

Herstellung von Vertikalrandstrukturen für Leistungshalbleiterbauelemente mit Hilfe von nasschemischen anisotropen Siliziumätzprozessen

Von der Fakultät für Elektrotechnik, Informatik und Mathematik
der Universität Paderborn

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von

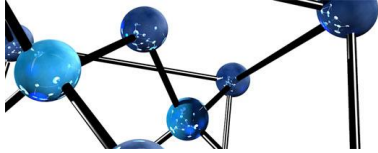
Dipl.-Ing. Andre Brockmeier

Erster Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Ulrich Hilleringmann
Zweiter Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Holger Vogt

Tag der mündlichen Prüfung: 09.01.2018

Paderborn 2018

Diss. EIM-E/335



Fakultät für Elektrotechnik und
Informationstechnik
Fachgebiet Sensorik



Infineon Technologies
Austria AG



Universität
Paderborn

Dissertation

Herstellung von Vertikalrandstrukturen für Leistungshalbleiterbauelemente mit Hilfe von nasschemischen anisotropen Siliziumätzprozessen

zur Erlangung des akademischen Grades
Dr.-Ing.

Erstellt von:
Dipl.-Ing. Andre Brockmeier

Unter der Leitung von:
Prof. Dr.-Ing. Ulrich Hilleringmann (Universität Paderborn)
Dr. Francisco J. Santos Rodriguez (Infineon Technologies)

Paderborn, 2018

Danksagung

Die hier vorliegende Dissertation wurde bei der Infineon Technologies Austria AG, Villach, Abteilung UPD5, unter der Leitung von Herrn Dr. Hannes Eder sowie am Lehrstuhl Sensorik der Universität Paderborn unter der Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. Ulrich Hilleringmann erstellt.

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Hilleringmann danke ich besonders für die sehr schnelle Akzeptanz der firmenspezifischen Dissertationsthematik sowie für die sehr gute und unkomplizierte Betreuung der Arbeit. Sein stetiges Interesse, seine Geduld und Hilfestellung lieferten mir die notwendige Kraft und Freiheit für deren Fertigstellung.

Bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Holger Vogt (Fraunhofer IMS, Duisburg) möchte ich mich für die Übernahme des Zweitgutachtens herzlich bedanken.

Bei der Infineon Technologies Austria AG, insbesondere bei Herrn Dr. Hannes Eder und Herrn Günter Schagerl möchte ich mich für die Möglichkeit der Dissertation und die finanzielle Unterstützung für den Erwerb der notwendigen Arbeitsmittel bedanken.

Meinen ganz besonderen Dank gilt meinem Betreuer Herrn Dr. Francisco Santos Rodriguez für sein stetiges Interesse an den Ergebnissen dieser Arbeit, seiner unermüdlichen Diskussionsbereitschaft und seinen sehr wertvollen Anregungen zu den einzelnen Themen. Die permanente Unterstützung, Hilfestellung und Erfahrung von Herrn Santos haben zum Gelingen dieser Arbeit maßgeblich beigetragen.

Ebenso bin ich Herrn Dr. Alexander Breymesser zu großem Dank verpflichtet. Die zahlreichen und wertvollen Diskussionen, Übernahme, Organisation und Überlassung vieler projektspezifischer Ergebnisse haben den Umfang und Wert dieser Arbeit erheblich gesteigert.

Auch bei den Kollegen der Fehler-Analyse möchte ich mich für die zahlreichen Präparationen und sehr guten optischen Bildanalysen der vielen Ätzproben bedanken.

Ferner möchte ich mich bei allen Mitarbeitern der Abteilung UPD5 für das hervorragende Arbeitsklima und die kollegiale Hilfestellung während der dreijährigen Erstellung der Dissertation bedanken.

Besonders danke ich auch meiner Familie, ohne deren bedingungslose moralische Unterstützung diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Vielen Dank!

Kurzfassung

Heutige Bauelemente für Hochvolt-Anwendungen benötigen am Rand ihrer aktiven Gebiete aufwendige Randkonstruktionen, um die notwendige Spannungsfestigkeit zu erreichen, so dass im Sperrfall ein verfrühter Durchbruch vermieden wird.

Zu Beginn der hier vorliegenden Dissertation werden kurz die Probleme heutiger Randabschlusskonzepte diskutiert und mittels Simulation nachgestellt. Neben planaren Randkonstruktionen sind auch vertikale Abschlüsse (sog. Mesa- oder Trenchrandabschlüsse) unter der Verwendung von Grabenstrukturen denkbar. Vor diesem Hintergrund definieren sich Aufgabe und Ziel dieser Arbeit, nämlich die Prozessentwicklung für die Generierung eines solchen vertikalen Randabschlusses. Aufgrund der hohen Anforderung an Güte und Geometrie der hierfür notwendigen Grabenstrukturen werden ausschließlich anisotrope nasschemische Ätzprozesse unter Verwendung alkalischer Lösungen für deren Realisierung herangezogen.

Neben der Zusammenfassung und Erörterung der theoretischen Grundlagen, die für das Verständnis des orientierungsabhängigen Ätzens notwendig sind, geben vor allem die Ergebnisse einer detaillierten Prozessuntersuchung mit Hilfe von unmodifizierten und additivmodifizierten Lösungen neue Einblicke in eine Thematik, die in den letzten 10 Jahren eine unbegründete Stagnation im Forschungsdrang erfahren hat.

Um ein besseres Verständnis der in der Praxis auftauchenden Phänomene zu gewährleisten, erfolgt neben der Einflussbeschreibung der Material-, Lösungs- und Prozessparameter, eine gezielte Charakterisierung und Bewertung der Ätzlösung. Hierbei werden die chemisch-physikalischen Wechselwirkungen der additiven Substanzen mit der Siliziumoberfläche und deren Einfluss auf Anisotropie und Morphologie qualitativ mit Hilfe von mikroskopischen Untersuchungen (Auflichtmikroskopie, REM) bestimmt.

Um der industriellen Fertigung gleichzeitig eine Art Werkzeug zur Steuerung des Prozesses bereitzustellen, werden analytische Messmethoden zur Charakterisierung, Quantifizierung und kontinuierlichen Prozessüberwachung der Lösungseigenschaften kurz diskutiert. Das Resultat führt zu einer detaillierten Beschreibung der Oberflächenspannung einer Prozesslösung sowie zu einer praktischen Untersuchung dieses Parameters mit Hilfe der neuartigen Blasendruckmethode. Die gewonnenen Ergebnisse zeigen eine direkte Abhängigkeit der orientierungsabhängigen Ätzeigenschaften unmodifizierter Lösungen von der Oberflächenspannung.

Nach Optimierung der nasschemischen Prozessbedingungen für die defektfreie Generierung vertikaler Trenchstrukturen mit hoher Reproduzierbarkeit, werden in dieser Arbeit weitere Einzelprozesse, die für die Realisierung eines Halbleiterbauelements mit vertikalem Randabschluss notwendig sind, detailliert untersucht. Insbesondere die vollständige planare Verfüllung der erzeugten Gräben mit geeigneten spannungsfesten Materialien stellt dabei eine bisher nicht zu lösende Herausforderung dar. Vor diesem Hintergrund werden nicht nur die unterschiedlichen Materialeigenschaften diskutiert, sondern auch die entsprechenden Verfüllkonzepte und Prozesse auf ihre Machbarkeit und Güte untersucht.

Abstract

Today's devices for high-voltage applications usually require sophisticated terminations at the edge of their active regions, so that a breakdown can be avoided in case of a switch-off.

The thesis begins with a brief discussion about today's concepts for edge terminations and their problems represented by simulation results. Beside planar concepts, vertical ones by using trench structures, e.g. mesa- or trench edge termination, are possible as well.

The main focus of this work is the development of a process for the generation of vertical edge termination structures. The high demand on quality and geometry, e.g. defect-free trenches with an angle of 45° , exclusively leads to the use of anisotropic wet etching processes with alkaline solutions.

To understand the principles of orientation-dependent etching, a summary and a discussion of the theoretical fundamentals is given. The detailed process investigation by using modified and unmodified alkaline solutions may provide new data and insights on a topic which unfortunately has - without merit - undergone stagnation in research in the last 10 years.

Beside the description of the impact of the material, solvents and process parameters on the etching results, a detailed characterization and evaluation of the etching solution was carried out, in order to ensure a better understanding of the emerging phenomena in practice.

With the help of microscopic examinations (Optical, SEM), the chemical and physical interactions of different additives with the silicon surface and their influence on anisotropy and morphology are studied qualitatively.

To provide a tool for controlling the wet etch process in industrial production, analytical methods for continuous process monitoring, characterization and quantification of the etching solution are briefly discussed. The result leads to a description of the surface tension of a water-based solution, as well to a detailed investigation of this parameter for different alkaline solutions, by using the novel bubble pressure method.

The obtaining results show a direct dependency of the solution's surface tension on the orientation-dependent etching characteristics.

After optimizing the wet-chemical etching process conditions for the generation of defect-free, vertical trench structures with high reproducibility, further processes, which are necessary to realize a semiconductor device with vertical edge termination, are studied in detail.

In particular, the total trench-filling with suitable high voltage-resistant materials are investigated, and turned out to be quite challenging. Beside the discussion of the material properties, different filling methods are tested and their quality assessed.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung.....	I
Kurzfassung.....	II
Abstract	III
Inhaltsverzeichnis	IV
1. Einleitung.....	1
1.1 Sperrfähigkeit von Halbleiterbauelementen	1
1.2 Randabschlusskonzepte	2
2. Stand der Technik - Aufgabe und Ziel - Gliederung.....	5
2.1 Stand der Technik	5
2.2 Aufgabe und Ziel.....	7
2.3 Gliederung	9
3. Grundlagen	10
3.1 Silizium.....	10
3.1.1 Eigenschaften von Silizium	10
3.1.2 Kristallstruktur	11
3.1.3 Nomenklatur und Millerindizes	12
3.1.4 Defekte im Silizium	13
3.1.5 Silizium-Substrat	14
3.2 Ätzverfahren	14
3.2.1 Konformität und Uniformität	15
3.2.2 Nasschemisches Ätzen.....	16
3.3 Ätzmechanismus.....	19
3.3.1 Bindungskonfiguration	20
3.3.2 Oberflächenzustand von Silizium	21
3.3.3 Reaktionsmechanismus	24
3.3.4 Simulation und Modelle	26
3.3.5 Oberflächenmorphologie	30
3.3.6 Unterätzung.....	31
3.3.7 Verfahren zur Bestimmung der Ätzraten	33
3.3.8 Ätzstopptechniken.....	38
4. Mesarandgenerierung.....	41
4.1 Diodenkonzept mit vertikalem Mesarandabschluss.....	41
4.1.1 Anforderungen an den Ätzprozess	42
4.2 Experimentelle Durchführung und apparativer Ätzaufbau	43
4.3 Parameterabhängigkeit	45
4.3.1 Weitere Parameter	46
4.3.2 Substratmaterial	47
4.3.3 Substratorientierung	48
4.3.4 Maskenmaterial	49
4.3.5 Maskenlayout "Multimaske"	51

4.3.6 Ätzlösung	53
4.3.7 Konzentration	56
4.3.8 Morphologie geätzter Siliziumoberflächen	61
4.4 Additivevaluierung I	69
4.4.1 Alkohole	71
4.4.2 Tenside	74
4.4.3 Pyrazin und Oxidanzien	81
4.4.4 Fazit - Additivevaluierung I	82
4.5 Maskenlayout "Grabenmaske"	82
4.6 Additivevaluierung II	84
4.6.1 Fazit – Additivevaluierung II	89
4.7 Additivevaluierung III – Tiefenoptimierung	90
4.7.1 Mediumanregung	95
4.7.2 Ätzzeit und gelöste Si-Anteil	98
4.7.3 Einfluss der Lösungskontamination	103
4.8 Fazit – Additivevaluierung I-III	105
4.9 Analytik	106
4.9.1 Ober- und Grenzflächenspannung	110
4.9.2 Parameterabhängigkeit der Oberflächenspannung	111
4.9.3 Messmethoden	115
4.9.4 Modifikation der Festkörperoberfläche	125
4.9.5 Diffusion und Adsorption	126
4.9.6 Moleküladsorption in Abhängigkeit von der Oberfläche	127
4.9.7 Prozesskontrolle	128
4.9.8 Messung und Interpretation der Oberflächenspannung	130
5. Realisierung vertikaler Randstrukturen	136
5.1 Diodenkonzept mit vertikalem Trenchrandabschluss	136
5.2 Trenchrandrealisierung	139
5.2.1 Senkrechtes Ätzen mit anorganischen Hydroxiden	140
5.2.2 Oberflächenmorphologie senkrecht geätzter Gräben	148
5.2.3 Fazit - KOH/NaOH	152
5.2.4 Weitere Alkalihydroxide	152
5.2.5 Organische Hydroxide	155
5.2.6 Kationeneinfluss	167
5.2.7 Alternative Strukturrealisierung mit Hilfe des Durchätzens	172
6. Passivierung und Verfüllung	174
6.1 Anforderungen an die Passivierung und Verfüllung	174
6.2 Materialien für die Verfüllung einer vertikalen Randstruktur	176
6.2.1 BCB als Verfüllmaterial	178
6.2.2 Spin-Coating von BCB	178
6.2.3 Stencil-Printen von BCB	183
6.2.4 Weitere Verfüllmethoden	190
6.2.5 Temperaturstabilität und Durchbruchfestigkeit von BCB	193
6.2.6 Fazit	195
6.3 Verfüllung vertikaler Randstrukturen mit Glas	197
6.3.1 Verfüllung mit Hilfe von Glaspasten und -pulver	198
6.3.2 Verfüllung mit Hilfe des Präzisionsblankpressens von Glas	203
6.3.3 Verfüllung mit Hilfe eines positiven Abbilds	213
6.3.4 Antihafschichten für das Glaspressen	216

7. Zusammenfassung und Ausblick	220
7.1 Zusammenfassung.....	220
7.2 Ausblick	223
Anhang A: Formelzeichen und Abkürzungen	225
A.1 Formelzeichen	225
A.2 Abkürzungen	226
A.3 Konzentrationsumrechnung.....	227
Anhang B: Bilddaten.....	229
Anhang C: Chemie	292
C.1 Chemische Abkürzungen und Verbindungen.....	292
C.2 Chemikalien / Grundmaterial	293
Anhang D: Design und Konzepte	299
D.1 Design	299
D.2 Konzepte	301
D.2.1 Detaillierte Prozessfolge des Mesa-Randkonzepts	301
D.2.2 Detaillierte Prozessfolge des Vertikal-Randkonzepts.....	303
D.3 Literaturübersicht.....	307
D.4 Eigene Veröffentlichungen / Erfindungsmeldungen / Patente	313
Literaturverzeichnis.....	315
Abbildungsverzeichnis.....	328
Tabellenverzeichnis.....	335
Stichwortverzeichnis	336

1. Einleitung

1.1 Sperrfähigkeit von Halbleiterbauelementen

Für gewöhnlich wird das Layout einer elektrischen Schaltung so dimensioniert, dass die darin schaltenden Bauteile niemals in Rückwärtsrichtung betrieben werden. Somit werden z.B. IGBTs (*engl.* insulated gate bipolar transistor) nur in Gleichspannungszwischenkreisen betrieben, da ein Wechsellspannungsbetrieb aufgrund der fehlenden bidirektionalen Sperrfähigkeit nicht möglich ist. Hochsperrende Leistungshalbleiterbauelemente, wie Dioden, IGBTs, MOS-Transistoren und Thyristoren werden i.d.R. so ausgelegt, dass sie im Sperrfall hohen Spannungen standhalten können. Für den Fall, dass der pn-Übergang des Bauelements in Sperrrichtung gepolt ist, kommt es zu einer Ausbreitung der Raumladungszone (RLZ) in beiden Gebieten. Dabei breitet sich die RLZ vorzugsweise in dem Gebiet aus, welches eine geringere Dotierung ausweist, was zur Aufnahme des Hauptteils der angelegten Sperrspannung führt. Die Spannungsfestigkeit eines Bauelements wird jedoch durch den Effekt des Lawinendurchbruchs limitiert. Mit steigender Spannung am pn-Übergang steigt die elektrische Feldstärke im Halbleitermaterial, was wiederum zu einer Beschleunigung der mobilen Ladungsträger führt. Bei Überschreitung einer kritischen Feldstärke werden die Ladungsträger derart beschleunigt, dass es durch Stoßionisation zu einer Generierung von Elektronen-Loch-Paaren kommt. Der Lawinendurchbruch setzt ein, bei dem weitere Ladungsträger multiplikativ erzeugt werden. Es kommt zu einem Stromfluss über den pn-Übergang in Sperrrichtung. Dies kann bei einem in Rückwärtsrichtung betriebenen IGBT, bei dem der emitterseitige pn-Übergang i.A. mit einem Elektronen-Loch-Plasma gefüllt ist, zu einem unkontrollierten Durchbruchzustand (vertikaler Lawinendurchbruch) führen, der bereits bei einigen 10V einsetzt. Die Sperrfestigkeit in Rückwärtsrichtung ist somit sehr gering. Die resultierende Spannung beim Einsatz des Lawinendurchbruchs wird als Durchbruchspannung bezeichnet. Die Höhe der kritischen Feldstärke ist dabei abhängig von der Art des Halbleitermaterials und auch von der Konzentration der Dotierung der Halbleitergebiete. Sie ist im Allgemeinen für ein Halbleitermaterial definiert, welches in Richtung senkrecht zu den Feldstärkevektoren eine unendliche Ausdehnung besitzt. Dies ist in der Realität jedoch nicht der Fall, da das Bauelement endliche Dimensionen mit lateral begrenzten Seitenflächen aufweist. Beispielsweise können Kristallstörungen an der rauen Sägekante des Chips aufgrund der endlichen Krümmung der elektrischen Feldlinien schnell zu einer lokalen Feldstärkenüberhöhung mit einer erheblichen Zunahme des Leckstromes führen. Hierdurch kann es zu einem verfrühten lateralen Durchbruch kommen. Die Durchbruchspannung ist somit i.d.R. im Randbereich geringer als im Innenbereich des Halbleiterbauelements.

