelle Untersuchungen haben zu Tage gefördert, daß die Anwesenheit von Natrium, Zink und Aluminium das Anisotropieverhältnis erhöht. Die Anreicherung der Ätzlösung mit diesen Metallen kann daher im Hinblick auf das Anisotropieverhältnis ein wirksameres Ätzergebnis liefern. Die freigeätzten Kavernen werden in Gegenwart von Metallen stark rau und wellenartig, was sich für den Einsatz in der Mikrooptik als nachteilig erweisen kann.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Technischen Universität Berlin, Forschungsschwerpunkt „Technologien der Mikroperipherik“, im Rahmen eines DFG-Projektes. Der Zweiteil der Arbeit wurde bei Robert Bosch GmbH am Standort Reutlingen (K8) angefertigt. Die folgenden Personen hatten entscheidenden Anteil an der Entstehung dieser Arbeit; ihnen gilt mein besonderer Dank:

Herrn Professor Dr.-Ing. Ernst Obermeier danke ich für die Übertragung der Aufgabenstellung und die stets engagierte Betreuung dieser Arbeit.

Herrn Dr. Jiri Marek und Herrn Dr. Horst Münzel danke ich für die Ermöglichung der zweiten Phase der Doktorarbeit bei K8/STZ.

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Dr. Stefan Finkbeiner für die hervorragende Betreuung während der letzten zwei Jahre der vorliegenden Arbeit. Ich habe von unserer Zusammenarbeit sowohl fachlich als auch persönlich sehr profitiert.

Herrn Dipl.-Phys. Peter Krause und Herrn Dr.-Ing. Otto Dorsch danke ich für die Einführung in die Prozeßtechnologie an der TU Berlin und für die hilfreichen Diskussionen.

Frau Daniela Cermelj, Herrn Namik Icöz und Herrn Dimos Poulkos gilt mein besonderer Dank für ihre stets engagierte Unterstützung während der technologischen Arbeiten.

Allen anderen Mitarbeitern des Forschungsschwerpunktes „Technologien der Mikroperipherik“ der TU Berlin, des Sensortechnologiezentrums K8/STZ und der Fertigung mikromechanischer Sensoren RtW1/FIS danke ich für ihre Hilfe und Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit.

Literaturverzeichnis

- [1] K. E. Petersen: „Silicon as a mechanical material“, IEEE Proc. 70 (1982) 420-457.
- [2] Stefan Hein, Dissertation an der Technischen Universität Berlin
„Mikromechanischer kapazitiver Differenzdrucksensor mit hoher Überlastfestigkeit in Silicium/Glas-Technologie“ (1995).
- [3] D. L. Kendall, Ann. Rev. Mater. Sci. 9 (1979) 373-403.
- [4] K. Sato et al.: „Characterization of anisotropic etching properties of single-crystal silicon: surface roughening as a function of crystallographic orientation“ MEMS98, Heidelberg/Germany (1998) 201.
- [5] I. Zubel et al. : „Silicon anisotropic etching in alkaline solutions I. The geometric description of figures developed under etching Si (100) in various solutions“ Sensors and Actuators A70, (1998) 250.
- [6] V. Karanassios et al. : „Anisotropic Wet Chemical Etching of Si for Chemical Analysis Applications“ Sensors and Materials, Vol. 9, No. 7 (1997) 395.
- [7] H. Seidel, L. Csepregi, H. Baumgärtel, A. Heuberger: „ Anisotropic etching of crystalline silicon in alkaline solutions - Part I“ J. Electrochem. Soc., 137 (1990) 3612.
- [8] H. Reichl, E. Obermeier et al.: „Meß- und Prüftechnik – Halbleitersensoren“ Expert Verlag, 89ff. (1989)
- [9] H. Seidel, L. Csepregi, H. Baumgärtel, A. Heuberger: „ Anisotropic etching of crystalline silicon in alkaline solutions- Part II“ J. Electrochem. Soc., 137 (1990) 3626.
- [10] E. Herr, H. Baltes: „KOH etch rates of high-index planes from mechanically prepared silicon crystals“, Transducers (1991) 807-810.
- [11] P. H. Hesketh et al. „High index plane selectivity in silicon anisotropic etching in aqueous potassium hydroxide and cesium hydroxide“ Thin Solid Films, 215, 58 (1992).
- [12] A. F. Holleman, E. Wiberg: Lehrbuch der Anorganischen Chemie; W. de Gruyter, Berlin New York, (1985) 734.
- [13] Handbook of Comprehensive Inorganic Chemistry, (1973) 1335.

