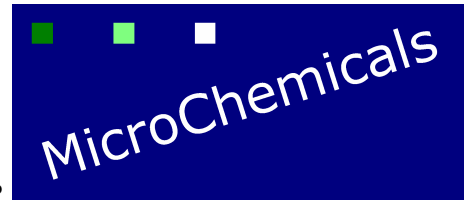


Ätzen von Silicium ...

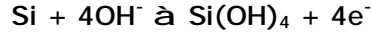
... Mechanismen und Ätzgemische



Zuletzt aktualisiert am 15. 03. 2006

n Anisotropes Ätzen von Silicium

Stark alkalische Medien (pH>12) wie wässrige KOH- oder TMAH-Lösungen ätzen kristallines Silicium über die Summenformel

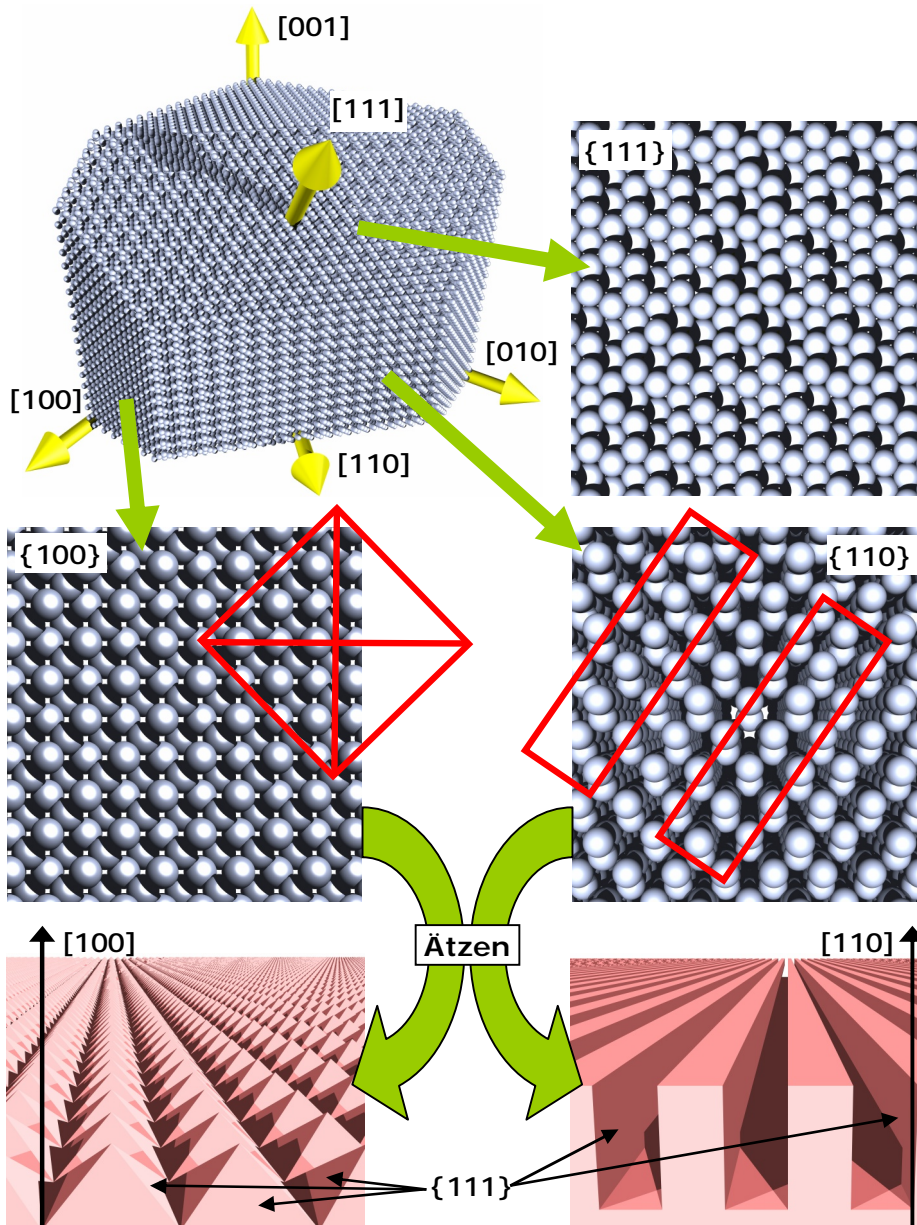


Da die Si-Atome der verschiedenen Kristallebenen für die Ätzreaktion unterschiedliche **Aktivierungsenergien** aufweisen, und KOH Ätzen von Si nicht diffusions- sondern **Ätzraten-limitiert** ist, erfolgt der Ätzvorgang **anisotrop**: Während die {100}- und {110}-Ebenen geätzt werden, bilden die stabilen {111}-Ebenen einen Ätzstop:

§ (111)-orientierte Si-Wafer werden kaum angegriffen.