In der Praxis werden deshalb zur Sicherheit Freilaufdioden (*engl.* freewheeling or emitter controled diodes) parallel (z.B. Halbbrücke) bzw. antiparallel (z.B. Bi-direktionaler Schalter) zu den jeweiligen Bauelementen (IGBTs) geschaltet, über die der fließende Strom im sperrenden Zustand kommutieren kann. [1] Aufgrund der Kommutierungszeit der Diode existiert in der Realität jedoch ein Zustand, bei dem der IGBT kurzzeitig in Rückwärtsrichtung gepolt wird, wobei die dann anliegende Spannung auf bis einige hundert Volt ansteigen kann. Zur Vermeidung eines verfrühten Durchbruchs sollte die zulässige Feldstärke der Diode und auch des IGBTs niemals über den Rand hinausreichen.

Heutige Bauelemente für Hochvolt-Anwendungen benötigen deshalb am Rand ihrer aktiven Gebiete aufwendige Randkonstruktionen, um die notwendige Spannungsfestigkeit zu erreichen. Die Konstruktionen werden i.A. auch Randabschluss genannt, mit der wesentlichen Aufgabe der Steuerung der elektrischen Feldstärke zwischen dem aktiven Zellenfeld und dem durch mechanisches oder Laser-Sägen erzeugten Chiprand. Grundsätzlich wird nach dem heutigen Stand der Technik der Randabschluss so gestaltet, dass dieser bei eingeschaltetem Zustand inaktiv ist und im ausgeschalteten Zustand die volle Sperrspannung U_{sp} aufnehmen kann.

Grundvoraussetzung um im Sperrfall einen verfrühten Durchbruch des Bauelements zu vermeiden ist, dass die elektrische Feldstärke in Summe nicht die der im aktiven Zellenfeld überschreitet. Hierfür ist notwendig, dass im Sperrfall sämtliche Randabschlusskonstruktionen die Äquipotentiallinien definiert aus dem Inneren des Bauelements am Rand an die Oberfläche führt. Dabei ist zu beachten, dass die Dichte und die Krümmung der Äquipotentiallinien keine Feldüberhöhungen verursachen, die zu einem verfrühten Durchbruch, d.h. Lawinendurchbruch im Halbleitermaterial, oder zu einem dielektrischen Durchbruch in Isolier- und Passivierungsschichten des Bauelements führen. Um beispielsweise zu verhindern, dass die Raumladungszone im Sperrfall bis an die laterale Sägekante reicht, werden i.d.R. sog. Kanal- bzw. Feldstoppgebiete (*engl.* channel stopper) implementiert. Die Breite dieser sog. lateralen Feldstoppzone erfordert jedoch zusätzlich Platz.

Des Weiteren sind Stufen und Kanten in der Topologie der Randkonstruktion besonders kritisch. Im dynamischen Betrieb können sich an diesen Stellen Spitzenfeldstärken von mehreren MV/cm oberflächlich ausbilden.

Neben der Einstellung eines adäquaten Äquipotentiallinien- bzw. Feldlinien-Management sollte der Randabschluss die Chipkante des Bauelements zusätzlich gegen äußere Einflüsse wie Fremdladungen, Feuchte oder chemischen Kontaminationen schützen, die lokal eine Feldstärkenerhöhung und damit eine Erniedrigung der maximalen Sperrspannung bewirken können.

Hierfür wird der Randbereich mit einer geeigneten Passivierung versehen, die primär die Aufgabe hat, die Durchschlagsfestigkeit im Außenraum zu erhöhen und Glimmentladungen über den Rand zu verhindern. Oberflächenladungen in und auf der Passivierungsschicht können aber auch hier im ungünstigen Fall zu einem verfrühten Raddurchbruch führen.

Die Empfindlichkeit der Bauelemente gegenüber alkalischen Kontaminationen und Feuchte steigt i.A. mit dem spezifischen Widerstand des Halbleitermaterials. Während alkalische Ionenladungen aufgrund ihrer Mobilität und ihres Driftverhaltens bei höheren Betriebstemperaturen für eine Ladungsakkumulation sorgen, führt Feuchte zu einer schnellen Degradation des Halbleitermaterials. Diese Tatsache führt zu extrem hohen Anforderungen an die Robustheit der Rand- und Oberflächenpassivierung. Werden diese nur unzureichend erfüllt, besteht die Gefahr der Zerstörung des Bauelements nach nur wenigen Schaltzyklen.

Je höher die geforderte Sperrfähigkeit des Bauelements, umso aufwendiger werden i.A. die Konstruktionen für den Randabschluss und umso höher die Anforderungen an die Güte der Passivierungsschichten.

1.2 Randabschlusskonzepte

Bei den heutigen zum Einsatz kommenden IGBTs sowie bei den dazugehörigen Freilaufdioden werden Sperrspannungen von 400V bis 6.5kV gefordert. Dabei stellt die Chipseitenfläche eine Störung der eindimensionalen Kristallsymmetrie dar. Werden keine Vorkehrungen an diesem Ort getroffen, dann wird ein solcher Chip durch die bereits erwähnten Effekte nicht ausreichend sperrfähig. Um die geforderte Spannungsfestigkeit zu erreichen, bedarf es i.d.R. der Integration unterschiedlicher Randabschlussstrukturen. Deren Aufgabe ist bei angelegter Sperrspannung die Krümmungen im Potentialverlauf und auch die auftretenden Feldstärken an der Oberfläche zu reduzieren und die Empfindlichkeit gegenüber Oberflächenladungen zu senken, so dass es zu keinem Durchbruchs- oder Entladungseffekt kommt. (nach [2])

Der Randabschluss der Bauelemente wird hierfür typischerweise planar ausgeführt. Um die aktiven Bereiche des Bauelements zu schützen, ist ein Abbau der elektrischen Feldstärke im Außenraum notwendig. Hierfür wird bei herkömmlichen Hochvoltbauelementen entweder das laterale Dotierprofil entsprechend eingestellt oder eine entsprechende Schutzelektrode (Ringelektrode, Feldplatte inkl. einer Vielzahl von Feld/Isolationsringen) rund um den aktiven Zellenbereich angeordnet. Die Elektrode liegt während des Chipbetriebs i.A. auf dem niedrigsten Potential der Schaltung. Diese Art der Randabschlussstrukturen sollen sicherstellen, dass die Äquipotentiallinien so aus dem Inneren des Bauelements an die Oberfläche geführt werden, dass deren Krümmung und Dichte zu keinem verfrühten Einsetzen der Lawinengeneration im Silizium bzw. zum dielektrischen Durchbruch in den Passivierungsschichten führt und das Bauelement die vorgesehen Spannungsfestigkeit bzw. Durchbruchspannung U_{DB} erreicht. [2], [3], [4]

Die Randkonstruktion in lateraler Richtung muss dabei so groß gewählt werden, dass die gesamte Raumladungszone aufgenommen werden kann und somit an der vertikalen Chipkante keine elektrischen Felder auftreten können. Besonders im Bereich der Kanten/Ecken kann hierdurch gleichzeitig eine elektrische Isolation zwischen monolithisch benachbarten Bauelementen gewährleistet werden, da es vorzugsweise dort zu lokal erhöhten Feldstärken und zu einer Absenkung der Durchbruchspannung kommt.

Abbildung 1.1a zeigt die Simulationsergebnisse der lokalen Feldstärkenüberhöhung an einer Chipkante mit einem Winkel von 55°. Durch Implementierung einer Feldplatte (**Abbildung 1.1b**) kann die lokale Feldstärkenüberhöhung an der Chipkantenecke drastisch reduziert werden. Hieraus resultiert letztendlich eine um 770V höhere Durchbruchspannung U_{DB} im Vergleich zu einer Anordnung ohne Feldplatte.

Nachteil dieser Konstruktionen ist, dass Randstrukturen in Form kapazitiv gekoppelter Feldringe, Feldplatten und/oder Randabschlüsse mit halbleitenden Schichten einen hohen Platzbedarf benötigen. Typischerweise ist für die Randbreite die zwei- bis dreifache Substratdicke zu reservieren, da die Äquipotentiallinien ihre Krümmung größtenteils im Silizium erfahren, um aus dem Substrat heraus an die Oberfläche geführt zu werden.

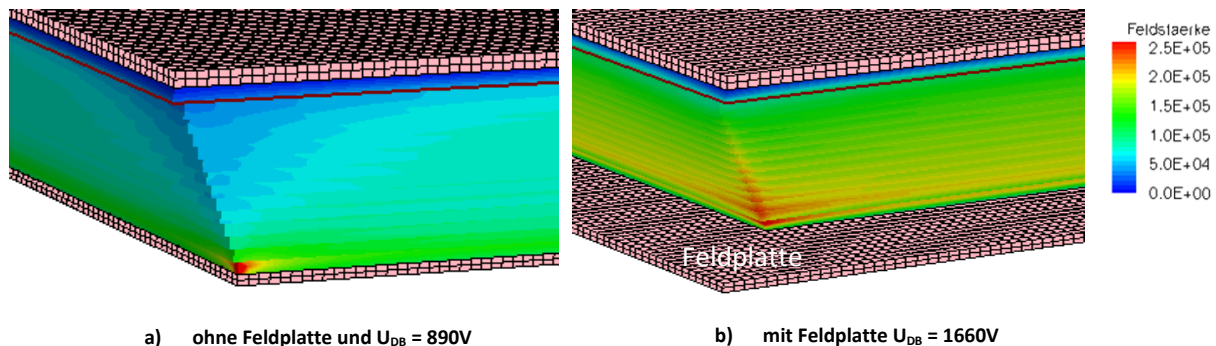


Abbildung 1.1: Simulation der lokalen Feldstärkenverteilung und Durchbruchspannung U_{DB} an einer Chipkante a) ohne Feldplatte und b) mit Feldplatte. Der Flankenwinkel der Chipkante beträgt 55° . [5]

Krümmungen von Äquipotentiallinien sind immer mit einer Erhöhung des elektrischen Feldes verbunden. Übersteigt die Feldstärke ihren kritischen Wert, kommt es zum Lawinendurchbruch. Um den Krümmungsradius hinreichend niedrig zu halten, benötigt z.B. eine Feldplattenstruktur mit Oxid für ein 600V-Bauelement eine Randbreite von ca. 200...250µm. Für ein gefordertes Sperrvermögen von 6.5kV ist bereits eine Randbreite von mehr als 2000µm notwendig. Der anteilmäßige Flächenverbrauch für den Randabschluss fällt bei hochsperrenden Bauelementen somit, im Gegensatz zu herkömmliche Transistoren, stärker ins Gewicht. Heutige Randabschlusskonstruktionen können bis zu 50% der Gesamtfläche eines Chips einnehmen. Des Weiteren sind der hohe Optimierungsaufwand und die Prozesskomplexität zur Generierung eines planaren Hochvoltrandes besonders nachteilig. Diese Tatsache wird insbesondere bei einfach aufgebauten Bauelementen wie Dioden ersichtlich, da die aktive Grundstruktur mit nur wenigen Prozessschritten auskommt. Planare Randabschlüsse können dann schnell zu einer Verdopplung der notwendigen Fotoebenen führen und damit die Herstellungskosten extrem erhöhen. [6]

Neben planaren Randabschlüssen sind auch vertikale Abschlüsse (sog. Mesa- oder Trenchrandabschlüsse) unter der Verwendung von Grabenstrukturen denkbar, bei denen die Chipkante selbst als Randabschluss dient. Diese haben gegenüber planaren Randabschlüssen den Vorteil, dass der Abbau der Feldstärke (zumindest teilweise) in die vertikale Tiefe des Bauelements verlegt wird und der Randbedarf entsprechend geringer ausfällt. [6] Während beim Mesarandabschluss der Halbleiterrand in Form eines Schrägschliffs oder mit Hilfe von mesaförmig geätzten Gräben durch die sperrenden pn-Übergänge erzeugt wird, kann in modernen Konzepten die notwendige Sperrfähigkeit auch durch vertikal geätzte Gräben gewährleistet werden.

Abbildung 1.2 zeigt eine schematische Ansicht des Äquipotentiallinienverlaufs in einem Teilbereich eines im Sperrfall befindlichen Halbleiterbauelements ohne und mit vertikalem Randabschluss (nach [2], [6], [7]). Die Äquipotentiallinien (durchgezogene Linien) eines elektrischen Feldes verlaufen dabei im Inneren des Halbleiters etwa parallel zum pn-Übergang (rot unterbrochene Linie). Der gegenseitige Abstand der dargestellten Äquipotentiallinien ist ein Maß für die Feldstärke des durch diese Äquipotentiallinien repräsentierten elektrischen Feldes. Die Feldstärke ist umso größer, je geringer der Abstand zwischen zwei benachbarten Äquipotentiallinien ist.

In Abbildung 1.2a ist deutlich zu erkennen, dass sich die Äquipotentiallinien an der Chipkante weit in den Außenraum ausdehnen bzw. sich an der oberen Chipecke zusammendrängen. Aufgrund des meist sehr geringen Eckradius besteht hier die Gefahr eines verfrühten Lawinendurchbruchs. Die Sperrfähigkeit des Bauelements ist folglich limitiert.

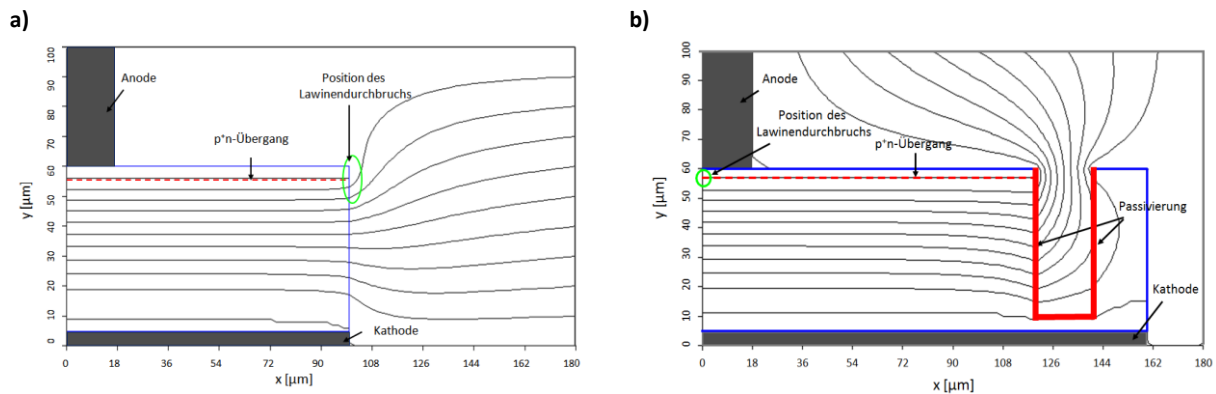


Abbildung 1.2: Numerische Simulation der Äquipotentialverteilung an einer Chipkante a) ohne Randabschluss und b) mit Trench-Randabschluss (nach [2], [6], [7])

Durch Realisierung eines entsprechenden vertikalen Trench-Randabschlusses (Abbildung 1.2b) mit geeigneter Randpassivierung kann eine höhere Sperrfestigkeit gewährleistet werden, da durch diese konstruktive Maßnahme die Äquipotentiallinien aus der Vorderseite des Siliziumchips austreten. Der Chiprand bleibt somit nahezu potentialfrei, wobei durch eine geeignete Passivierung der Grabenstruktur die lokale Feldstärkenüberhöhung an der Chipecke erheblich reduziert wird.

Abbildung 1.3 zeigt zwei mögliche Ausführungsformen des vertikalen Randabschlusses für Hochvolt-Bauelemente. Der Rand des aktiven Zellenfelds wird dabei vollständig von einer Grabenstruktur umgeben.

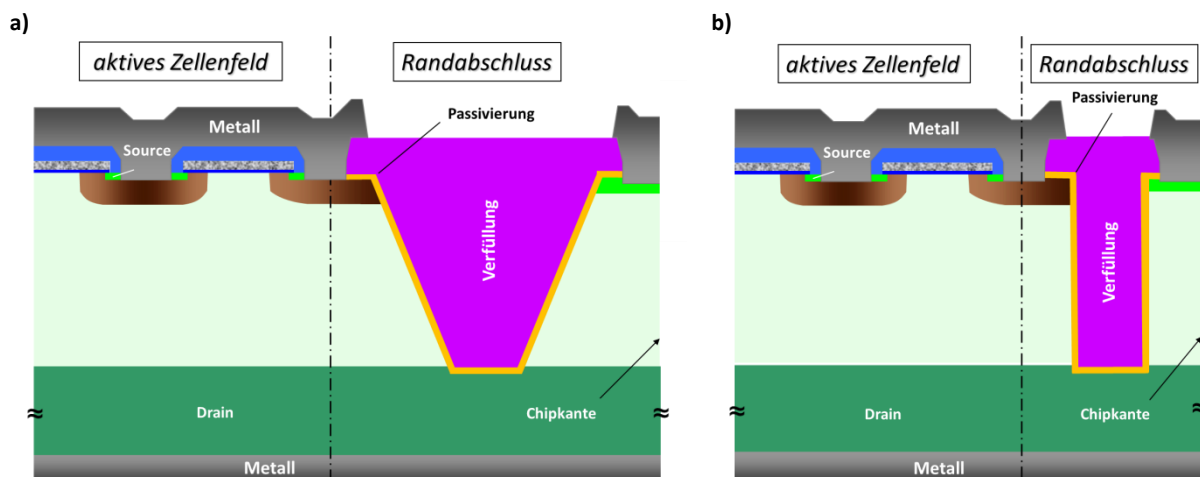


Abbildung 1.3: Schematische Darstellung möglicher Ausführungsformen für den vertikalen Randabschluss mit a) Mesa-Randabschluss und b) Trench-Randabschluss

Im Weiteren wird vorgesehen, dass die Grabenzone vollständig mit einem geeigneten Isolationsmaterial (Verfüllung) aufgefüllt wird. Eine teilweise Bedeckung der Grabenwände (s. Abbildung 1.2b) mit einem geeigneten Isolationsmaterial ist ebenfalls denkbar, sofern die Gesamtladung im Grabenbereich nicht größer als die Durchbruchladung ist und somit die entsprechende Spannungsfestigkeit erreicht wird.