- [14] E. D. Palik, V. M. Bermudez, O. J. Glembocki: „Ellipsometric study of orientation-dependent etching of silicon in aqueous KOH“ J. Electrochem. Soc., 132 (1985) 871.
- [15] H. Seidel: „Der Mechanismus des Siliziumätzens in alkalischen Lösungen“, Dissertation, FU Berlin (1986).
- [16] R. M. Finne, D. L. Klein: „A water-amine-complexing agent system for etching silicon“ J. Electrochem. Soc., Solid State Science, 114 (9) (1967) 965-970.
- [17] H. Gerischer, M. Lübke: „The electrochemical behavior of n-type silicon (111)-surfaces in fluoride containing aqueous electrolytes“ Ber. Bunsenges. Phys. Chem 91, (1987) 394-398.
- [18] D. L. Kendall: „On etching very narrow grooves in silicon“ Appl. Phys. Lett., 26 (4) (1975) 195-198.
- [19] R. Parsons, Handbook of Electrochemical Constants, Butterworths, London, 1959.
- [20] P. W. Atkins: „Physikalische Chemie“, 3. Auflage, (1985), 865.
- [21] E. D. Palik et al. : „Study of the Etch-Stop Mechanism in Silicon“ J. Electrochem. Soc., 129, 9 (1982) 2051.
- [22] H. Camon, D. Esteve: „Micromachining: First development of an atomic scale chemical etching simulator“ Micro Mechanics Europe, Technical Digest, Berlin, (1990) 13-18.
- [23] O. Dorsch, A. Hein, E. Obermeier: „Effects of dissolved silicon on the anisotropic etching of silicon in aqueous KOH-solutions“, Transducers 97, Chicago, USA (1997).
- [24] S. Büttgenbach, O. Than: „Simulation of anisotropic chemical etching of crystalline silicon using a cellular automata model“ Sensors and Actuators A 45 (1994) 85-89.
- [25] N. Moldovan, M. Ilie: „Progresses in the physics of etching-growth processes for micromachining“ Microsystem Technologies (1991) 203-207.
- [26] C. H. Sequin: „Computer simulation of anisotropic crystal etching“ Transducers, San Francisco, (1991) 801-806.
- [27] A. Koide: „Simulation of two-dimensional etch profile of silicon during orientation-dependent anisotropic etching“ IEEE Micro Electro Mechanical Systems, (1991) 216-220.
- [28] J. Fruehauf: „Simulation of orientation dependent etching of masked silicon substrates“ MME, Berlin (1990) 180-185.

- [29] T. J. Hubbard: „Emergent faces in crystal etching“ J. Microelectromechanical Systems, Vol. 3, (1994) 19-28.
- [30] U. Heim: „Simulation of wet anisotropic etching in silicon“ Microsystem Technologies (1991) 197-202.
- [31] J. N. Shepherd: „Prediction of anisotropic etching in (100) silicon“ Micro Mechanics Europe, Technical Digest, Berlin, (1990) 241-246.
- [32] R. A. Buser, N. F. de Rooij: „From the mask layout to the performance of a device: A complete CAD system for micromachined monocrystalline silicon structures“ Micro Mechanics Europe, Technical Digest, Berlin, (1990) 7-12.
- [33] S. A. Campbell, D. J. Schiffrin et al. : „Chemical and electrochemical anisotropic dissolution of silicon in ethylenediamine + pyrocatechol + water media“, J. Electroanal. Chem. 344 (1993) 211-233.
- [34] S. A. Campbell, D. J. Schiffrin et al. : „Inhibition of pyramid formation in the etching of Si p{100} in aqueous potassium hydroxide-isopropanol“, J. Micromech. Microeng. 5 (1995) 209-218.
- [35] I. Zobel: „Silicon anisotropic etching in alkaline solutions II: On the influence of anisotropy on the smoothness of etched surfaces“ Sensors and Actuators A70 (1998) 260-268.
- [36] T. A. Kwa, R. F. Wolffenbuttel: „Effect of solution contamination on etched silicon surfaces“, MicroMechanics Europe/Pisa (1994) 36-39.
- [37] D. L. Kendall: „A new theory for the anisotropic etching of silicon and some underdeveloped chemical micromachining concepts“ J. Vac. Sci. Technol. A 8(4), (1990) 3598-3605.
- [38] Y. H. Seo, M. H. Yun, K. S. Nahm: „Mechanism of Si etching reaction in aqueous solutions“, J. Vac. Sci. Technol. B 11(1), (1993) 70-77.
- [39] G. Schumicki, P. Seegebrecht: „Prozeßtechnologie“, Springer Verlag (1991).
- [40] E. Dornberg, Dissertation an der Katholischen Universität Leuven „Prediction of OSF Ring dynamics and Grown-in Voids in Czochralski Silicon Crystals“ (1997).
- [41] T. Kinney et al.: „Quantitative assessment of an intergrated hydrodynamic thermal-capillary model for large-diameter Czochralski growth of silicon: Comparison of predicted temperature field with experiment“ J. Crystal Growth 126, 413 (1993).
- [42] T. Kinney et al.: „Application of turbulence modeling to the intergrated hydrodynamic thermal-capillary model of Czochralski growth of silicon“ J. Crystal Growth 132, 551 (1993).

