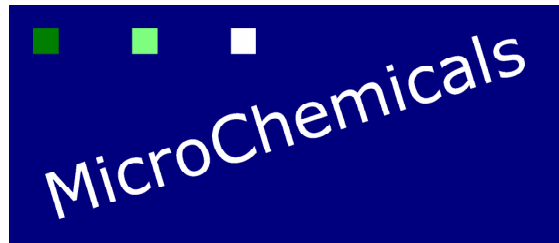


Nasschemisches Ätzen



Version: 2007-03-27

Quelle: www.microchemicals.eu/technische-infos

Ätzen und Lösen

Ätzen bedeutet das Aufbrechen der chemischen Bindungen innerhalb eines Festkörpers. Das nachfolgende Lösen der Ätzprodukte im Ätzmedium basiert auf der Überwindung intermolekularer/-atomarer Wechselwirkungen.

Säuren und Basen: Oxidation und Reduktion

Reines Wasser enthält über die Autoprotolyse $H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$ bei Raumtemperatur ca. 10^{-7} mol H_3O^+ und OH^- pro Liter, was gemäß

$$pH = -\log_{10} [H_3O^+]$$

einem neutralen pH-Wert von 7 entspricht. Da die Autoprotolyse thermisch aktiviert ist, beträgt der pH-Wert von 100°C heißem Reinstwasser bereits ca. 6. Die folgende Tabelle gibt einige Beispiele für pH-Werte:

Stoff	HCl (20%)	Magen-saft	Haushalts-essig	DI-H ₂ O	Seifen-lauge	KOH (1.4%)	KOH (50%)
pH-Wert	-1	1-3	3	7	8-12	13	14.5

Säuren als Protonendonatoren erhöhen in wässrigen Lösungen über die Abgabe (Dissoziation) von Protonen (Bsp. Salzsäure: $HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$) die Konzentration an H_3O^+ -Ionen, wodurch der pH-Wert sinkt. Ein Maß für die Stärke einer Säure ist der Dissoziationsgrad in wässrigen Lösungen, der über den pK_s-Wert gemäß

$$pK_s = -\log_{10} \left(\frac{[H_3O^+] \cdot [dissoziierte Säure^-]}{[undissoziierte Säure]} \right)$$

definiert ist. Sehr starke Säuren wie $HClO_4$, HI, HCl oder H_2SO_4 sind als wässrige Lösung nahezu vollständig dissoziiert, den pK_s-Wert einiger weniger starken Säuren bei Raumtemperatur zeigt folgende Tabelle:

Stoff	HNO ₃	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄	HF	HNO ₂	CH ₃ COOH	H ₂ CO ₃
pK _s -Wert	-1.32	2.13	1.92	3.14	3.35	4.75	6.52

Die starke Tendenz von H_3O^+ , unter Aufnahme eines Elektrons Protonen abzugeben begründet die oxidierende Wirkung von Säuren.

Basen als Protonenakzeptoren erhöhen in wässrigen Lösungen die Konzentration an OH^- -Ionen. Nach dem Massenwirkungsgesetz bleibt bei gegebener Temperatur das Produkt $[H_3O^+] \cdot [OH^-]$ konstant, so dass die H_3O^+ -Konzentration sinkt, folglich der pH-Wert steigt. Analog zu Säuren lässt sich die Stärke einer Base in wässrigen Lösungen definieren:

$$pK_B = -\log_{10} \left(\frac{[OH^-] \cdot [dissoziierte Base^+]}{[undissoziierte Base]} \right)$$

Stoff	NaOH	KOH	S ²⁻	PO ₄ ³⁻	NH ₃	HS ⁻	F ⁻
pK _B -Wert	0.2	0.5	1.0	1.67	4.75	7.08	10.86

Die Tendenz der OH^- -Ionen, ein Elektron abzugeben begründet die reduzierende Wirkung von Basen.

Fotolacke, Entwickler, Remover, Haftvermittler, Ätzchemikalien und Lösemittel ...