Das Halbleiterbauelement besteht dabei vorzugsweise aus Silizium. Andere Halbleitermaterialien, z.B. SiC, III-V Verbindungshalbleiter wie GaN oder GaAs, sind ebenfalls denkbar. Die Wahl des Halbleitermaterials hängt im Wesentlichen von der Bandlücke ab sowie von den Eigenschaften des Materials in Hinblick auf Beweglichkeit und Diffusionslänge der Ladungsträger. Eine Übersicht der wichtigsten Ausführungsformen für planare Randabschlüsse findet man z.B. in [8], [9], [10], während [4], [11], [12], [13] [14] die wichtigsten Grundstrukturen für vertikale (Mesa-) Randabschlüsse zusammenfasst.

2. Stand der Technik - Aufgabe und Ziel - Gliederung

2.1 Stand der Technik

Die Randabschlusskonzepte nach dem heutigen Stand der Technik [4], [11], [12], [13] [14] zeigen, dass für eine ausreichend Sperrfähigkeit eines elektrischen Bauelements der Abbau der elektrischen Feldstärke nur mit Hilfe einer Verlängerung der Wegstrecke zum Potentialabbau an der Halbleiteroberfläche erreicht werden kann. Somit ist für einen adäquaten Randabschluss immer ein gewisser Anteil an Chipfläche zu reservieren. Hierdurch steigen nicht nur die Gesamtchipfläche sondern auch die Kosten für die Herstellung des Bauelements. Wie bereits erwähnt basiert der Aufbau heutiger Dioden für Spannungen größer 400V auf der Integration planarer Randabschlußstrukturen wie Feldplatten, Feldringe oder dielektrische Isolationsschichten mit oftmals variierenden Dotierungen im Randbereich. Diese Art der Strukturen können separat oder auch in Kombination zueinander eingesetzt werden. Wesentlicher Nachteil ist der relativ hohe Platzbedarf und Aufwand zur Realisierung dieser Randeigenschaften, wobei die dafür notwendigen Herstellungsprozesse höheren Anforderungen unterliegen als die zur Einstellung der eigentlichen Bauelementcharakteristik (Schalt- und Durchlassverhalten). Neuartige Konzepte setzen auf einen vertikalen Randabschluss, der in Form eines Grabens mit Hilfe von Ätzprozessen in der Tiefe des Substrats erzeugt wird. Je nach Geometrie des Grabens werden für dessen Generierung Trockenätzverfahren oder nasschemische Ätzprozesse eingesetzt.

Die Nutzung nasschemischer Ätztechniken zur gezielten Materialstrukturierung hat eine erstaunlich lange Tradition. Da eine mechanische Strukturierung gehärteter Metalle nicht die notwendige Präzision gewährleisten konnte, wurden bereits im späten 15. Jahrhundert mit Hilfe des Ätzens ersten Verzierungen auf Rüstungen und Waffen, die partiell mit Wachs geschützt wurden, aufgebracht. Im 17. Jahrhundert hatte sich das Ätzen schon zu einer Art Standardtechnik etabliert, mit einer Strukturgenauigkeit von bis zu 0.5mm. [15]

Im Bereich der Elektrotechnik wurden nasschemische Ätzverfahren in den 40er Jahren zur gezielten Strukturierung von Leiterbahnen auf Platinen eingeführt. Nach und nach etablierte sich das Nassätzen zu einem unverzichtbaren Verfahren in der Fertigung integrierter Schaltungen auf Halbleiterbasis. Vor allem im Bereich der Planartechnologie wird der Prozess auch heute noch zur ganzflächigen oder gezielten lokalen Strukturierung von Maskier- und funktionalen Materialien (Fotolacke, Hartmasken, Opferschichten, Metallisierungen) eingesetzt. [15]

Dabei kann die Strukturierung dünner Schichten bei der Herstellung elektronischer Bauelemente i.d.R. als ein zweidimensionales Problem angesehen werden, da aufgrund der geringen Schichtdicken die Übertragung der Maskenstruktur geometrisch gesehen nahezu 1:1 erfolgt. Die an den Maskenkanten auftretende prozessbedingte Unterätzung lässt sich empirisch ermitteln und ist in der Regel zu vernachlässigen. Eine chemisch-physikalische Modellierung des Maskenätzprozesses ist somit nicht notwendig.

Wird das Silizium hingegen nicht nur als Träger genutzt, sondern werden die funktionalen dreidimensionalen Strukturen direkt in dem Substrat erzeugt, kann die Ätzung in Abhängigkeit von der wässrigen Ätzlösung einen starken von der Kristallorientierung abhängigen Charakter mit folgenden Eigenschaften aufweisen: [15]

- Die Orientierung der Maskenöffnung zur Substratgrundorientierung bestimmt die Ausbildung schnell und langsam ätzender Bereiche und damit die Geometrie der dreidimensionalen Struktur.
- Während konkave Eckstrukturen auf (100)-Silizium i.d.R. durch stabile, sehr langsam ätzenden {111}-Ebenen begrenzt sind, erzeugt die starke Unterätzung konvexer Ecken eine meist von der Maskengeometrie abweichende facettierte Struktur.
- Die Realisierung tiefer Strukturen ist in Abhängigkeit von den Prozessparametern ohne weiteres mit akzeptablen Prozesszeiten möglich.
- Besonders {111}-nahe Oberflächen sind relativ unabhängig von den Prozessbedingungen in einer sehr hohen Qualität generierbar, während die Morphologie anderer Oberflächen/Kristallorientierungen eine starke Abhängigkeit von den Prozessparametern zeigt.

Der orientierungsabhängige, anisotrope Ätzcharakter von Silizium zeigt sich jedoch nur in (stark) basischen Lösungen.

Die typischen zur Anwendung kommenden Ätzlösungen sind Verbindungen wie Kaliumhydroxid (KOH) [16], [17], [18], [19], [20], Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) [21], [22], [23], [24], [25], [26], [27], [28] und Gemische aus Ethylendiamin/Brenzkatechin (*engl.* ethyldiamine pyrocatechol, EDP) [20], [29], [30], wobei heute (anstelle von Wachs) Materialien wie Siliziumdioxid (SiO_2) oder Siliziumnitrid (Si_3N_4) als Maskierung genutzt werden, die gegenüber dem Ätzangriff nahezu inert sind. Auch der Einsatz von basenresistenten Fotolacken, z.B. ProTEK® PSB der Fa. Brewer Science [31], ist heute denkbar.

Die anisotropen Ätzeigenschaften von Silizium in basischen Lösungen wurden relativ früh für die Realisierung isolierender Strukturen in integrierten Schaltungen ausgenutzt. Bereits in der Mitte der sechziger Jahre konnten somit erste vertikale Strukturen mit Hilfe wässriger KOH-Lösungen im Silizium erzeugt werden. [15] Das Verfahren wurde gleichzeitig auf andere Systeme, z.B. zur Herstellung mechanischer Bauelemente, übertragen. Durch die Möglichkeit präzise V-Gräben [15] zu erzeugen, stieg das Interesse am anisotropen, nasschemischen Ätzprozess kontinuierlich. Mit der Realisierung optischer, chemischer und fluidischer Systeme zu Beginn der 80er Jahre war nicht nur der Begriff MEMS (Mikro-Elektro-Mechanisches-System) geprägt, sondern auch der Bereich der Mikrosystemtechnik geschaffen, der sich in den vergangenen drei Jahrzehnten zu einem eigenständigen Gebiet der Forschung und Entwicklung etabliert hat und heute neben der Mikroelektronik zu einem unverzichtbaren Technologiezweig der Halbleitertechnologie gehört.

Bereits kommerziell verfügbare Sensor- und Aktorsysteme wie

- Beschleunigungssensoren, Drehratensensoren, Kraftsensoren, Drucksensoren, Strahlungssensoren und chemische Sensoren,
- mikrooptische Komponenten,
- Mikropumpen, Mikroschalter, Mikroventile,
- Tintendruckköpfe,
- mechanische Komponenten, wie Meßspitzen für die Rastertunnelmikroskopie,
- Filter, Düsen und optische Gitter

sind in der Lage, mechanische, thermische, fluidische oder optische Signale in elektrische und umgekehrt umzuwandeln. Die gegenwärtigen Einsatzmöglichkeiten moderner Mikrosysteme sind äußerst vielfältig. Ein umfangreicher Überblick findet sich z.B. in [32]. Die wichtigsten Anwendungsfelder liegen vor allem im Bereich der Medizin-, Automobil-, Umwelt- und Produktionstechnik.

Die heutigen Strukturgrößen der Systeme liegen dabei im Bereich von einigen Mikrometern bis hin zu Millimetern. Wie bei den elektronischen Bauelementen mit Transistorkanallängen von einigen Nanometern, trifft der heute zunehmende Trend der Miniaturisierung auch die Prozesslandschaft der Mikrosystemtechnik. Bei der Herstellung von Mikrostrukturen mit Hilfe von nasschemischen Verfahren treten Probleme wie schwankenden Ätzraten, ungenügende Kontrollierbarkeit des Anisotropieverhältnisses und damit unzureichende Reproduzierbarkeit des Ätzergebnisses immer stärker in den Vordergrund.

Die Ursache hierfür liegt vor allem in der unzureichenden Kenntnis der Einflussgrößen sowie in der Charakterisierung und Überwachung der Ätzlösung. Schwankende Prozessparameter sowie der Einsatz von Additiven erschweren die adäquate Modellierung des nasschemischen Ätzprozesses. Die Abweichung der Strukturtreue von der Maskengeometrie aufgrund der verstärkten Unterätzung sowie die erhebliche Empfindlichkeit der Oberflächenmorphologie in Abhängigkeit von den Prozessparametern stellen weitere Herausforderungen beim Design der Bauelemente und der Festlegung eines konstanten Prozessfensters dar. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Maskenabbildung zur Struktur eindeutig ist, nicht jedoch die Umkehrung; d.h. dass von einer dreidimensionalen Struktur keine eindeutigen Rückschlüsse auf die exakte Gestalt der Maske gezogen werden kann.

Die Charakterisierung von den Prozessparametern, insbesondere die Komposition der Ätzlösung und auch deren Einflussnahme auf die chemisch-physikalischen Zusammenhänge, sind nach mehr als 30 Jahren intensiver Forschung auf diesem Gebiet zum gegenwärtigen Zeitpunkt weder vollständig verstanden noch erschöpfend untersucht.

Während die Endprodukte der chemischen Ätzreaktion von Silizium bekannt sind, wird die Bestimmung der Reaktionszwischenprodukte aufgrund der Limitierungen in der Oberflächenanalytik erschwert. Diese können in Abhängigkeit von den Prozessparametern die Güte des Ätzresultats jedoch stark beeinflussen.

Die scheinbar unendliche Vielfalt der unterschiedlichen Parameter inkl. ihrer Einflussnahme auf das Ätzergebnis führen oftmals zu der Annahme, dass das nasschemische Ätzen, insbesondere die Entwicklung der Ätzlösung, mehr eine Art Kunst als Wissenschaft gleicht. Die unterschiedlichen beobachteten Phänomene verschiedener Forschungsgruppen haben bereits heute zu einer Vielzahl unterschiedlicher Modellvorstellungen geführt. Ein adäquater Vergleich zur Generierung allgemeingültiger Aussagen wird jedoch dadurch erschwert, dass meist unter unterschiedlichen Bedingungen prozessiert wurde.

Diese Schwierigkeiten zeigten sich bereits in der Vergangenheit, als 1998 ein interdisziplinärer Workshop zum Thema des nasschemischen anisotropen Ätzens mit Experten aus unterschiedlichen Forschungsgruppen ins Leben gerufen wurde. Der Workshop sollte nicht nur den bisherigen Kenntnisstand zusammentragen, sondern hatte als Ziel ein Modell zu entwickeln, das sowohl in der Lage ist den Ätzbetrieb auf atomistischer Ebene und auch die für die Praxis relevanten makroskopischen Phänomene konsistent zu erklären. Nach der dritten Veranstaltung im Jahre 2002 zeigte sich, dass insgesamt mehr Fragen zur Thematik auftauchten als die Unklarheiten beseitigt werden konnten, und dass das bisherige Verständnis zum Ätzprozess bei Weitem nicht auf dem Niveau lag wie ursprünglich angenommen. [15]

Mit dem Trend zu immer komplexeren Bauelementsystemen gestaltete sich die rein experimentelle Entwicklung zunehmend aufwendiger. Zu Beginn der 90er wurde deshalb versucht die bisherigen Mechanismen und Modelle in eine virtuelle mathematische Beschreibung zu übersetzen, die in der Lage ist eine Brücke zwischen Design und Praxis zu schlagen [33], [34], [35], [36], [37]. Ziel der Simulation ist vorab eine Aussage über das Ätzergebnis geben zu können. Die Schwierigkeiten im Verständnis der orientierungsabhängigen Strukturbildung sowie die direkte algorithmische Umsetzung experimenteller Erfahrungen führten jedoch zu Ansätzen, die die Geometrie und Morphologie nicht praxisnah genug wiedergeben konnten. Mit der Weiterentwicklung der Rechenleistung und Software ist es heute mit Hilfe von CAD-Werkzeugen möglich, unter eingeschränkten Bedingungen sowohl das nasschemische Ätzen als auch andere Strukturierungsverfahren realistisch zu simulieren. Die Simulation stellt damit eine enorme Hilfestellung für den Entwurf und die Optimierung bzw. das Redesign von Bauelementen dar. [15]

Während anisotrope Nassätzprozesse bei der Herstellung mikroelektromechanischer Systeme (sog. MEMS) heute stark in der Prozesslandschaft etabliert sind, spielen diese in Mikroelektronik nur eine sehr untergeordnete Rolle. Aufgrund ihrer erheblichen Vorteile wie

- geringer apparativer Aufbau
- geringe Kosten
- kompatibel für die Massenproduktion (Batch-Prozess)
- Realisierung defektfreier, glatter Oberflächen

sind sie jedoch besonders für die Realisierung von vertikalen Trench- oder Mesa-Randabschlussstrukturen prädestiniert. Während für die Herstellung des in [Abbildung 1.3b](#) dargestellten Trench-Randabschlusses auch gut etablierte Trockenätzprozesse (DRIE- bzw. Bosch-Verfahren) denkbar sind, ist die Realisierung einer Mesa-Struktur nach [Abbildung 1.3a](#) nur mit Hilfe eines nasschemischen anisotrop wirkenden Ätzprozesses möglich, da nur dieser aufgrund seines von Kristallorientierung abhängigen Ätzcharakters die notwendige Selektivität zu den einzelnen Kristallebenen besitzt. Als ein Nachteil des nasschemischen anisotropen Ätzens kann der eingeschränkte Freiheitsgrad der Strukturierung angesehen werden, da aufgrund der Abhängigkeit von der Kristallorientierung nicht jede beliebige dreidimensionale Struktur generiert werden kann. Die Wechselwirkung zwischen schnell und langsam ätzenden Gebieten bestimmt somit maßgeblich die Geometrie der Struktur und schränkt damit die Strukturvielfalt stark ein.

2.2 Aufgabe und Ziel

Neben den Trockenätzprozessen ist das nasschemische orientierungsabhängige Ätzen von Silizium eine Schlüsseltechnologie für die Herstellung dreidimensionaler Strukturen. Noch vor 15 Jahren war durch interdisziplinäre Forschungsarbeiten zu diesem Thema und die damit verbundene systematische Sammlung, Dokumentation und kritische Diskussion der vielschichtigen Phänomene die Prozessrelevanz für die Halbleiterfertigung und Mikrosystemtechnik noch deutlich erkennbar. Heute zeigt sich jedoch eine unbegründete Stagnation im Forschungsdrang zu dieser Thematik.

Trotz zahlreicher Untersuchungen in den letzten 30 Jahren konnte bis heute der Ätzvorgang nicht vollständig aufgeklärt werden. Auch die beim Ätzen erzeugten Geometrien und Morphologien können auf der Grundlage der bekannten Modelle nicht konsistent erklärt werden [15].

In der Praxis wird das Ganze zusätzlich dadurch erschwert, dass die hohen Anforderungen an den Ätzprozess für die Realisierung heutiger mikromechanischer Bauelemente den Einsatz von Additiven erfordern. Da die chemisch-physikalischen Wechselwirkungen dieser additiven Substanzen mit der Siliziumoberfläche während der Ätzung unklar sind, wird eine exakte Vorhersage des Resultats durch Modellierung und Simulation erheblich limitiert. Das fehlende Verständnis des Additiveinflusses bzw. das Fehlen geeigneter Analysemethoden ist wahrscheinlich die Ursache für das schwindende Interesse am Einsatz und der Weiterentwicklung des anisotropen nasschemischen Ätzprozesses in der wissenschaftlichen Forschung. Im Gegensatz hierzu steht jedoch das industrielle Interesse an einem Prozess, der nicht nur erhebliche Vorteile in Hinblick auf Durchsatz und Kosten aufweist, sondern auch qualitativ sich mit den dominierenden Trockenätzprozessen messen kann bzw. in manchen Fällen sogar überlegen ist. Diese Tatsache tritt im Zuge der rasanten Entwicklung der Mikroelektronikfertigung, in der das nasschemische anisotrope Ätzen nahezu keine Rolle spielt, immer stärker in den Vordergrund. Immer dünnere Chips verlangen für ihre Funktionalität und Langzeitstabilität defektfreie Chipkanten, die im hohen Volumen produziert werden müssen.