§ (100)-Wafer bilden Pyramiden mit quadratischer Grundfläche und {111}-Ebenen als Mantelflächen, welche z.B. auf kristallinen Si-Solarzellen zur Verringerung der Lichtreflexion realisiert werden.

§ (110)-Wafer bilden rechtwinklige Gräben mit {111}-Ebenen als Flanken, wie sie in der Mikromechanik und Mikrofluidik Verwendung finden.



Die Anisotropie, die absoluten Ätzraten und die Homogenität des Ätzens hängen neben der Ätztemperatur u.a. von Defekten im Silicium als auch **Verunreinigungen** der Ätze durch Metallionen als auch den bereits geätzten und gelösten Silionen ab. Auch die Dotierung des Si spielt eine große Rolle: Bortdotiertes Si bildet beim Ätzen Borsilikat-Glas, welches ab hohen Bortdotierungen (10^{19} cm^{-3}) als Ätzstopp wirkt.

Die umseitige Tabelle zeigt Ätzraten, Ätzselektivitäten bzgl. verschiedener Kristallebenen und die Ätzrate üblicher Hartmasken (Si_3N_4 und SiO_2) für unterschiedliche Ätzmedien:

Ätzmedium	Ätzratenverhältnis		Ätzrate (absolut)			Vorteile (+) Nachteile (-)
	(100)/(111)	(110)/(111)	(100)	Si ₃ N ₄	SiO ₂	
KOH (44%, 85°C)	300	600	1.4 µm/min	<1 Å/min	14 Å/min	(-) metallionenhaltig (+) stark anisotrop
TMAH (25%, 80°C)	37	68	0.3-1 µm/min	<1 Å/min	2 Å/min	(-) schwach anisotrop (+) metallionenfrei
EDP (115°C)	20	10	1.25 µm/min	1 Å/min	2 Å/min	(-) schwach anisotrop, giftig (+) metallionenfrei, metallische Ätzmasken möglich

n Isotropes Ätzen von Silicium und SiO₂ mit HF/HNO₃

Ätzmechanismus, Ätzraten und Selektivität

Der grundlegende chemische Ätzmechanismus beim isotropen Ätzen von Si (Schritte 1-4) und SiO₂ (nur Schritt 4) mit HF/HNO₃-Gemischen gestaltet sich wie folgt:

- | | |
|--|--|
| (1) Bildung von NO ₂ (HNO ₂ stets in Spuren in HNO ₃): | $\text{HNO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow 2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ |
| (2) Oxidation von Silizium durch NO ₂ : | $2\text{NO}_2 + \text{Si} \rightarrow \text{Si}^{2+} + 2\text{NO}_2^-$ |
| (3) Bildung von SiO ₂ : | $\text{Si}^{2+} + 2(\text{OH})^- \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{H}_2$ |
| (4) Ätzen von SiO ₂ : | $\text{SiO}_2 + 6\text{HF} \rightarrow \text{H}_2\text{SiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ |

Demnach dient HNO₃ zur Oxidierung des Si zu SiO₂, und HF zu dessen Ätzen.

Wie das Ätzdreieck (rechts) zeigt, fördern hohe HF:HNO₃-Verhältnisse über den Oxidationsschritt (1)-(3) das Raten-limitierte Ätzen von Si mit stark temperaturabhängiger Ätzrate.

Geringe HF:HNO₃-Verhältnisse fördern diffusionslimitiertes Ätzen geringerer Temperaturabhängigkeit über Schritt (4). HNO₃-freie HF-Ätzen greifen Silizium nicht an.

Die Ätzrate von SiO₂ ist durch die HF-Konzentration bestimmt, da hier die Oxidation (1)-(3) keine Rolle spielt. Verglichen mit thermischem Oxid zeigt abgedichtetes (z.B. CVD) SiO₂ aufgrund seiner Porosität eine höhere Ätzrate; ‚nasses Oxid‘ aus gleichem Grund eine etwas höhere Ätzrate als ‚trockenes Oxid‘.

Eine genaue Kontrolle der Ätzrate erfordert Temperaturnauigkeiten von ± 0.5°C.

Die Zugabe von Essigsäure verbessert zum einen die Benetzung der hydrophoben Si-Oberfläche und wirkt zum anderen als chemischer Puffer für die Salpetersäure. Durch beide Effekte erhöht sich die Ätzrate bei verbesserter Homogenität der geätzten Tiefe.