Fon: +49 (0)731 36080-409 Fax: +49 (0)731 36080-908 e-Mail: sales@microchemicals.eu

Chemische Puffer

Chemische Puffer sind Substanzen, welche den pH-Wert einer Lösung trotz Zugabe oder Entnahme von H_3O^+ - oder OH^- -Ionen (z. B. über Verunreinigungen oder Verbrauch der Ätzflüssigkeit) auf einem vorgegebenen Wert nahezu konstant halten. Sie erfüllen diese Aufgabe, indem sie H_3O^+ - und OH^- -Ionen binden (bzw. über die Freisetzung ihrer konjugierten Säure/Base neutralisieren), wenn deren Konzentration steigt - und sie freisetzen, wenn sie sinkt. Pufferlösungen sind schwache (unvollständig dissoziierte) Säuren/Basen und deren konjugierte Basen/Säuren (bzw. Salze).

Komplexbildung

Zur Unterdrückung des Wiedereinbaus bereits geätzter Teilchen in das zu ätzende Medium kann über entsprechende Additive in der Ätzlösung die Bildung sog. Komplexe mit den geätzten Teilchen ermöglicht werden. Ein Komplex ist eine Struktur, bei der ein Zentralatom (meist ein Metallion = das geätzte Element), das in seiner Elektronenkonfiguration Lücken aufweist, von einem oder mehreren Molekülen oder Ionen (den Liganden) umgeben ist, die jeweils mindestens ein freies Elektronenpaar für die Bindung zur Verfügung stellen. Ein Beispiel ist die Bildung von Tetrachloraurat beim Ätzen von Gold in Königswasser.

Lösen, Diffusion und Konvektion

Um eine Anlagerung (u. U. Passivierung) bereits geätzten Materials - als Ion oder Komplex - auf der Oberfläche des zu ätzenden Stoffes zu verhindern, muss die Ätzlösung eine ausreichende Löslichkeit für das geätzte Medium aufweisen.

Um sowohl frische Ätzlösung an die Oberfläche des zu ätzenden Mediums gelangen zu lassen, als auch die Wiederanlagerung des bereits geätzten Materials zu unterdrücken, muss dieses so rasch wie möglich von der zu ätzenden Oberfläche abtransportiert werden. Hierfür kommen grundsätzlich zwei Mechanismen zum Tragen:

Diffusion: Bei Raumtemperatur besitzen Atome thermische Geschwindigkeiten von mehreren 100 m/s. Durch die in Flüssigkeiten geringe mittlere freie Weglänge resultiert daraus jedoch eine ungerichtete Zitterbewegung, welche Konzentrationsgradienten nur sehr langsam abbaut.

Konvektion: Entweder durch Gasbildung beim Ätzen, Wärmeentwicklung exothermer Ätzreaktionen oder äußeren Einfluss induziert ist Konvektion eine Voraussetzung dafür, dass der geätzte Stoff rasch auch über makroskopische Distanzen abtransportiert und so eine räumlich und zeitlich homogene Ätzrate erzielt wird.

(Edel-)metalle beim Ätzen: Energie, Entropie und Enthalpie

Während z. B. beim Ätzen von SiO_2 weniger die Protonenabgabe der (mit einem pK_s -Wert > 3 nicht sehr starken) Flusssäure, als vielmehr die F^- -Ionen die Hauptrolle beim Ätzen spielen, ist das Ätzen von Metallen im Wesentlichen eine Oxidation des Metalls durch die vom H_3O^+ abgegebene Protonen, welche dabei gemäß:



zu H reduziert werden. Würde man nur energetische Aspekte des Ätzens beachten, könnten nur Metalle geätzt werden, bei denen obige Reaktion exotherm (Änderung der inneren Energie $\Delta U < 0$) abläuft, d. h. Metalle mit einem Normalpotential E_0 größer als das des Wasserstoffs (welches willkürlich auf Null festgelegt wurde). Zu diesen Metallen zählen alle unedlen Metalle.

Dass auch Edelmetalle mit einem $E_0 > 0$ (Beispiel: das leicht ätzbare Kupfer mit $E_0 = +0.34$) geätzt werden können liegt daran, dass - wie jede andere Reaktion auch - eine Ätzreaktion stattfindet, wenn die Änderung der freien Enthalpie $\Delta F = \Delta U - T \cdot \Delta S$ negativ ist, d. h. das Produkt aus Temperatur T und Entropieänderung ΔS positiver als die Änderung der inneren Energie. Ein positives ΔS ist z. B. durch die Zunahme der Zahl der Translations- und räumlichen Freiheitsgrade durch den Übergang vom Festkörper in die Lösung oder der gelösten Stoffe in die Gasphase gegeben.