Vor diesem Hintergrund besteht das Ziel dieser Arbeit, vertikale Randabschlussstrukturen für Leistungshalbleiterbauelemente mit Hilfe des anisotropen nasschemischen Ätzens von Silizium zu realisieren, die die geforderten Anforderungen sowohl fertigungstechnisch als auch in Güte und Qualität erfüllen. Hierfür ist eine detaillierte Prozessuntersuchung mit Hilfe von unmodifizierten und modifizierten alkalischen Lösungen notwendig. Hierdurch lassen sich neue Einblicke in den oberflächigen Reaktionsmechanismus und der chemisch-physikalischen Wechselwirkung der Lösung mit der Siliziumoberfläche generieren, um so ein besseres Verständnis der in der Praxis auftauchenden Phänomene zu gewährleisten. Dabei werden die Ergebnisse mit Veröffentlichungen zur Geometrie und Morphologie der geätzten Strukturen korreliert. Ein weiteres Ziel ist die quantitative Beschreibung der Ätzlösung zur anisotropen Strukturbildung, um hiermit der industriellen Fertigung eine Art Werkzeug zur Steuerung des Prozesses bereitzustellen. Hierfür steht die Klärung folgender Fragen im Vordergrund:

- Welche Möglichkeiten zur Lösungsmodifikation gibt es und wie ist der Einfluss einer solchen Modifikation auf die Anisotropie und Konformität der Ätzung (Parametereinfluss)
- Welche Verfahren für eine hinreichend genaue Quantifizierung einer Ätzlösung gibt es, und wie groß ist das Potential für die kontinuierliche Prozessüberwachung zur Steigerung der Reproduzierbarkeit?

Der in dieser Arbeit verfolgte Ansatz kann jedoch nicht den Anspruch erheben alle Größen zu erfassen, die im Hinblick auf ihre technologische Praxisrelevanz nur eine untergeordnete Rolle für die prozessierten Strukturen spielen. Vielmehr ist es Ziel, die entscheidenden Einflussfaktoren für die Strukturrealisierung adäquat zu beschreiben und einige wenige Größen bewusst zu vernachlässigen. Im Anschluss erfolgt die Untersuchung weiterer Einzelprozesse, die für Realisierung eines Halbleiterbauelements mit vertikalem Randabschluss notwendig sind. Dabei wird der Fokus auf die Verfüllung der erzeugten Grabenstrukturen gelegt, wobei in Abhängigkeit von den Ergebnissen auch alternative Verfüllkonzepte diskutiert und auf ihre Machbarkeit hin untersucht werden.

Die wesentlichen Ziele dieser Arbeit lassen sich stichpunktartig zusammenfassen:

- Realisierung vertikaler Randabschlussstrukturen mit Hilfe nasschemischer anisotroper Ätzprozesse;
- Aufklärung des Einflusses von Zusätzen auf die Qualität und Güte der geätzten Strukturen inkl. der Erfassung der generierten Oberflächenmorphologie;
- Gewährleistung einer hohen Reproduzierbarkeit der dreidimensionalen Strukturgenerierung;
- Extraktion charakteristischer Größen zur Analyse und Steuerung des Prozesses;
- Untersuchung der Grabenverfüllung hinsichtlich Verfahren und Materialien;
- Entwicklung von Alternativkonzepten für die Verfüllung und Test auf Machbarkeit.

2.3 Gliederung

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in sieben zusammenhängende Kapitel:

Kapitel 1 Das erste Kapitel bildet die Einleitung dieser Arbeit, die sowohl kurz auf die Probleme heutiger Randabschlusskonzepte für hochsperrende Leistungshalbleiterbauelemente und auch auf eine mögliche Lösung eingeht. Die vorgestellten vertikalen Randabschlüssen bilden dabei eine Art Dreh- und Angelpunkt für die in dieser Arbeit untersuchten nasschemischen anisotropen Ätzprozesse, die eine entsprechende Strukturrealisierung ermöglichen sollen.

Kapitel 2 Im zweiten Kapitel werden neben dem Stand der Technik in Bezug auf das anisotrope Ätzen von Silizium kurz die Ziele dieser Arbeit definiert, deren Fokus vor allem auf der Lösungsoptimierung für die gewünschte Strukturherstellung liegt. Ein weiteres Ziel ist es, den Einfluss von additiven Zusätzen auf das Ätzresultat zu klären sowie die Ätzlösungen quantitativ mit Hilfe von chemisch-analytischen Methoden zu beschreiben, um so eine spätere Prozessimplementierung und -steuerung zu erleichtern.

Kapitel 3 Im dritten Kapitel werden die allgemeinen Grundlagen, die zum Verständnis des anisotropen Ätzens notwendig sind, zusammengefasst. Insbesondere werden der Aufbau und die kristallographischen Eigenschaften von Silizium vorgestellt, die die Grundvoraussetzung für den anisotropen Ätzcharakter des Prozesses sind. Des Weiteren werden die bisher vorgeschlagenen Ätzmodelle zur chemischen bzw. elektrochemischen Kristallauflösung in basischen Medien erörtert.

Kapitel 4 Das vierte Kapitel befasst sich inhaltlich mit der experimentellen Untersuchung für die Realisierung einer vertikalen Randkonstruktion in Mesaform. Neben der Einflussbeschreibung der Material-, Lösungs- und Prozessparameter erfolgt eine gezielte Charakterisierung und Bewertung der Ätzlösung in Hinblick auf ihre Güte, d.h. Selektivität zwischen Kristallebenen, Rauigkeit und Unterätzung. Des Weiteren werden kurz analytische Messmethoden zur Quantifizierung, Steuerung und Überwachung der Lösungseigenschaften diskutiert. Die Güte des jeweiligen Verfahrens wird sowohl theoretisch und auch, soweit möglich, experimentell bewertet.

Kapitel 5 Im fünften Kapitel erfolgt mit Hilfe einer neuartigen Messmethode für die Oberflächenspannung eine detaillierte Charakterisierung der wässrigen Ätzlösungen für die Generierung senkrechter Trenchstrukturen, die ebenfalls als Randabschluss für hochsperrende Bauelemente genutzt werden können.

Kapitel 6 Das sechste Kapitel behandelt thematisch den Folgeprozess der Verfüllung großer Grabenstrukturen, der für eine erfolgreiche Konzeptrealisierung maßgeblich ist. Dabei werden nicht nur die geforderten Eigenschaften der Randpassivierungs- und Verfüllmaterialien diskutiert, sondern auch die möglichen Depositionsmethoden experimentell in ihrer Güte bewertet.

Kapitel 7 Das siebte Kapitel stellt eine Zusammenfassung der Ergebnisse dieser Arbeit dar. Nach einer kontroversen Diskussion zur Interpretation der hier vorliegenden Ergebnisse und eingesetzten Analyseverfahren erfolgt, vor dem Hintergrund der nach wie vor offenen Fragen, ein kurzer Ausblick auf weitere Arbeiten auf dem Gebiet des anisotropen Ätzens und der Realisierung von Hochspannungsbauelementen mit vertikalem Randabschluss.

3. Grundlagen

3.1 Silizium

Seit der Herstellung der ersten integrierten Schaltung (*engl.* IC, integrated circuit) im Jahre 1958 auf Basis von Silizium (Si) ist dieses Halbleitermaterial auch heute noch das meist genutzte und eines der am besten charakterisiertesten Ausgangsmaterialien in der Mikroelektronik und der Mikrosystemtechnik.

Silizium ist, in Form von Siliziumdioxid (Quarz, Sand) oder Silikaten, nach Sauerstoff das zweithäufigste Element der Erdkruste, was es in Hinblick auf seine Gewinnung zu einem günstigen Halbleitermaterial macht.

Auch die Realisierung eines stabilen Oxids, welches als Passivierungs-, Maskier- oder Isolationsmaterial genutzt werden kann, ist nur ein wesentlicher Vorteil bei der Nutzung von Silizium als Substratmaterial.

Die hervorragenden elektrischen, chemischen und auch mechanischen Eigenschaften ermöglichen nicht nur die monolithische Integration elektrischer Systeme, sondern auch eine Kombination mit mechanischen Komponenten. Diese führen somit zu einer Realisierung von Sensorsystemen zur Messung thermischer, optischer oder magnetischer Größen.

In dieser Arbeit sind besonders die kristallographischen Eigenschaften von Silizium von besonderer Bedeutung, da nur diese in Hinblick auf die Strukturierung des Siliziums mit Hilfe von nasschemischen Verfahren die notwendige Anisotropie bzw. Orientierungsabhängigkeit gewährleisten können.

Im Folgenden werden kurz die wichtigsten Eigenschaften und der Aufbau von einkristallinem Silizium bis hin zu den in der Halbleiterfertigung genutzten Substraten (*engl.* Wafer) erläutert. Weitere Information findet man in [38], [39], [40].

3.1.1 Eigenschaften von Silizium

Das typische Merkmal von Silizium ist seine Anisotropie. Man versteht darunter, dass physikalische und chemische Eigenschaften in unterschiedliche Richtungen des Raumes verschiedenartig wirken.

Im Gegensatz dazu steht die Isotropie, bei der die Eigenschaften unabhängig von der Richtung sind.

Anisotrope Eigenschaften können sein:

- elektrische Leitfähigkeit;
- Bruchverhalten;
- Spaltbarkeit;
- Rishärte;
- Zug-, Zerreiß-, Biege-, und Druckfestigkeit;
- Auflösungs- und Wachstumsgeschwindigkeit;
- Wärmeleitfähigkeit;
- Wärmeausdehnung;
- Brechungsindex;
- elektrooptische Eigenschaften;
- Piezoelektrizität;
- Kristallolumineszenz;
- Farbe.

Tabelle 3.1 gibt einen kurzen, aber nicht vollständigen Überblick über die wesentlichen Parameter von Silizium, wobei zu berücksichtigen ist, dass diese wiederum von der Temperatur und Dotierung abhängig sein können.

Tabelle 3.1: Physikalische Eigenschaften von Silizium bei Raumtemperatur (T=298K) [41], [43]

Einheitsparameter von Silizium			
Atomar			
Atomzahl	14		
Atomare Masse	28.085	u	
Atomradius	110	ppm	
Kovalenter Radius	111	ppm	
Van-der-Waals-Radius	210	ppm	
Thermisch			
Schmelzpunkt	1687	K	
Siedepunkt	3533	K	
Verdampfungswärme	383	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	
Wärmeleitfähigkeit	150	$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	
thermischer Ausdehnungskoeffizient	2.4 - 4.6	$10^{-6}\text{ m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	
spezifische Wärmekapazität	19.79	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	
	705	$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	
Optisch			
Brechungsindex	~3.54	$\lambda=1.1\mu\text{m}$	
	~3.48	$\lambda=2.0\mu\text{m}$	
Mechanisch			
Kristallstruktur	Diamant		
Aggregatzustand	fest		
Gitterkonstante	0.5431	nm	
Abstand nächster Nachbarn	0.235	nm	
Si-Atome	$5\cdot 10^{22}$	$\text{Atome}\cdot\text{cm}^{-3}$	
Spezifische Dichte	2.329	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	
Elastizitätsmodul (Young)	150	GPa	
Schallgeschwindigkeit	8433	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	
Härte nach Mohs	7	Mohs	
Härte nach Knoop	850	$\text{kg}\cdot\text{mm}^{-2}$	
Elektrisch			
Bandabstand (0 K)	1.12	eV	
spezifischer elektrischer Widerstand	$<10^5$	$\Omega\cdot\text{cm}$	
Löcherbeweglichkeit	70...500	$\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	
Elektronenbeweglichkeit	120...150	$\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	
elektrische Leitfähigkeit	$1\cdot 10^3$	$\text{A}\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$	
Dielektrizitätskonstante	11.9		

3.1.2 Kristallstruktur

Für die Erklärung des anisotropen Ätzverhaltens von Silizium ist es wichtig die Geometrie des Silizium-Kristallgitters zu verstehen. Des Weiteren lassen sich weitere physikalische Eigenschaften direkt auf die Gitterstruktur zurückführen [43]. Als ein Element der 4. Hauptgruppe des Periodensystems besitzt Silizium vier Valenzelektronen. Nach der Oktett-Regel oder Acht-Elektronen-Regel geht somit jedes Siliziumatom eine kovalente Bindung zu vier weiteren Siliziumatomen ein (Abbildung 3.1a), um die Elektronenbrücken aufzufüllen.

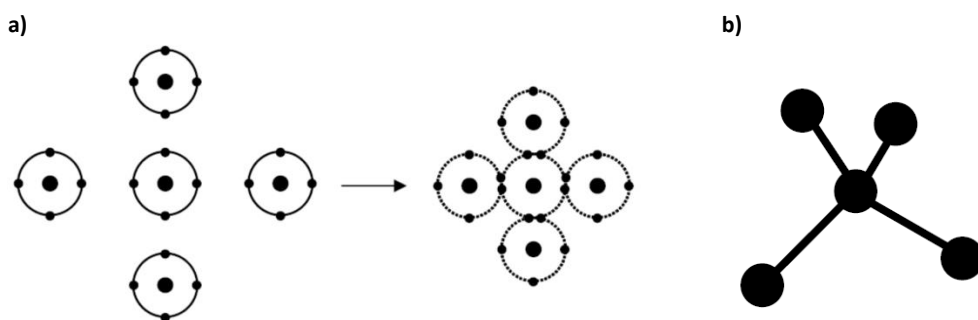


Abbildung 3.1: Anordnung der kovalenten Silizium-Bindung: a) ebene Darstellung, b) räumliche Darstellung

Die Kristallstruktur des Siliziums und die Anordnung der Atome innerhalb des Kristalls werden korrekt mit Hilfe der kubischen Diamantstruktur wiedergegeben.

Abbildung 3.2 zeigt die Elementar- bzw. Einheitszelle des Siliziumkristalls. Auch hier ist jedes Si-Atom kovalent an 4 Nachbaratome gebunden, wobei ihre Bindungskonfiguration ein Tetraeder mit einem Winkel von 109.28° aufspannt (Abbildung 3.1b).

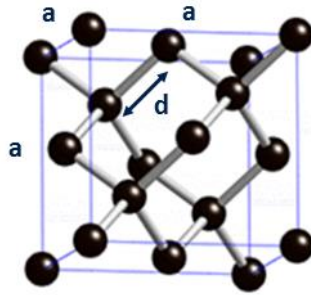


Abbildung 3.2: Elementarzelle des Siliziums (nach [44])

Insgesamt lässt sich das Gitter durch zwei ineinander gestellte, kubisch flächenzentrierte Strukturen darstellen, die entlang der Raumdiagonale verschoben sind (Abbildung 3.3). [44]

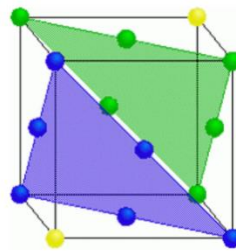


Abbildung 3.3: Kubisch flächenzentrierte Elementarzelle

Mit Hilfe der Kristallgitterkonstanten a ($a = 0.5431\text{nm}$) lässt sich der Abstand der Atome zueinander mit Hilfe des Basisvektor $(\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4})$ bestimmen zu

$$d = \frac{\sqrt{3}}{4}a = 0.235\text{nm} \quad (3.1)$$

Die Packungsdichte von Silizium in einem Gitter beträgt etwa 34%, welche im Vergleich mit einigen Metallen (bis zu 74%) relativ gering ist. [41]

3.1.3 Nomenklatur und Millerindizes

Die Bezeichnung der kristallographischen Orientierungen, Ebenen und Richtungen im Siliziumkristall ist für das Verständnis der Realisierung dreidimensionaler Strukturen mit Hilfe des anisotropen nasschemischen Ätzens von besonderer Bedeutung. Durch unterschiedliche oder auch wechselnde Verwendung der Nomenklatur kann es schnell zu Missverständnissen kommen, was in der Literatur nicht unüblich ist.

Die Ebenen und Richtungen in einem Kristallgitter werden konventionell mit Hilfe der sog. Miller-Indizes $\{hkl\}$ beschrieben. Die drei Parameter h , k und l repräsentieren dabei die kartesischen Komponenten eines Normalenvektors auf der betrachteten Kristallebene. In kubischen Kristallstrukturen sind diese Komponenten identisch mit den reziproken Achsenabschnitten der dazu gehörigen Ebene.

Abbildung 3.4 zeigt die Lage der Hauptkristallebenen (100) , (110) und (111) in der Einheitszelle im kartesischen Koordinatensystem. Im Fall (i) schneidet die rot markierte Ebene die x -Achse in a und ist parallel zur y - und z -Achse (schneidet diese also in ∞). Der Schnittpunkt der Ebene mit den Achsen ist also (a, ∞, ∞) . Nimmt man nun den reziproken Wert als Miller-Indizes, d.h. $(\frac{a}{a}, \frac{a}{\infty}, \frac{a}{\infty})$ oder (100) so erhält man die sog. hkl -Kennung der Ebene.