- [43] Q. Xiao et al.: „Bulk-flow versus thermal capillary models for Czochralski growth of semiconductors“ J. Crystal Growth 132, 551 (1993).
- [44] J. Baumgartl et al.: „Global simulation of heat transport including melt convection in a Czochralski crystal growth process-combined finite element / finite volume approach“ Mat. Sci. And Eng. A173, 9 (1993).
- [45] H. Leister et al.: „Numerical simulation of a 3D Czochralski-melt flow by a finite volume multigrid-algorithm“ J. Crystal Growth 123, 567 (1992).
- [46] K. Kakimoto et al. : „Flow instability of the melt during Czochralski Si crystal growth: Dependence on growth conditions; a numerical simulation study“ J. Crystal Growth 139, 197 (1994).
- [47] K. Kakimoto et al. : „Natural and forced convection of molten silicon during Czochralski single crystal growth“ J. Crystal Growth 94, 116 (1989).
- [48] U. Goesele et al.: „Co-precipitation of carbon and oxygen in silicon: the dominant flux criterion“ Jpn. J. Appl. Phys. 32, 4857 (1993).
- [49] W. Wijaranakula, J. Matlock: „A formation of crystal defects in carbon-doped Czochralski-grown silicon after a three-step internal gettering anneal“ J. Electrochem. Soc. 138, 2153 (1991).
- [50] W. Wijaranakula: „Oxygen diffusion in carbon-doped silicon “ J. Appl. Phys. 98, 6538 (1990).
- [51] T. Fukuda: „Mechanical strength of Czochralski silicon crystals with carbon concentrations from 10^{14} to 10^{16} cm⁻³.“ J. Appl. Phys. Lett. 65, 1376 (1994).
- [52] W. Wijaranakula: „Oxygen precipitation and defects in heavily doped Czochralski silicon“ J. Appl. Phys. 72, 2713 (1992).
- [53] W. Wijaranakula: „Morphology of oxide precipitates in Czochralski silicon degenerately doped with boron“ J. Appl. Phys. 72, 4026 (1992).
- [54] B. Gupta et al.: „Oxygen precipitation in heavily boron-doped silicon“ J. Appl. Cryst. 24, 576 (1991).
- [55] S. Bains et al.: „Oxygen Precipitation In Heavily Doped Silicon“ J. Electrochem. Soc. 137, 647 (1990).
- [56] H. Reichl, E. Obermeier et al.: „Meß- und Prüftechnik – Halbleitersensoren“ Expert Verlag, 49ff. (1989).
- [57] C. Merveille “Surface quality of {111} side-walls in KOH-etched cavities” Sensors and Actuators A60, (1997) 244.

- [58] H. Rauh: „Wacker’s Atlas for Characterization of Defects in Silicon”.
- [59] G. Ensell: „Alignment of Mask Patterns of Crystal Orientation“ Transducers 95, Stockholm, Sweden (1995).
- [60] A. Hein, O. Dorsch, E. Obermeier: „Effects of metallic impurities on anisotropic etching of silicon in aqueous KOH-solutions”, Transducers 97, Chicago, USA (1997).
- [61] A. Hein, S. Finkbeiner et al. „The Effects of Impurities in Silicon on Anisotropic Etching in KOH-Solutions“, MST 98, Postdam, Germany (1998).
- [62] C. H. Özdemir et al.: „New phenomena observed in electrochemical micromachining of silicon“ Sensors and Actuators A 34 (1992) 87-93.
- [63] B Shen, R. Zhang et al.: „Precipitation behaviors of Cu and Fe an Frank-type partial dislocations in Czochralski-grown silicon“, Appl. Phys. Lett. 68, 2 (1996).
- [64] A. Hein, S. Finkbeiner et al. „The Effects of Thermal Treatment of CZ-and FZ-Silicon on Crystal Defect Formation and the Etching Behavior during Anisotropic Etching in KOH-Solutions“, Transducers 99, Sendai, Japan (1999).
- [65] D. L. Kendall et al.: „The waggon wheel method applied around the [011] zone of silicon „ Electrochem. Soc. Extended Abstr. Montreal, Canada, 82-1 (1982) 209-210.
- [66] Jander, Blasius: „Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum“, 12. Auflage, 353 (1987).
- [67] Pine, Hendrickson, Cram, Hammond: „Lehrbuch der Organische Chemie“ 300ff. (1988).
- [68] A. F. Hollemann, E. Wiberg: „Lehrbuch der anorganischen Chemie“, 33. Edition, (1985), 218 ff.
- [69] U. Heim: „Untersuchungen zur Simulation des naßchemisch anisotropen Ätzens von Einkristallen“, Dissertation, TU Ilmenau, 1995.

Lebenslauf der Verfasserin

- 12.06.1967 Geboren in Mersin / Türkei
- 1973 - 1978 Grundschule in Mersin / Türkei
- Mai 1988 Abitur an der Goetheschule Einbeck, Gymnasium (Niedersachsen)
- 1988 - 1994 Studium der Chemie mit Verfahrenstechnik an der Technischen Universität Berlin
- Juli 1994 Abschluß des Hauptdiploms in `Chemie mit Verfahrenstechnik` an der Technischen Universität Berlin
- Okt. '94-Dez.'97 Wissenschaftliche Mitarbeiterin an der TU Berlin, Forschungsschwerpunkt „Technologien der Mikroperipherik“
- Jan. '98-Okt.'99 Doktorandin bei Robert Bosch GmbH in Reutlingen
- Seit Okt.'99 Prozeßingenieurin bei Robert Bosch GmbH in Reutlingen