Elektronenschalen und Normalpotential

Sowohl die sehr reaktiven Alkalimetalle (Li, K, Na...) als auch viele der inerten Edelmetalle (Au, Ag, Pt...) besitzen ein s-Orbital mit einem ungepaarten Elektron. Während dieses bei Alkalime-

tallen sehr leicht an Reaktionspartner abgegeben werden kann (Oxidation), ist es bei Edelmetallen vergleichsweise stark gebunden (positives Normalpotential).

Dies liegt u. a. daran, dass ein Edelmetallatom neben einem (im Falle von Au, Ag, Pt...) **unvollständig** gefüllten s-Orbital der Hauptquantenzahl n („Schale“) ein **vollständig gefülltes** d-Orbital der Hauptquantenzahl $n-1$ besitzt (Beispiel Elektronenkonfiguration Gold: $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^1$). Dieses d-Orbital ragt teilweise über das s-Orbital hinaus und schirmt es räumlich gegen mögliche Reaktionspartner ab. Hinzu kommt, dass der Atomkern aus Sicht des ungepaarten s-Elektrons elektrostatisch nur durch den weiter innen liegenden Anteil des d-Orbitals abgeschirmt ist, und das s-Elektron somit stärker an den Kern gebunden wird.

Manche Edelmetalle besitzen keine ungepaarten Elektronen in ihrer Hülle. Das äußerste s-Orbital ist entweder leer (wie z. B. bei Palladium) oder vollständig mit einem Elektronenpaar gefüllt (z. B. bei Iridium), was die chemische Stabilität weiter erhöht. So löst sich Iridium erst in 100°C heißem Königswasser.

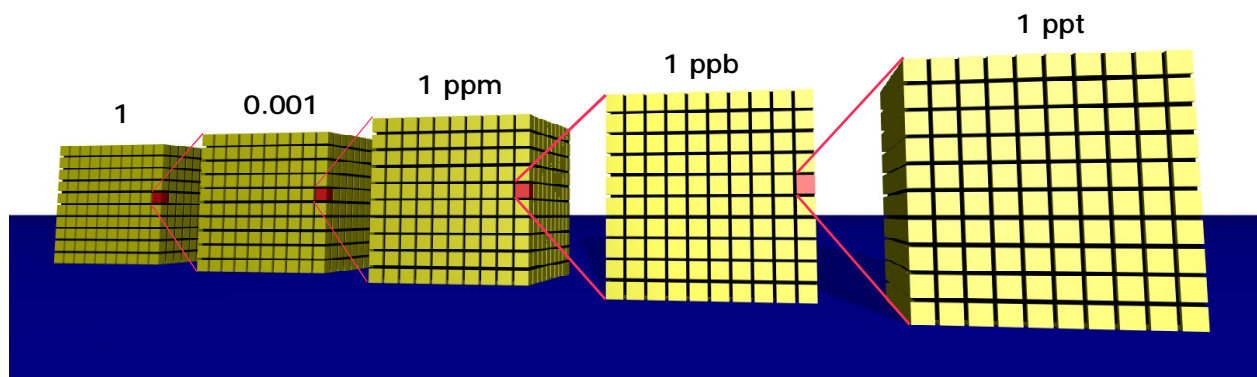
Reinheitsgrade

MOS (metal oxide semiconductor): Metallionenkonzentration je Fremdelement ca. 100 ppb, Partikelkonzentration $< 1.000/\text{ml}$

VLSI (very large scale integration): Metallionenkonzentration je Fremdelement ca. 10-50 ppb, Partikelkonzentration $< 250/\text{ml}$

ULSI (ultra large scale integration): Metallionenkonzentration je Fremdelement ca. 10 ppb, Partikelkonzentration $< 30-100/\text{ml}$

SLSI (super large scale integration): Metallionenkonzentration je Fremdelement ca. 1 ppb, Partikelkonzentration $< 30-100/\text{ml}$



1 ppm (parts per million, 10^{-6}) entspricht ungefähr einem Tropfen (ca. $30\ \mu\text{l}$) in einem großen Eimer.

1 ppb (parts per billion, 10^{-9}) repräsentiert einen Tropfen in einem kleinen Swimming-Pool.