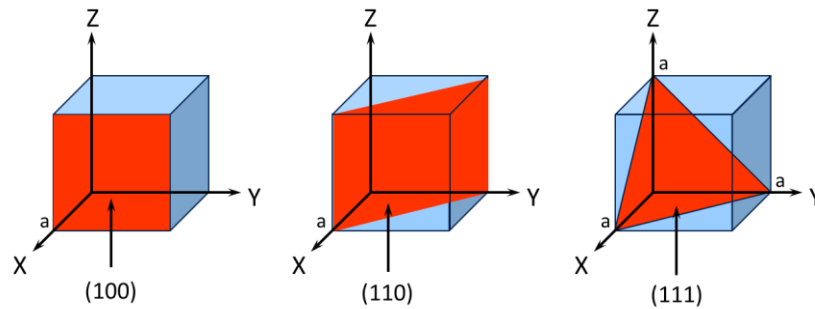


Abbildung 3.4: Lage der Hauptkristallebenen in der Einheitszelle [32]

In dieser Arbeit ist die mit runden Klammern beschriebene Ebene (hkl) die einzige Ebene ihrer Art. Werden hingegen geschweifte Klammern $\{hkl\}$ genutzt, so sind damit alle symmetrisch äquivalenten Ebenen der gleichen Familie inkludiert, d.h. alle 8 Ebenen, z.B. (hkl) , $(\bar{h}kl)$, $(h\bar{k}l)$, $(hkl\bar{l})$, $(\bar{h}kl\bar{l})$, $(h\bar{k}l\bar{l})$, $(\bar{h}\bar{k}l\bar{l})$, $(h\bar{k}\bar{l})$. Nach Konvention werden Richtungen durch eckige Klammern $[hkl]$ beschrieben. Die Richtung ist senkrecht zur Ebene, wobei $\langle hkl \rangle$ die Richtungsfamilie beschreibt; d.h. alle 8 Richtungen.

3.1.4 Defekte im Silizium

Obwohl einkristallines Silizium in seinem Aufbau nahezu perfekt ist, existieren aufgrund seiner Herstellung Defekte im Kristall, die absichtlich oder unabsichtlich generiert werden (Abbildung 3.5).

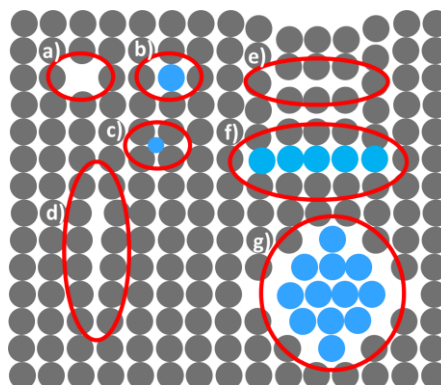


Abbildung 3.5: Defekte im Kristallgitter: a) Fehlstellen, b) Fremdatom, c) Zwischenatom (Eigen- oder Fremdatom), d) Verschiebung (Rand), e) intrinsischer Stapelfehler, f) extrinsischer Stapelfehler, g) nicht zusammenhängende Precipitate (nach [41])

Dabei unterscheidet man zwischen [41]:

- Volumensdefekte;
- planare Defekte;
- lineare Defekte;
- Punktdefekte (Agglomerate).

Aufgrund der Si-Herstellung aus der Schmelze werden in der Abkühlphase punktförmige Defekte quasi eingefroren, was heutzutage besonders die Qualität von Gateoxiden negativ beeinflusst. Fremdatome von Sauerstoff oder Kohlenstoff können zu Punkt- oder Clusterdefekten führen. Die Ausbildung von Volumen- (Precipitate), linearen oder planaren Defekten ist besonders bei der Herstellung integrierter Schaltungen unerwünscht.

Abbildung 3.5 zeigt schematisch unterschiedliche Defekte im Kristallgitter. Lineare Defekte sind i.A. atomare Verschiebungen (*engl.* dislocations), die in einem CZ/FZ-Material quasi nicht vorhanden sind. Erhöhte Temperaturen, welche für die Waferprozessierung notwendig sind, können jedoch zu einer atomaren Verschiebung und damit zum Stress im Substrat führen.

Der Stress kann dabei aus thermischen Gradienten, Fehlanpassung (*engl.* mismatch) dünner Schichten oder aus stark dotierten Bereichen in Verbindung mit hohen Temperaturen resultieren. Eine Deformation des Si-Kristalls ist die Folge, wobei eine starke Deformation anhand der Waerverbiegung (*engl.* bow) optisch ersichtlich ist. [41] Deformationen und auch atomare Verschiebungen im Si-Kristall können zur Schädigung bzw. vollständigem Ausfall elektrische Bauelemente führen. Dabei resultiert eine

- Fehlanpassungen der Epitaxie auf dem Grundsubstrat i.A. aus den atomaren Verschiebungen im Kristall.
- nicht uniforme Ätzrate aus dem stressinduzierten Kern um eine atomare Verschiebung.
- Reduzierung der Streckgrenze von Silizium aufgrund der atomaren Verschiebung.

3.1.5 Silizium-Substrat

Zur Identifikation der Grunddotierung, -orientierung und Positionierung in Produktionsanlagen werden Wafer je nach ihrem Durchmesser i.d.R. mit Hilfe einer geraden Kante (*engl.* flat) oder einer Kerbe (*engl.* notch) gekennzeichnet.

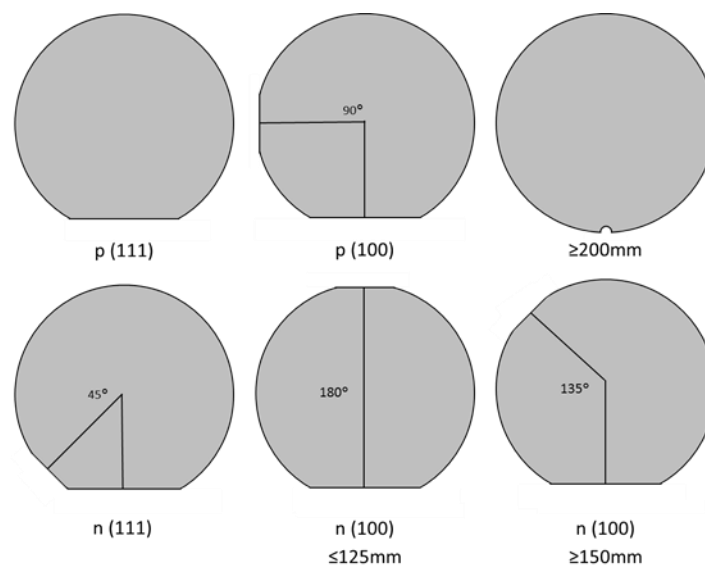


Abbildung 3.6: Konventionen für die Kennzeichnung von Wafern

Während Substrate mit einer Größe bis 150mm (6 Zoll) üblicherweise mit einem oder sogar zwei Flats ausgestattet werden, ist für ein Waferdurchmesser ab 200mm (8 Zoll) ein Notch üblich. Mit der erweiterten Kennzeichnung durch ein zweites, meist kleineres Flat (sekundäres Flat), sowie durch dessen Lage kann die Kristallorientierung und Grunddotierung eindeutig identifiziert werden ([Abbildung 3.6](#)).

Das Flat wird i.A. an der Kristallorientierung des Substrates ausgerichtet. Beispielsweise wird bei (100)-orientiertem Silizium das Flat in $\langle 110 \rangle$ -Richtung geschnitten. Die Bestimmung der Kristallorientierung erfolgt dabei i.d.R. über die Kristallstrukturanalyse mit Hilfe der Röntgenbeugung.

Vorteil der Notch-Kennzeichnung ist der wesentlich geringere Flächenverlust, so dass mehr Fläche für die Bauelemente zur Verfügung steht.

3.2 Ätzverfahren

Der Begriff des Ätzens definiert die Materialabtragung bzw. Auflösung einer Festkörperoberfläche mit chemischen Reagenzien oder Teilchen hoher kinetischer Energie. Sowohl in der Mikroelektronik als auch in der Mikrosystemtechnik ist besonders das Ätzen von Silizium eine Schlüsseltechnologie zur Realisierung komplexer Bauelemente. Die für die Herstellung von zwei- und dreidimensionale Strukturen zur Anwendung kommenden Ätzverfahren lassen sich in zwei Arten unterteilen: Trockenätzprozesse und nasschemische Ätzverfahren.

Die Richtungsabhängigkeit des Ätzprozesses entscheidet, ob dieser isotrop, d.h. in alle Raumrichtungen gleichmäßig verläuft, oder anisotrop ist.

Zur Veranschaulichung dieser Begriffe sind in [Abbildung 3.7](#) idealisierte Querschnitte von typischen Ätzprofilen eines isotropen (a), eines orientierungsabhängigen (b) und eines ideal anisotropen (c) Ätzprozesses dargestellt. [15]

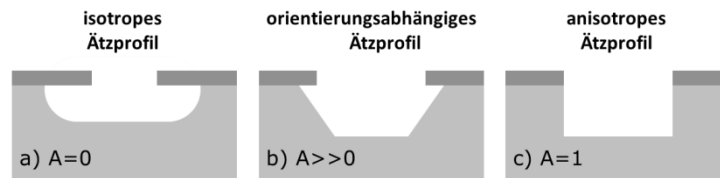


Abbildung 3.7: Idealisierte Ätzprofile mit a) ideal isotropes Ätzprofil (Materialabtrag in alle Richtungen gleich), b) orientierungsabhängiges Ätzprofil (Ätzprozess stoppt an bestimmten Kristallebenen), c) ideal anisotropes Ätzprofil (Materialabtrag ist senkrecht zur Oberfläche viel größer als lateral) (nach [15])

Der in [Abbildung 3.7](#) erwähnte Anisotropiefaktor A beschreibt die Anisotropie bzw. Isotropie des zur Anwendung kommenden Ätzverfahrens. Er ist definiert [45] als

$$A = 1 - \frac{R_l}{R_v} \quad (3.2)$$

mit R_l : laterale Ätzrate, R_v : vertikale Ätzrate.

Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass eine strikte Zuordnung zwischen Ätzprofil und Ätzverfahren in der Regel nicht möglich ist. Je nach verwendeter Ätzlösung wirken nasschemische Ätzverfahren gewöhnlich isotrop. Bei Verwendung alkalischer Lösungssysteme ergibt sich jedoch ein von der Kristallorientierung abhängiges Ätzprofil. Da sich auch senkrechte Strukturen mit hohem Aspektverhältnis realisieren lassen, spricht man umgangssprachlich auch von anisotropen nasschemischen Ätzprozessen (s. [Abbildung 3.10](#)).

Trockenätzverfahren im Plasma können sowohl isotrop als auch anisotrop (s. [Abbildung 3.7 \(a\)](#) oder [\(c\)](#)) eingestellt werden. Neben der Isotropie wird das Ätzverfahren auch durch seine Selektivität zu anderen Materialien charakterisiert. Idealerweise sollte das zur Anwendung kommende Ätzverfahren nur das gewünschte Material ätzen und nicht die Maskierung. In der Oberflächenmikromechanik ist auch die selektive Entfernung ganzer Schichten ohne Beschädigung anderer Schichten von Bedeutung. Die Selektivität S ist definiert [50] als das Verhältnis der Ätzraten zweier Materialien zueinander, mit R_1 : Ätzrate Material 1, R_2 : Ätzrate Material 2

$$S = \frac{R_1}{R_2} \quad (3.3)$$

Neben den verwendeten Materialien ist die Selektivität auch noch von weiteren Parametern beeinflussbar. Während bei nasschemischen Ätzverfahren vor allem die Konzentration und Temperatur der Ätzlösung über die Selektivität zu den üblich verwendeten Maskiermaterialien entscheidet, bestimmen auf Seiten der Trockenätzverfahren vor allem die Prozessgase, die Leistung (Ionenenergie) und der Prozessdruck über die Stärke des jeweiligen Materialabtrags.

3.2.1 Konformität und Uniformität

Der Begriff der "Konformität" kommt ursprünglich aus dem Bereich der Materialdeposition und beschreibt das Verhältnis der lateralen zur vertikalen Schichtabscheidung. In Abhängigkeit vom zur Anwendung kommenden Verfahren wird die Konformität im Wesentlichen von Abschattungseffekten durch die Topographie der Strukturen (Aspektverhältnis) beeinflusst.

Im Gegensatz hierzu beschreibt der Begriff der Konformität bei nasschemischen Ätzprozessen die Güte und Genauigkeit eines Ätzprozesses, die vorgegebene Maskenöffnung in die Tiefe zu übertragen. Dabei gilt, dass eine hohe Ätzkonformität i.d.R., bei entsprechender Äztiefe, mit einer sehr geringen Unterätzung der Hartmaske verbunden ist.

Die Angabe der Ätzratenuniformität ψ erfolgt meist in Prozent (%) und beschreibt das relative Verhältnis der maximalen R_{max} und minimalen Ätzrate R_{min} zueinander.

$$\psi = \left(\frac{R_{max} - R_{min}}{R_{max} + R_{min}} \right) \cdot 100\% . \quad (3.4)$$

Uniforme Ätzraten mit sehr geringen Prozentwerten führen zu einem homogenen Materialabtrag. Die Kompensation einer geringen Ätzhomogenität kann nur mit Hilfe des sog. "Überätzens" erfolgen. Hierbei wird das Zeitintervall, das für das Erreichen der gewünschten Äztiefe notwendig ist, verlängert.

3.2.2 Nasschemisches Ätzen

Die chemische Auflösung des zu ätzenden Materials erfolgt bei nasschemischen Ätzprozessen mit Hilfe von wässrigen Lösungen wie Säuren oder Laugen. Neben der weitverbreiteten Tauchätzung sind sowohl Sprüh- als auch Spinätzungen in der heutigen Fertigung integrierter Schaltungen für einen selektiven und auch ganzflächigen Schichtabtrag üblich. Je nach Ätzlösung unterscheidet man zwischen isotrope und anisotrope Ätzprozesse. [43]

3.2.2.1 Isotropes Nassätzen

Aufgrund der fehlenden Kristallsymmetrie bei amorphen oder polykristallinen Materialien ist der nasschemische Ätzprozess unabhängig vom Lösungstyp und von der Kristallorientierung immer isotrop.

Für einkristallines Silizium basieren die isotrop wirkenden Ätzlösungen auf Mischungen von Fluss- (HF) und Salpetersäure (HNO₃) mit Wasser (H₂O) oder Essigsäure (CH₃COOH) als Lösungsmedium. Aufgrund des richtungsunabhängigen Ätzabtrags ist eine runde Geometrie für die isotrope Ätzung charakteristisch ([Abbildung 3.7a](#)). Die Realisierung geringer Aspektverhältnisse wird i.d.R. jedoch durch die starke Unterätzung der Hartmaskenstrukturen limitiert. Des Weiteren erschweren die relativ weichen und runden Übergänge angrenzender Kanten und Seitenwände den Einsatz isotroper nasschemischer Prozesse für die Tiefenstrukturierung. Allerdings sind heute isotrope Ätzverfahren für die ganzflächige Entfernung von Schichten, Strukturierungen unterschiedlicher Hartmaskenmaterialien oder selektive Entfernung von Opferschichten in der Oberflächenmikromechanik (*engl.* release etch) noch weit verbreitet, da besonders hier der isotrope Ätzcharakter effektiv ausgenutzt werden kann. [46]

3.2.2.2 Anisotropes Nassätzen

Aufgrund der symmetrischen Kristallorientierung kann einkristallines Silizium mit Hilfe von alkalischen Lösungen (s. [Abschnitt 4.3.6](#)) anisotrop geätzt werden. Im Gegensatz zu den anisotropen Trockenätzprozessen sind die Ätzraten jedoch stark abhängig von der Kristallorientierung. Es handelt sich somit um ein orientierungs- bzw. richtungsabhängiges Ätzverfahren. Aufgrund der Bindungs- und/oder Atomdichtekonfiguration (s. [Abschnitt 3.3.1](#)) existiert im Silizium entlang der {111}-Kristallebenen ein starkes Ätzratenminimum, was die Realisierung präziser geometrischer Strukturen im Substrat ermöglicht. Aber auch die Ätzraten anderer kristallographischer Ebenen können starke Unterschiede zueinander zeigen. Mit einer geeigneten Maskierung ist die Anisotropie der Ätzrate für die kostengünstige Realisierung dreidimensionaler Strukturen sehr vorteilhaft. Dies hat letztendlich zu einer Etablierung des von der Kristallorientierung abhängigen anisotropen Nassätzens in der Mikrosystemtechnik als eine Art Schlüsseltechnologie geführt.

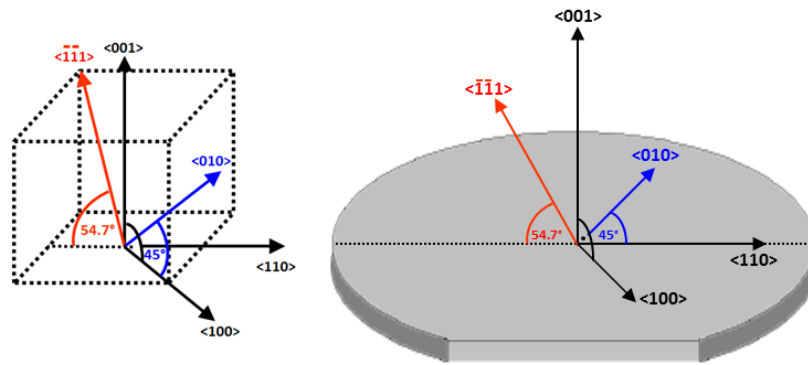


Abbildung 3.8: Ausgewählten Richtungsvektoren der Hauptkristallebenen {100}, {110} und {111} auf einem Silizium-Wafer des Typs (100) (nach [15])

Die realisierbare Geometrie und die Dimensionen der Strukturen lassen sich bei genauem Kenntnisstand des Kristallgitters exakt mit Hilfe der lithographisch strukturierten Hartmaskenöffnungen festlegen. Für die Gestalt der Strukturen ist die geometrische Anordnung der Hauptkristallebenen im Bezug zur Waferoberfläche entscheidend.

Abbildung 3.8 zeigt schematisch die auf einer (001)-Waferoberfläche (die äquivalent mit der (100)-Grundorientierung ist) wichtigsten Richtungen und Winkel der Hauptebenen. Die kristallographische <110>-Richtung wird auf dem Wafer mit dem Hauptflat gekennzeichnet.