Dotiertes (n- und p-Typ) Si sowie Phosphor-dotiertes SiO₂ ätzen schneller als undotiertes Si oder SiO₂.

Gepufferte Flusssäure

Ätzen von Si- und SiO₂ verbraucht über die Reaktion $\text{SiO}_2 + 4\text{HF} \rightarrow \text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ F⁻-Ionen. Mit Ammoniumfluorid gepufferte HF (BHF = NH₄F + H₂O + HF) bewirkt:

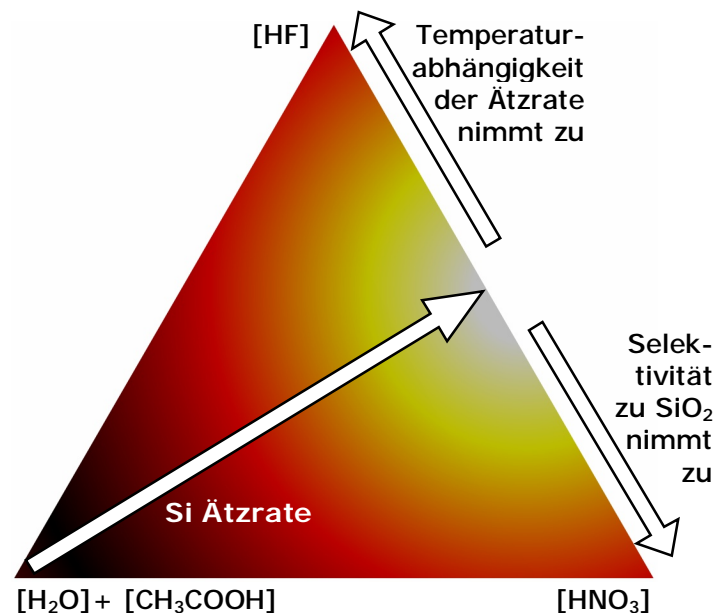
§ Die Aufrechterhaltung der Konzentration freier F⁻-Ionen über $\text{NH}_4\text{F} \rightarrow \text{HF} + \text{NH}_3$, für eine konstante und kontrollierbare Ätzrate sowie homogenes Ätzen

§ Eine Erhöhung der Ätzrate über hochreaktive HF₂⁻-Ionen

§ Eine höhere Stabilität der Lackätzmaske

§ Ein Anstieg im pH-Wert (→ verringerte Neigung zu Unterätzen u. Lackablösung)

! Trotz der höheren Reaktivität hat stark gepufferte Flusssäure einen pH-Wert von bis zu 7 und kann über chemische Indikatoren u.U. nicht nachgewiesen werden



n Unsere Silicium-Ätzen

...

n Angebot, Muster? Ihre Anfrage ...

Bitte richten Sie Ihre Anfrage nach einem unverbindlichen Angebot oder/und einem Testgebilde an:

MicroChemicals GmbH
Schillerstrasse 18
89077 Ulm
Fon: +49 (0)731 36080 409
Fax: +49 (0)731 36080 908
e-mail: sales@microchemicals.com
Internet: www.microchemicals.com

Vielen Dank für Ihr Interesse!

n Gewährleistungsausschluss

Alle in diesem Informationsblatt enthaltenen Zahlen und Beschreibungen sind nach bestem Wissen und Gewissen zusammengestellt. Dennoch können wir keine Garantie für die Korrektheit dieser Angaben übernehmen.

Insbesondere bezüglich der Rezepturen für chemische (Ätz-)Prozesse übernehmen wir keine Gewährleistung für die korrekte Angabe der Bestandteile, der Mischverhältnisse, der Herstellung der Ansätze und deren Anwendung. Die sichere Reihenfolge des Mischens von Bestandteilen einer Rezeptur entspricht üblicherweise nicht der Reihenfolge ihrer Auflistung in Tabellen etc. Normalerweise werden Säuren in den Verdünner (z.B. Wasser) gegeben, stärkere Säuren in schwächere, und oxidierende Medien zuletzt zugegeben.

Wir garantieren nicht für die Richtigkeit oder Vollständigkeit von Hinweisen auf (u.a. gesundheitliche, arbeitssicherheitstechnische) Gefahren, die sich bei der Anwendung der in diesem Informationsblatt beschriebenen Chemikalien ergeben (können).

Grundsätzlich ist jeder Mitarbeiter dazu angehalten, sich im Zweifelsfall in geeigneter Fachlektüre über die beschriebenen Chemikalien und ihre Auswirkungen vorab ausreichend zu informieren, um Schäden an Personen und Material auszuschließen.