1 ppt (parts per trillion, 10^{-12}) wäre ein Tropfen in einem kleinen See, oder ein $5\ \mu\text{m}$ Partikel, aufgelöst in einer Kaffeetasse, oder immerhin noch ca. 100.000 Atome in einem Tropfen!

Der sinnvolle Reinheitsgrad von Prozesschemikalien richtet sich u. a. nach der zu realisierenden Strukturgröße (laterale Auflösung), der erforderlichen Ausbeute, der Reinraumklasse und nachfolgenden Prozessschritten.

Eine definitive Aussage über den erforderlichen Reinheitsgrad kann schon deshalb nicht gemacht werden, da sich suboptimale Prozessergebnisse selten eindeutig mit dem Reinheitsgrad der verwendeten Prozesschemikalien korrelieren lassen.

Mit VLSI- und ULSI-Qualität entsprechen wir nahezu allen Anforderungen im Bereich F&E als auch Produktion.

Unsere Säuren, Basen und HMDS

Ammoniaklösung (28-30 %)	Verfügbar in 2.5 L Gebinden in VLSI-Qualität
Essigsäure (99.8 %)	Verfügbar in 2.5 L Gebinden in VLSI-Qualität
Flusssäure (verschiedene Konz.)	Verfügbar in 2.5 L Gebinden in-VLSI Qualität.
HMDS (99.5 %)	Verfügbar in 1 L Gebinden in VLSI-Qualität
Kaliumhydroxidlösung (50 %)	Verfügbar in 5.0 L Gebinden in VLSI-Qualität
Phosphorsäure (86 %)	Verfügbar in 2.5 L Gebinden in VLSI-Qualität
Salpetersäure (70 %)	Verfügbar in 2.5 L Gebinden in VLSI-Qualität
Salzsäure (37 %)	Verfügbar in 2.5 L Gebinden in VLSI-Qualität, und in 2.5 L Gebinden in ULSI-Qualität
Schwefelsäure (96 %)	Verfügbar in 2.5 L Gebinden in VLSI-Qualität
Wasserstoffperoxid (31 %)	Verfügbar in 2.5 L Gebinden in VLSI-Qualität

Unsere fertigen Ätzmischungen

Aluminiumätze	$H_3PO_4/HNO_3/CH_3COOH$ Verfügbar in 2.5 L Gebinden in MOS-Qualität
Chromätze	$(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]/HClO_4$ Verfügbar in 2.5 L Gebinden in VLSI-Qualität
Goldätze	HNO_3/HF Verfügbar in 2.5 L Gebinden in VLSI-Qualität
Siliciumätze	HF/HNO_3 Verfügbar in 2.5 L Gebinden in VLSI-Qualität

Spezifikationen

Die Spezifikationen zu den aufgeführten Chemikalien in Abhängigkeit der Qualitätsstufe erhalten Sie von uns gerne auf Anfrage

Kontakt

Wir bieten die oben aufgeführten Gebinde einzeln oder in Standardversandeinheiten zu 6 x 1.0 L, 6 x 2.5 L und 4 x 5.0 L an. Andere Gebindegrößen und Qualitäten auf Anfrage. Die meisten Stoffe aus unserer regulären Produktpalette sind generell Lagerware und werden in Deutschland innerhalb 3-5 Werktagen (innerhalb 48 Stunden auf Anfrage) versandt. Lieferzeiten ins Ausland auf Anfrage.

Ihre Anfrage für ein unverbindliches Angebot richten Sie bei Interesse bitte an:

E-mail: sales@microchemicals.eu
Fon: +49 (0)731 36080 409
Fax: +49 (0)731 36080 908

Gewährleistungsausschluss

Alle in diesem Dokument enthaltenen Informationen, Prozessbeschreibungen, Rezepturen etc. sind nach bestem Wissen und Gewissen zusammengestellt. Dennoch können wir keine Garantie für die Korrektheit der Angaben übernehmen.

Wir garantieren nicht für die vollständige Angabe von Hinweisen auf (u. a. gesundheitliche, arbeitssicherheitstechnische) Gefahren, die sich bei Herstellung und Anwendung der Rezepturen ergeben (können).

Grundsätzlich ist jeder Mitarbeiter dazu angehalten, sich im Zweifelsfall in geeigneter Fachliteratur über die angedachten Prozesse vorab ausreichend zu informieren, um Schäden an Personen und Equipment auszuschließen.