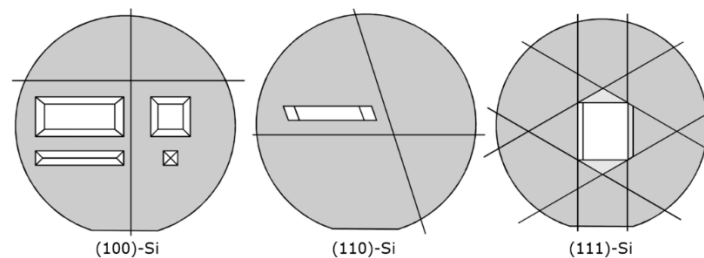


Abbildung 3.9: Lage der {111}-Ebenen und Ätzbegrenzungen auf unterschiedlichen Kristallorientierungen [32]

Bei der Lithographie werden die Maskenstrukturen entlang des Flats ausgerichtet, falls keine höhere Genauigkeit gefordert ist. Ansonsten können unter Zuhilfenahme von Justagestrukturen die Maskenöffnungen präziser justiert werden. Der Winkel γ zwischen zwei Richtungsvektoren $\vec{n}_1$ und $\vec{n}_2$ ergibt sich aus:

$$\gamma = \arccos \frac{\vec{n}_1 \cdot \vec{n}_2}{|\vec{n}_1| \cdot |\vec{n}_2|} . \quad (3.5)$$

Bezeichnen $\vec{n}_1$ und $\vec{n}_2$ Normalenvektoren zweier Ebenen, so entspricht dieser Winkel γ dem Zwischenwinkel dieser Ebenen. Für die reproduzierbare Herstellung präziser V-förmiger Strukturen, die durch sehr (atomar) glatte {111}-Ebenen begrenzt werden, ist die genaue Kenntnis der Lage der {111}-Ebenen in Abhängigkeit von der Grundorientierung notwendig (Abbildung 3.9).

Auf (100)-Silizium schneiden vier Scharen von {111}-Ebenen die Oberfläche. Dabei verlaufen die Schnittkanten entlang der <110>-Richtungen. Wie in Abbildung 3.10a dargestellt, wird bei einer rechteckigen Öffnung in der Maskierschicht, deren Kanten parallel zu den <110>-Richtungen verlaufen, der Boden der entstehenden Vertiefung durch eine {100}-Ebene gebildet.

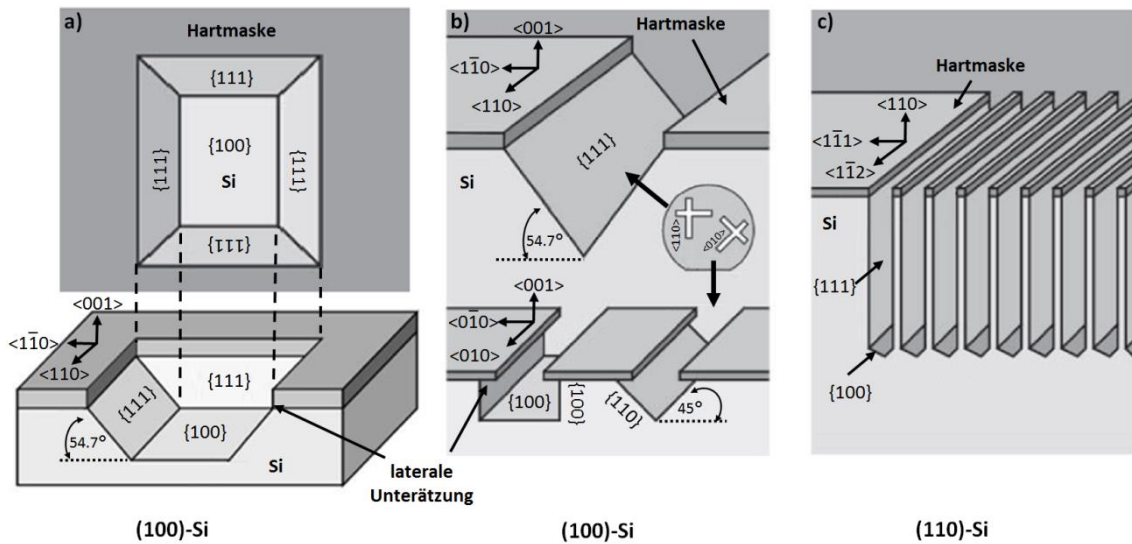


Abbildung 3.10: Ätzprofile in Abhängigkeit der Oberflächen- und Maskenorientierung (nach [41])

Die Ätzgrube wird dabei von vier $\{111\}$ -Ebenen begrenzt, die unter 54.7° gegenüber der Oberfläche geneigt sind (Abbildung 3.10a). An den Kanten der Maskierung findet die charakteristische laterale Unterätzung U statt, die im Gegensatz zur vertikalen Ätzrate nicht von der Grundorientierung des Si-Substrats abhängig ist, sondern von der Ätzrate der durch die Maskenorientierung vorgegebenen Ebene auf dem Substrat. Wird lange genug geätzt, so laufen die $\{111\}$ -Ebenen in einem Punkt zusammen und man erhält gemäß Abbildung 3.10b eine auf dem Kopf stehende Pyramide als Ätzgrube.

Die Tiefe D der Ätzgrube ist dabei durch die Größe der Öffnung W_M in der Maskierschicht fest vorgegeben. In Kombination mit Abbildung 3.11 geben die Gleichungen 3.6 - 3.9 die wichtigsten mathematischen Zusammenhänge für die durch stabile $\{111\}$ -Ebenen begrenzten V-Gräben auf (100)-Silizium wieder.

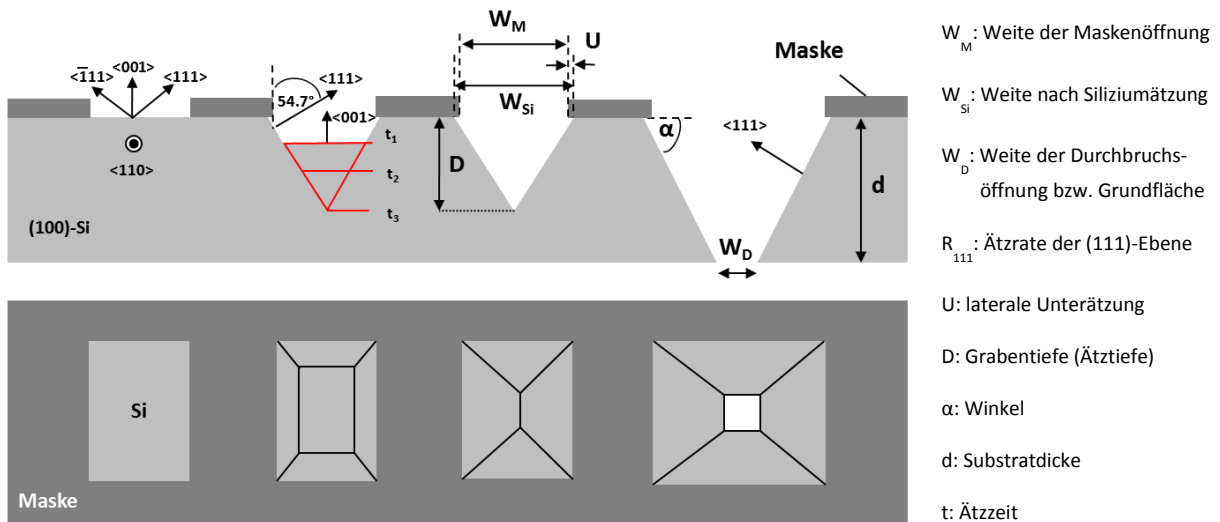


Abbildung 3.11: Mathematische Zusammenhänge für $\{111\}$ -basierte V-Gräben auf (100)-Si (nach [47])

$$W_{Si} = W_M + 2U \quad (3.6)$$

$$U = \frac{R_{111} \cdot t}{\sin \alpha} \approx \frac{R_{111} \cdot t}{\sin(35.3)} \quad (3.7)$$

$$D = \frac{1}{2} W_{Si} \cdot \tan(54.7) \approx \frac{W_{Si}}{\sqrt{2}} \quad (3.8)$$

$$W_D = W_{Si} - \sqrt{2} \cdot d \quad (3.9)$$

Senkrechte {111}-Ebenen lassen sich unter Verwendung von (110)-Substrate realisieren, wobei die Maskenöffnung entlang der <112>-Richtung orientiert sein muss ([Abbildung 3.11c](#)).

Unter Berücksichtigung geeigneter Ätzlösungen lassen sich auf einem (100)-Substrat ebenfalls senkrechte Strukturen und auch Ätzgruben mit {110}-Seitenflächen generieren, sofern die Maskenkanten entlang der <010>-Richtung orientiert sind ([Abbildung 3.11b](#)). Weitere Informationen hierzu folgen in [Kapitel 5.2.1](#).

Durch speziell gestaltete Prozessführungen, z.B. mehrstufige Ätzschritte mit unterschiedlichen Masken, können unabhängig von den kristallinen Eigenschaften des Siliziums auch geometrisch unterschiedliche Strukturen erzeugt werden. Eine Übersicht über herstellbare Grundformen, wie z.B. mögliche Böschungswinkel oder verschiedene Realisierungen von Grundelementen der Mikromechanik, ist in [48] zusammengestellt.

[Tabelle 3.2](#) gibt eine kurze Zusammenfassung über die heute zur Anwendung kommenden Ätzverfahren inklusive der charakteristischen Merkmale und Ätzraten.

Tabelle 3.2: Anwendung und Eigenschaften unterschiedlicher Ätzverfahren

Verfahren	Anwendung	Ätzraten [$\mu\text{m}/\text{min}$]	Eigenschaft
nasschemisches Ätzen	Cantilever, Membranen, Gräben	1...50	einfach, geringe Prozesskontrolle
elektrochemisches Nassätzen	Ätzstopp-Technik	1.25...1.75	komplex, Elektroden nötig
chem. Trockenätzen	Veraschung, isotropes Verhalten	0.1	gute Auflösung < 0.1 μm
chem./physik. Trockenätzen	sehr präzise Strukturübertragung	0.1...10	stark etabliert
Ionenstrahlätzen	materialunabhängig	1	lange Prozessierung

Nähere Ausführungen über mögliche Ätzstopp-Techniken erfolgen in [Abschnitt 3.3.8](#), während die wichtigsten Einflussgrößen beim nasschemischen anisotropen Ätzprozess in [Abschnitt 4.3](#) erläutert werden.

3.3 Ätzmechanismus

Der flächendeckende Einsatz und die technologische Reife des nasschemischen anisotropen Ätzprozesses in der heutigen industriellen Fertigung komplexer Applikationen haben verhindert, dass der eigentliche Prozess inklusive der chemischen und elektrochemischen Reaktionen in Abhängigkeit multipler Parameter ausreichend genau verstanden ist. Als eine Art "schwarze Kunst" werden auch heute noch etliche Ätzrezepturen, die aus unzähligen "Trial-and-Error" Experimenten entwickelt wurden, in der Industrie stark geschützt.

Aufgrund einer Vielzahl experimenteller und theoretischer Arbeiten auf diesem Gebiet in den letzten 20 Jahren haben sich die Vorstellung und der Kenntnisstand über den Ätzprozess verändert. Das anisotrope Ätzen wird heute nicht mehr als eine Art makroskopischer Prozess angesehen, der auf der Entwicklung von Facetten beruht, sondern als eine Art mikroskopischer, atomarer Prozess, der sowohl die Kinetik an den unterschiedlichen Kristallorientierungen als auch die Oberflächenmorphologie berücksichtigt.

Eine adäquate Beschreibung der oberflächigen Reaktionen während des nasschemischen anisotropen Ätzprozesses kann nur gewährleistet werden, sofern die Bindungskonfiguration und auch der Oberflächenzustand bekannt sind.

In den nachfolgenden [Kapiteln 3.3.1](#) und [3.3.2](#) werden diese Faktoren näher beschrieben, während hierauf aufbauend [Kapitel 3.3.3](#) die chemisch-elektrochemischen Mechanismen erörtert.

3.3.1 Bindungskonfiguration

Mit der Untersuchung des chemischen Prozessablaufs beim anisotropen Ätzen von Silizium wird auch immer das Ziel verfolgt, die Richtungsabhängigkeit der Ätzraten aufzuklären. Ein möglicher Ansatz besteht darin, die unterschiedlichen Bindungsverhältnisse und Bindungsenergien der Atome auf verschiedenen Kristallorientierungen als Erklärung heranzuziehen. Die Homogenität des Si-Kristalls endet an seiner Oberfläche.

Die Anisotropie eines Ätzprozesses lässt sich zumindest teilweise mit Hilfe der Bindungskonfiguration, d.h. den Energieunterschieden bzw. Anzahl der Substratbindungen (*engl.* back bonds) zu den freien Oberflächenbindungen (*engl.* dangling bonds) erklären. [Abbildung 3.12](#) zeigt eine sehr vereinfachte Darstellung der oberflächigen Bindungskonfiguration der drei Hauptkristallebenen.

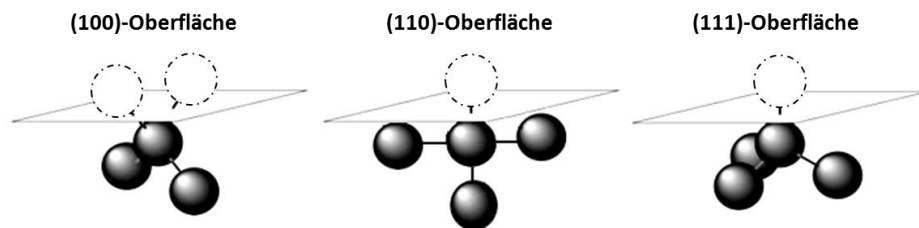


Abbildung 3.12: Oberflächige Bindungskonfiguration der drei Hauptkristallebenen (nach [49])

Man erkennt, dass jede Ebene auf seiner Oberfläche (quasi-) freie Bindungen besitzt, die leicht von reaktiven Spezies angegriffen werden können bzw. an denen eine Adsorption bevorzugt wird.

Die (111)-Ebene besitzt nur eine freie Bindung pro Zelle. Drei Bindungen sind fest im Substrat gebunden. Bei der (110)-Ebene ist eine Bindung direkt zugänglich, während zwei weitere direkt in der Ebene liegen. Die höchste Dichte an freien Bindungen weist die (100)-Ebene auf, bei der jedes Atom selbst zwei Dangling-Bonds besitzt. [43]

Die Ätzreaktion setzt an den freien Bindungen der Oberflächen an, die für gewöhnlich mit Wasserstoff gesättigt sind (s. [Abschnitt 3.3.2](#)). Durch die erste Adsorption spezifischer reaktiver Gruppen (z.B. OH^-) werden die Bindungen in den Ebenen und auch die Substratbindungen geschwächt (s. [Abschnitt 3.3.3](#)), was wiederum die Ablöseprozess erleichtert.

Aufgrund der drei Substratbindungen und nur einer freien Bindung ist die Aktivierungsenergie bei der Auflösung der (111) Ebenen am größten. Auch wenn die (100)-Ebene zwei direkt freie Bindungen besitzt, ist aus sterischen Gründen die Dichte der OH -Terminierung ähnlich hoch wie auf der (110) Ebene. [20]

Die teilweise erheblichen Unterschiede in der Ätzrate R zwischen (110) und (100) können letztendlich nur noch durch die unterschiedliche Atomdichte der einzelnen Ebenen erklärt werden.

[Abbildung 3.13](#) zeigt in unterschiedlichen Perspektiven die atomare Struktur des Siliziumkristalls.

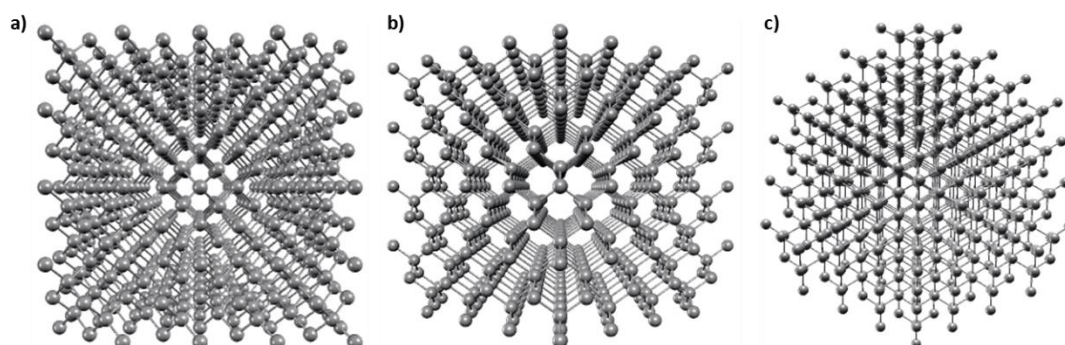


Abbildung 3.13: 3D-Ansicht der atomaren Bindungskonfiguration unterschiedlicher Kristallorientierungen mit a) (100), b) (110) und c) (111) (nach [50])

Für das Wachstum eines Oxids müssten die (H)-terminierten Oberflächen erst durch (OH)-terminierte Oberflächen ersetzt werden. Auch der in einer wässrigen Lösung gelöste Sauerstoffanteil hat einen Einfluss auf das Oxidwachstum. Mit ansteigender Sauerstoff-Konzentration steigt auch die Oxiddicke. Sehr geringe Wachstumsraten in einer wässrigen Lösung mit geringem Anteil an gelöstem Sauerstoff lassen vermuten, dass das Oxidwachstum sowohl Wasser als auch Sauerstoff benötigt. Die Präsenz von Flusssäure in Wasser limitiert die Oxiddicke. Mit Konzentrationen von ≥ 10 ppm HF in Wasser bildet sich kein Oxid aus. Die Oxiddicke ist nahezu Null für Lösungen mit 0.1 wt.% HF.

Die letztendliche Oxiddicke wird in wässrigen Lösungen durch die Wachstumsrate (in Abhängigkeit von der Konzentration an Oxidantien) und auch Auflösungsrate (in Abhängigkeit von der Konzentration an HF) bestimmt. Ist die Konzentration an Oxidantien gering und von HF hoch, so ist die Oxidschicht i.d.R. sehr dünn, während bei einer hohen Konzentration beider Spezies das Silizium geätzt wird (isotroper Si-Ätzprozess). Die Formation des natürlichen Oxids wird somit von der Auflösungsrate von Silizium in purem Wasser beeinflusst. [51]

Auch die Belegung mit metallischen, organischen oder keramischen Kontaminationen [52] ist in Abhängigkeit von den bei Reinigungsprozessen verwendeten wässrigen Lösungen denkbar. Diese können wiederum das Oxidwachstum fördern. Typische Kontaminationslevel liegen im Bereich zwischen $10^9 \dots 5 \cdot 10^{12}$ Atome/cm². Dabei hängt die tatsächliche Oberflächenkonzentration vom pH-Wert der Lösung ab. Das Oxidwachstum ist in Lösungen mit geringem pH-Wert geringer. [51] Nähere Informationen findet man in [51] und [52].

Die Belegung mit Fluor ist in Abhängigkeit von der verwendeten Lösung relativ gering und i.A. unabhängig von der Behandlungszeit. Bei Verwendung von 50 wt.% HF kann die Fluorterminierung jedoch >50% betragen. Bei Nutzung einer Lösung mit 2 wt.% bzw. 5 wt.% HF lassen sich die Belegungen mit Fluor relativ einfach mit Hilfe eines Wasserspülschrittes entfernen. Nach einer Behandlung mit HF ist die Siliziumoberfläche aufgrund der größtenteils (H)-terminierten Oberflächenbelegung i.A. hydrophob. Hydrophile Oberflächen lassen sich nur durch eine verstärkte (OH)-Terminierung generieren.

Faktoren wie die Komposition der Reinigungslösung, Dipping-Zeit und Länge der Wasserspülung sind neben der eigentlich Art der Oberfläche entscheidend für die Definition des Oberflächenzustands in Hinblick auf die chemische Natur, Komposition und Dichte der Oberflächenbelegung mit adsorbierten Spezies.

3.3.2.1 Wasserstoff-Belegung

Wie bereits erwähnt ist es üblich die Si-Oberfläche mit einem HF-Dip zu konditionieren, um so die Belegung mit natürlichem Oxid zu eliminieren. Eine Folge hieraus ist, dass nahezu alle freien Oberflächenbindungen mit Wasserstoff (H) gesättigt sind. Die durch die chemische Adsorption gebildeten Bindung Si-H ist dabei eine kovalente Bindung, deren Stärke mit einer Si-Si-Bindung vergleichbar ist.

Jedes Si-Atom kann in Abhängigkeit von seiner kristallographischen Lage von 1, 2 oder 3 Wasserstoffatomen terminiert sein, was letztendlich zu einer Stabilisierung der Oberfläche führt. Somit erfolgt eine Klassifizierung in Mono-, Di- und Trihydride. [41] Der Einfluss der Terminierung und Typ des Hydrids hängt neben der Lösungskomposition und Präparationsprozedur im Wesentlichen von der Art der Morphologie der Oberfläche ab. Aufgrund der Facettierung und Rauigkeit der Si-Oberfläche kann die Belegung relativ unterschiedlich sein. Da der Ablöseprozess von Silizium als eine Art Stufenätzprozess angesehen werden kann (s. [Abschnitt 3.3.4.3](#)), haben sich in Abhängigkeit von der Oberflächenkonfiguration spezifische Terminologien wie Stufen- oder Terrassenhydrid durchgesetzt.

Ideale {100}-Oberflächen sind im Wesentlichen mit Si-H₂ terminiert, da die Oberflächen zwei freie Bindungen besitzen. Vor allem an typischen {100}-Terrassen wird eine Dihydrid-Formation (Terrassendihydrid, TD) favorisiert. Aufgrund der Reaktivität der {100}-Oberflächen ist eine idealisierte Belegung mit Si-H₂ relativ schwierig. Das Vorhandensein von Mono- und Trihydriden auf (100)-Si beweist, dass nach einer HF-Behandlung die Oberfläche sehr rau ist, da diese Spezies nur an atomaren Stufen auftauchen, wo eine oder drei freie Bindungen existieren. {111}-Ebenen sind aufgrund ihrer atomaren Ebenheit mit nur einer freien Bindung ausschließlich mit einem Monohydrid (Terrassenmonohydrid, TM) belegt. Ebenen der Klasse {h 2h 2h} und {hh1} inkl. {110} sind ebenfalls mit einem Monohydrid, das sog. Stufenmonohydrid (SM), belegt, während für Ebenen der Klasse {h 2h h} und {h11} ein sog. Stufendihydrid (SD) üblich ist. [41]

Eine (H)-Terminierung von Si-Oberflächen erfolgt sowohl in Säuren als auch in alkalischen Lösungen über der gesamten pH-Skala, sowie durch elektrochemische Potentiale bzw. durch Stromdichten. Da Wasser i.A. mit Di- und Trihydriden reagiert und diese von der Oberfläche entfernt, ist nach einem HF-Dip eine Spülung mit Wasser sinnvoll. [41]

Weitere Möglichkeiten nahezu ausschließlich Si-H-belegte Oberflächen zu erzeugen werden in [41] und [51] genannt. Nach einer einmaligen Belegung mit einem Monohydrid ist die Si-Oberfläche bei Raumtemperatur nahezu stabil und reagiert nur sehr langsam mit O_2 oder H_2O .

Die unterschiedlich starke Wasserstoff-Terminierung der Oberflächen spielt eine entscheidende Rolle im anisotropen Ätzprozess von Si, da sie Unterschiede in den Energiebarrieren generiert, die für den Ablöseprozesse einzelner Atome relevant sind.

Für gewöhnlich sind die Elektronegativitätsunterschiede zwischen Si-H und Si-Si aufgrund ihrer kovalenten Bindung gering. Somit werden diese terminierten Seiten nur schwach von den reaktiven Spezies ($(OH)^-$, H_2O) angegriffen. Dadurch fehlt die entsprechende Polarisierung der Bindungen zum Substrat (*engl.* back bonds), so dass die Oberfläche als stabil angesehen werden kann.

Anders verhält es sich mit den Seitenflächen, deren Terminierung aus Di- und Trihydriden bestehen. In Gegenwart von Wasser kommt es zu einer induzierten Polarisierung, die die Substratbindungen des Silizium-Verbundes schwächt, so dass die oberflächigen Si-Atome schneller gelöst werden. Im Allgemeinen gilt somit, dass der Angriff von Di- und Trihydriden favorisiert wird, während Monohydride nicht direkt angegriffen werden.

Die wichtigsten Ursprungsfaktoren für die Stärke bzw. Dichte der Terminierung lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. **Anzahl der Oberflächen- und Substratbindungen** (oder äquivalent: die Anzahl der Oberflächen- und Substratnachbarn). Die Bindungsenergie der Oberflächenbindungen ist i.A. geringer als die der Substratbindungen, auch wenn die Terminierung durch H und/oder OH die Substratbindungen schwächt. Eine höhere Anzahl an Oberflächenbindungen bzw. Oberflächennachbaratomen führt zu einem Anstieg der Ätzrate bestimmter Ebenen (z.B. {311}) dieser Konfiguration.
2. **Der Ablöseprozess eines Oberflächenatoms benötigt sowohl Hydroxyl-Ionen als auch Wasser** unmittelbar an der Grenzfläche Festkörper/Lösung, wobei sterische Effekte zwischen beiden Spezies die Reaktivität des Ätzprozesses mindern können. Die Reaktivität an einer Stufenecke sollte somit größer als auf einer planaren Fläche sein.
3. **Selektive Passivierung bestimmter Oberflächen durch große Kationen und/oder Additivmoleküle.** Während für hohe KOH- und TMAH-Konzentrationen i.A. gilt $R_{100} < R_{110}$, nimmt für niedrige Konzentrationen sowie in Präsenz von Additiven und oberflächenaktiven Substanzen (Alkohole, Netzmittel) die {110}-Ätzrate ein Minimum an. Die Reduzierung der Ätzrate beruht auf einer Anhaftung großer Kationen bzw. Molekülketten an SM-terminierten Oberflächen [41], [53], [54]
4. **Sterische Effekte der OH-Gruppe behindert eine stärkere Terminierung durch weitere OH-Gruppen.** Somit wird die Reaktivität der Oberflächen mit einer sterisch wirkenden (OH)-Terminierung im Vergleich zu Oberflächen mit gleicher Anzahl an OH-Gruppen gemindert.
5. **Die strukturelle Steifheit bestimmt über den Erfolg des Ablöseprozesses** durch Anbindung an relativ steife Substratbindungen.

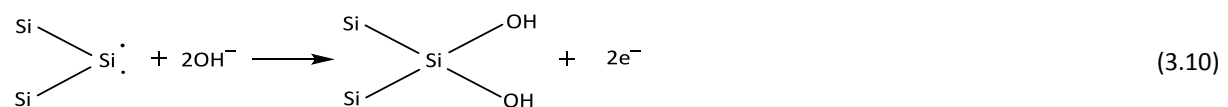
Üblicherweise lässt sich die Reaktivität zwischen den Kristalloberflächen und der Ätzlösung mit den hier erwähnten Mechanismen erklären. Diese können sowohl separat als auch in Interaktion miteinander den Atomablöseprozess bestimmen. Eine vollständige Erklärung sämtlicher Ätz-Phänomene ist jedoch auch mit dieser Theorie nicht möglich.

3.3.3 Reaktionsmechanismus

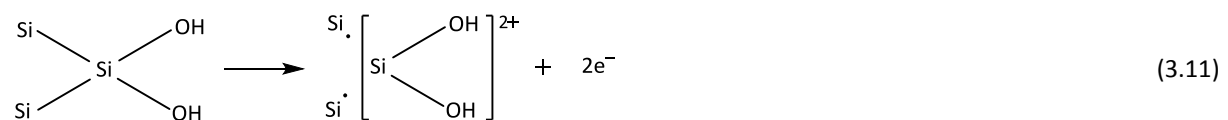
Unter Berücksichtigung der Oberflächenkonfiguration und des Oberflächenzustands ist nun eine Beschreibung des komplexen Zusammenspiels zwischen chemischen und elektrochemischen Reaktionen im nasschemischen anisotropen Ätzprozess von Silizium möglich. Dabei beinhalten die elektrochemischen Mechanismen den Transfer freier Ladungsträger, was eine Messung von Strömen und eine Kontrolle des Ätzprozesses durch externe Spannungen ermöglicht [41]. Insgesamt kann der Ätzprozess als eine sequentielle Abfolge von Oxidation und Ätzung angesehen werden.

Wie bereits in Kapitel 3.3.2 erwähnt sind die Si-Oberflächenatome vorwiegend mit Wasserstoff terminiert. Die Oxidation (H)-terminierter Oberflächenatome kann über zwei alternative Mechanismen (chemisch oder elektrochemisch) erfolgen, bevor es zur Ablösung des (OH)-terminierten Atoms kommt. Die Substitution des Wasserstoff-Atoms durch eine OH-Gruppe initiiert den eigentlichen Ätzprozess. Da die Oberfläche, je nach Konfiguration und Vorbehandlung, mit einer unterschiedlichen Anzahl an Wasserstoff (Mono-, Di- oder Trihydrid) und auch mit Spezies wie $(OH)^-$ oder $(F)^-$ terminiert sein kann, wird die Terminierung in den nachfolgenden Gleichungen nicht weiter aufgeführt, da diese in Hinblick auf die Bildung von Reaktionsprodukten nur eine untergeordnete Rolle spielt. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass die Terminierung die Reaktivität der Oberfläche stark beeinflussen kann.

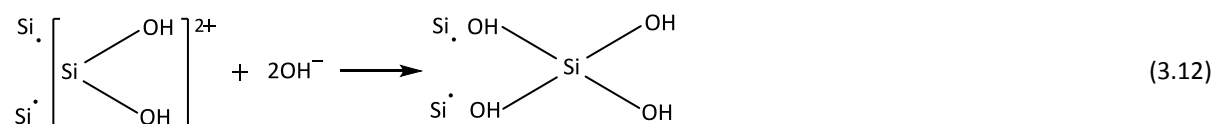
Die Ätzreaktion beginnt mit der chemische Adsorption von Hydroxidionen an freien bzw. (H)-terminierten Silizium-Bindungen (*engl.* dangling bonds). Pro Siliziumatom werden zwei Elektronen in das Leitungsband (LB) injiziert.



Die elektronegativeren Sauerstoff-Atome schwächen durch Polarisation die rückseitigen Substrat-Bindungen (*engl.* back bonds). Dabei erfolgt pro Si-Atom ein weiterer Ladungstransfer von zwei Elektronen in das Leitungsband. [43]



Dies stellt den reaktionsbestimmenden Schritt dar. Das Silizium ist nun vollständig oxidiert und liegt als zweifach positiv geladener Siliziumhydroxid-Komplex vor. Durch Anlagerung zweier weiterer $(OH)^-$ Ionen wird ein Siliziumhydroxidkomplex abgelöst. Es kommt zur Bildung eines Orthosilikatsäurekomplexes.



Dieser hinterlässt erneut eine Oberfläche mit freien Bindungen, an denen die Ätzung fortfahren kann. Zusammengefasst lässt sich schreiben



Jetzt sind zwei weitere Reaktionswege möglich.

- 1) oberflächige Vernetzung der Komplexe zu einem Oxid
- 2) elektrisch neutrale Komplexe diffundieren in das Lösungsinere und reagieren dort weiter

Da der Orthosilikatsäurekomplex in Medien mit $\text{pH} \geq 12$ instabil ist, kommt es zur Bildung eines $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$ Komplexes.



Die so gebildeten Protonen (H^+) reagieren wieder mit $(\text{OH})^-$ zu H_2O .



Während der Ätzung des Siliziums kommt es neben der Oxidation der Si-Oberfläche parallel zu einer Reduktion von H_2O zu $(\text{OH})^-$ und H_2 . Die zusätzlichen Elektronen werden wieder verbraucht. Die Gesamtreaktion ist somit ladungsneutral.



Die neu gebildeten $(\text{OH})^-$ -Ionen tragen bevorzugt zur Auflösung des Siliziums bei, da sie direkt am Interface Si/Lösung gebildet werden. Das bedeutet, dass die $(\text{OH})^-$ -Ionen der Lösung i.A. nur für die Initialreaktion benötigt werden.

Die Hydroxyl-Gruppe spielt somit zwar als Katalysator im Substitutionsprozess der (H)-terminierten Oberflächen und im Oxidationsschritt durch Schwächung der Substratbindungen eine entscheidende Rolle, jedoch beruht die eigentliche Reaktivität auf die Interaktion der Bindungen mit polaren Wassermolekülen (s. [20], [Abschnitt 4.3.7](#)). Die Entstehung des Reaktionsprodukts $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$ ist durch raman-spektroskopische Untersuchungen gesichert [59]. Auch der Wasserstoff kann eindeutig nachgewiesen werden. Insgesamt kann eine Nettogleichung wie folgt definiert sein:



Eine schematische Zusammenfassung erfolgt in [Abbildung 3.15](#).

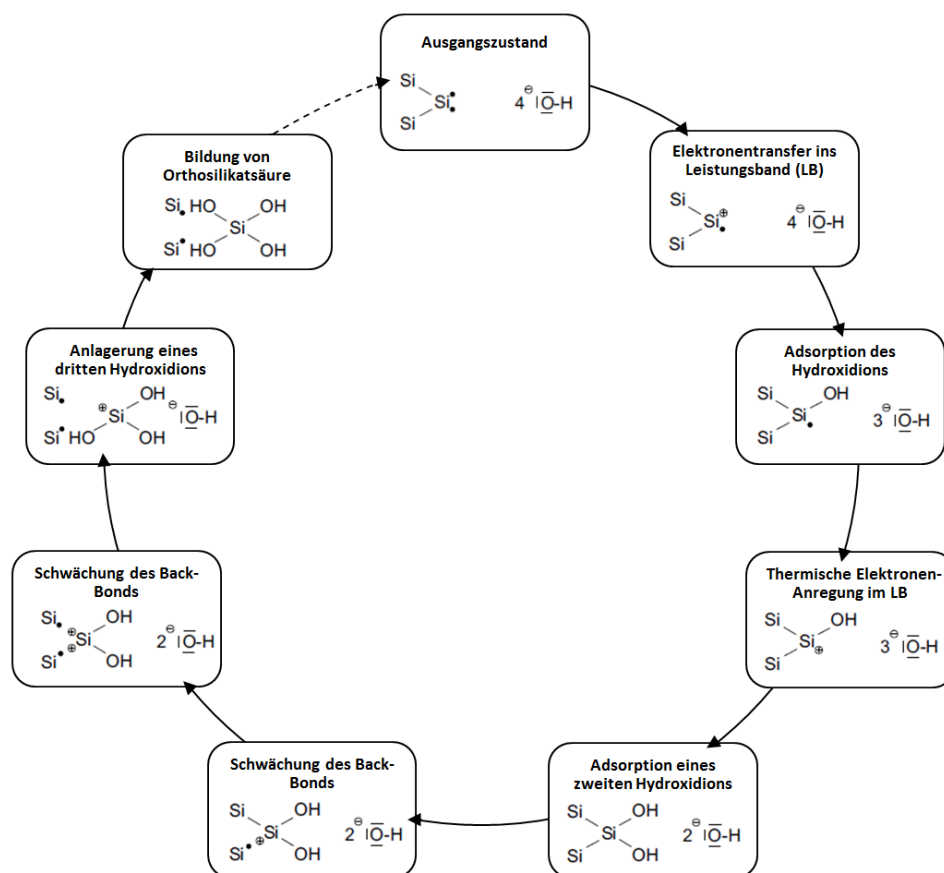
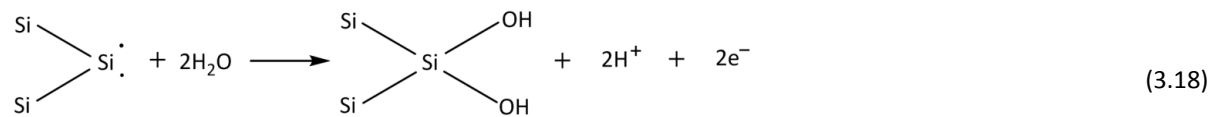


Abbildung 3.15: Schematische Darstellung der Si-Ätzreaktion in der Zusammenfassung

Durch die Notwendigkeit der Präsenz von sowohl Hydroxyl-Ionen als auch Wassermoleküle in unmittelbarer Nähe der Oberfläche sind die Anzahl und Dichte der (H)-terminierten Flächen entscheidende Faktoren, die die Reaktivität des Ätzprozesses beschreiben. Mit steigender Anzahl und Dichte der (H)-Terminierung steigt auch die Reaktivität der Oberfläche mit der reaktiven Spezies der Ätzlösung. Dabei wird die Anisotropie in einem raten-limitierenden Prozess durch die Orientierungsabhängigkeit der Oxidationsrate bestimmt. [51]

Betrachtet man den elektrochemischen Reaktionspfad, so unterscheidet sich der Oxidationsschritt im Vergleich zum chemischen Mechanismus.



Die direkte Reaktion von Wasser als aktive Spezies mit einem freien Elektron aus der Dissoziation der Si-H-Bindung (nicht dargestellt) generiert zwei Elektronen im Leitungsband unter Bildung von zwei Protonen (2H^+).

Die Beschleunigung des Ätzprozesses erfolgt bei der elektrochemischen Reaktion durch das Anlegen einer externen Spannung, mit dem Resultat ein Elektron aus einer freien Bindung zu lösen, um damit den Ätzangriff durch Wassermoleküle zu unterstützen. Dabei wird durch die Dissoziation genug Angriffsfläche für die Reaktion mit Wasser generiert, so dass die Reaktion nahezu an jeder Oberfläche stattfinden kann. Diese Tatsache macht die elektrochemische Oxidation nahezu isotrop.

Somit wird das anisotrope Ätzverhalten aus dem Verhältnis beider Oxidationsschritte (chemisch/elektrochemisch) bestimmt, wobei dieses durch Anlegen einer Spannung modifiziert werden kann. [56]

Ähnliche chemische/elektrochemische Prozesse lassen sich auch für Mono- und Trihydrid-terminierte Oberflächen mit drei bzw. einer Substratbindung formulieren.

3.3.4 Simulation und Modelle

Die jeweiligen Atomkonfigurationen auf den unterschiedlichen Kristallebenen kann den Ätzprozess auf eine unvergleichbare Art und Weise beeinflussen und hat damit in der Vergangenheit, etwa seit Mitte der sechziger Jahre, zu recht unterschiedlichen Modellvorstellungen geführt. [41] Auch wenn die Aufklärung des Ätzmechanismus Gegenstand zahlreicher Untersuchungen und Veröffentlichungen [19], [33], [37], [57], [58], [59], [60], [61] war, führten die bisher vorgeschlagenen Modelle immer wieder zu Widersprüchen mit den experimentellen Untersuchungen.

Der in [Abschnitt 3.3.3](#) dargestellte Reaktionsablauf des nasschemischen Ätzprozesses in alkalischen Lösungen kann bis dato nicht detailliert nachgewiesen werden. Ein Grund hierfür ist, dass die sich bildenden Zwischenprodukte nur eine sehr kurze Lebensdauer besitzen und eine orts aufgelöste in-situ Analytik, die lokal die chemisch-physikalischen Wechselwirkung der Ätzlösung mit dem Einkristall detektiert, bis dato undurchführbar erscheint. Somit sind bisherige Angaben zu den Zwischenprodukten nur hypothetisch. Des Weiteren erschweren unterschiedliche beteiligte Einflussfaktoren einen exakten Vergleich der in der Literatur angegebenen Ergebnisse. Mit Hilfe experimenteller Untersuchungen können heute einige Modellvorstellungen zum Ätzmechanismus und der damit verbundenen Ätzratenverteilung stärker gestützt werden als andere.

Die progressive Modellentwicklung führte dazu, dass heute die Charakterisierung von Ätzprozessen, insbesondere für die Realisierung mikroelektromechanischer Systeme (MEMS), bereits vor ihrer Anwendung mit Hilfe von Simulationen erfolgt. Dabei hat sich gezeigt, dass die Annahmen gleichmäßiger Ätzraten und ein uniformer Materialabtrag keineswegs so selbstverständlich sind, wie dies in den Anfängen vieler Simulationsmodelle idealisiert vorausgesetzt wurde [15]. Besonders die komplexe Strukturentwicklung an konvexen Ecken ist auch heute noch eine simulationstechnische Herausforderung. Um eine zufriedenstellende Übereinstimmung der Simulation mit den experimentellen Ergebnissen gewährleisten zu können, ist es notwendig, die Modellannahmen stetig zu optimieren.

Für das Verständnis der Strukturbildung sind sowohl makroskopische als auch atomare Effekte zu berücksichtigen. Da die heutigen Anforderungen an den anisotropen nasschemischen Ätzprozess hinsichtlich der Präzision, Reproduzierbarkeit und Güte der geätzten Oberflächen stetig wachsen, verändert sich auch die Ausgangssituation für die Entwicklung einer allgemeingültigen Modellannahme. Insbesondere sei hier die Verwendung von zusätzlichen Additiven genannt, die die anisotropen Eigenschaften eines alkalischen Lösungssystems soweit modifizieren können, dass die Ergebnisse zwar die gewünschten Anforderungen erfüllen, jedoch von der Modellannahme im hohen Maße abweichen.

Heutige Simulationsmethoden basieren auf Finite-Elemente-Methoden (FEM), die numerisch die entsprechenden Differentialgleichungen lösen und somit den Verlauf der Ätzfronten unterschiedlicher Kristallorientierungen praxisnah beschreiben. Dabei sollte das computergenerierte Modell möglichst exakt dem FEM-Modell entsprechen, um die entsprechenden Konvertierungsverluste zu minimieren.

Eine adäquate Simulation nasschemischer Ätzprozesse kann nur mit Hilfe präziser Daten hinsichtlich Materialeigenschaft und Prozessparameter erfolgen. Dabei wurden bisher die Daten, die für eine realistische Repräsentation der Materialauflösung notwendig sind, i.A. experimentell bestimmt. Wesentlicher Vorteil dieser Methode ist, dass die Daten ergänzt bzw. korrigiert werden können.

Die Simulationsverfahren anisotroper Ätzprozesse lassen sich traditionell unterteilen in

- i) geometrische (oder makroskopische) und
- ii) atomare (oder mikroskopische) Modellsimulationen.

3.3.4.1 Geometrisches Modell

Geometrische Simulationen setzen ihren Fokus auf die Vorhersage der Ätzfront, während die atomare Simulation auch die dreidimensionale Beschreibung der Ätzfront und die Veränderung der Oberflächenmorphologie berücksichtigt. Bei der geometrischen Methode wird ein Vektorfeld angenommen, das die Geschwindigkeit und Richtung jedes Punktes auf einer Oberfläche bestimmt. Da viele Punkte typischerweise der gleichen Ebene (oder Facette) angehören, könne sie simultan behandelt werden, so dass die Ätzfront auf einer Ansammlung von definierten und prinzipiell identifizierbaren Facetten beschrieben werden kann. In einer diskreten Zeitperiode verschiebt sich die Facette entlang ihrer Normalen. Grundlage des geometrischen Modells bilden Schlussfolgerungen der Thermodynamik, dass die Natur des Ätzmechanismus als eine Art Umkehrung der Kristallwachstumsprozesse beschreibbar ist.

Die charakteristische Gestalt bei der Unterätzung konvexer Ecken wird der Ausbildung schnell ätzender Kristallfacetten zugeschrieben. Jedoch besteht ein grundsätzlicher Unterschied zwischen Kristallätzen und Kristallwachstum. Während beim Kristallwachstum immer nur konvexe Geometrien entstehen, so können beim Ätzen auch konkave Strukturen auftreten, deren Existenz durch langsam ätzende Ebenen bestimmt wird. Mit Hilfe des Wulff'schen Theorems kann des Weiteren die Existenz von Sattelpunkten, die für die dreidimensionale Strukturgenerierung notwendig sind, nicht erklärt werden. [15], [55]

Thermodynamische Beschreibungen berücksichtigen dabei nur Gleichgewichtszustände eines Systems, so dass hiermit keine Vorhersagen über den zeitlichen Verlauf und die Kinetik eines Prozesses sowie die möglichen Zwischenzustände geliefert werden können. Auch die atomare Natur der Prozesse, die zur Auflösung der Kristalle führen, wird lt. [15] nicht berücksichtigt. Ein weiterer wesentlicher Nachteil der Simulation auf Basis geometrischer Modelle ist, dass eine vollständige von der Orientierung abhängige Ätzraten-Datenbank für die Simulation existieren muss. Desto größer die Anzahl an vorhandenen Ätzraten, desto präziser die Simulation.

Für die Bestimmung der Ätzraten werden gewöhnlich Wagenrad-Strukturen (s. [Abschnitt 3.3.7.2](#)) herangezogen, die aufgrund ihrer Zweidimensionalität in Hinblick auf die Morphologie in ihrer Genauigkeit und Aussagekraft limitiert sind. Die Messung der Ätzraten an dreidimensionalen Sphären oder Halbsphären [24], [62], [63], [64], [65] verbessert die Präzision geometrischer Modelle. Da heutzutage jedoch verstärkt unterschiedliche Additive mit unterschiedlichen Eigenschaften zur Optimierung der Güte des Ätzprozesses eingesetzt werden, wird die Etablierung einer allgemeingültigen Datenbank erschwert. [66]

3.3.4.2 Atomares Modell

Atomistische Modelle legen für die Modellierung die atomare Struktur der zu ätzenden Materialien zugrunde. Im Gegensatz zum geometrischen Modell ist für die Simulation auf atomarer Basis nur eine Handvoll von Ätzraten notwendig, was den Aufwand der experimentellen Untersuchung extrem reduziert.

Bei den atomaren Modellen lässt sich unterscheiden zwischen

- 1.) Cellular Automata Methode (CA) [66], [67], [68]
- 2.) Kinematik Monte Carlo Methode (KMC) [57], [65]

In beiden Modellen werden sowohl jedes Oberflächenatom als auch die Nachbaratome inklusive der unterschiedlichen Bindungsenergie zwischen den Atomen untereinander berücksichtigt. Ein mathematischer Algorithmus berechnet zuerst die Ätzwahrscheinlichkeit und trifft dann die Entscheidung, ob das Atom vom Substrat gelöst wird oder nicht. Zur Vereinfachung werden meist nicht einzelne Atome, sondern Anordnungen (Cluster) aus vielen Millionen Atomen betrachtet, deren Eigenschaften und Ätzverhalten aber denen eines einzelnen Atoms gleichgesetzt werden.

Sowohl bei der CA-Methode als auch bei der KMC Methode werden die Oberflächenatome sequentiell betrachtet. Während bei der KMC-Methode jedes Atom genau dann entfernt wird, sobald dies vom Algorithmus entschieden wird, wird bei der CA-Methode zuerst entschieden welche Atome entfernt werden und dann geclustert gelöst.

Somit ist die KMC-Methode im Grunde atomarer als die CA-Methode, da diese in jedem Zeitschritt die neue veränderte Oberfläche berücksichtigt. Die KMC Methode ist somit für das Verständnis der Realisierung unterschiedlicher Oberflächenmorphologien, wie z.B. Pyramiden, Gruben und Stufen besser geeignet als die CA-Methode, die eine schnelle Darstellung des Ätzfrontenverlaufs liefert. Eine genaue Beschreibung beider Modelle erfolgt in [41], [57], [66], [67], [68], [65]

Auch wenn die Kalibrierung geometrischer Simulationen aufgrund der direkten Nutzung experimentell bestimmter Ätzraten einfacher ist, sind für richtungsorientierte Ätzprozesse Simulationen auf atomarer Basis vorzuziehen.

Die Vorteile sind:

- die bessere Kompatibilität zu Finite-Elemente-Analysemethoden zur Simulation optischer, thermischer und/oder elektromechanischer Eigenschaften;
- die realistische Darstellung der Oberflächenmorphologie sowie deren Ursprung zur Beschreibung der Interaktion zwischen mikroskopischen und makroskopischen Effekten;
- der geringere experimentelle Aufwand -> Reduzierung der notwendigen Anzahl an Ätzraten auf ca. 9 im Vergleich zu 100...1000 Ätzraten für die geometrische Methode;
- die bessere Aufklärung unterschiedlicher Mechanismen auf atomarer Ebene;
- die sehr vereinfachten Randbedingungen, was wiederum Freiheitsgrade in der möglichen Komplexität des Maskendesigns schafft.

3.3.4.3 Stufenätzmodell

Neben den bisher beschriebenen Modellen tritt heute das sog. "Stufenätzmodell" immer mehr in den Vordergrund, da es gewisse Vorteile der geometrischen und auch der atomaren Modellvorstellungen kombiniert und dadurch sehr realitätsnah ist.

Die Abhängigkeit der Ätzrate von der Kristallorientierung und Komposition der Ätzlösung kann für die Hauptkristallebenen mit Hilfe der Unterschiede in der Bindungskonfiguration der Oberflächenatome, d.h. Anzahl an Nachbaratomen (Atomdichte), Anzahl an freien Bindungen, Anzahl an Substratbindungen, erklärt werden. Im Gegensatz hierzu stehen die Ätzraten aller anderen Ebenen nicht im direkten Zusammenhang mit der Anzahl und Dichte der freien Bindungen.

Neue Konzepte gehen davon aus, dass auch die sterische Konfiguration der Bindungen eine Rolle spielen muss, und dass das anisotrope nasschemische Ätzen durch einen Stufenätzprozess repräsentiert werden kann. [41], [56], [69], [70]

Der wesentliche Unterschied zwischen dem Stufenätzmodell und den bisher beschriebenen Modellen besteht darin, dass die Existenz verschiedener höher indizierter Kristallfacetten grundsätzlich in Frage gestellt wird. Diese nur oberflächlich glatt erscheinenden Flächen sind in der Betrachtungsweise des Stufenätzmodells Einhüllende einer Vielzahl von atomar glatten $\{111\}$ -Ebenen bzw. Stufen, die von Ebenen des $\{111\}$ - und des $\{211\}$ -Zonenverbandes gebildet werden. [15]

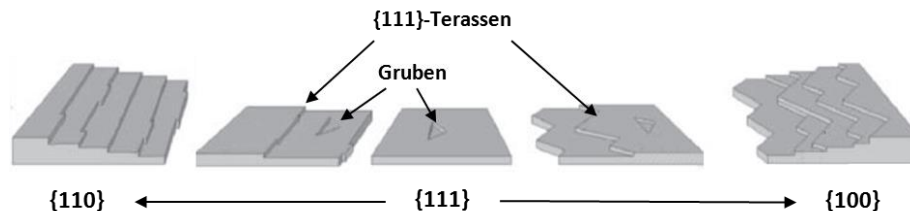


Abbildung 3.16: Schematische Darstellung des an $\{111\}$ -Ebenen ansetzenden Stufenätzprozess (nach [41])

Während der Ätzung erfolgt die Atomablösung aufgrund der höheren Ätzresistenz der $\{111\}$ -Ebenen zuerst an den Stufen eventuell vorhandener $\{111\}$ -Terrassen, die typischerweise auf der $\{211\}$ -Ebene gebildet werden (Abbildung 3.16). Hierbei sind zwei Ätzmechanismen möglich, da die Oberflächenatome der $\{211\}$ -Ebenen unterschiedlicher Orientierung zwei unterschiedliche Bindungsarten aufweisen [15]. Dieser Prozess setzt sich solange fort bis die gesamte Oberfläche entfernt ist [41].

Falls eine Oberfläche diese Art von Stufen bzw. Terrassen nicht besitzt, kommt es zur Ausbildung sog. Gruben (engl. pits), deren Bildung durch Kristalldefekte (s. Abschnitt 3.1.4), Anlagerungen von Verunreinigungen oder Randkeimbildung durch (Fehl-)Orientierung und Grenzflächeneigenschaften des Materialübergangs zwischen Maske und Substrat noch beschleunigt werden.

Sollten keine Defekte dieser Art vorhanden sein, resultiert die Keimbildung (engl. nucleation) der Gruben im Wesentlichen durch einen elektrochemischen Prozess [41]. Die Grube wächst solange bis diese eventuell mit anderen zusammenwächst. Es kommt zur Terrassenbildung und einem neu einsetzenden Stufenätzprozess. Allongue et al. konnten mit in-situ Rastertunnelmikroskopie-Messungen den beschriebenen Mechanismus bestätigen und mit dem Vorschlag eines chemisch/elektro-chemischen Ätzmechanismus konsistent verbinden [69]. In [55] konnte gezeigt werden, dass auf (100)-Si sich das laterale Ätzen entlang der $\{111\}$ -Ebenen genauso verhält wie dies von Allongue et al. [69] gefundene Ätzverhalten auf (111)-orientiertem Silizium.

Mit den entwickelten Modellen lassen sich sowohl die Form konvexer Ecken als auch die Ausbildung der Rippenstruktur an schräg zu den $\langle 110 \rangle$ -Richtungen orientierten Ätzmaskenkanten qualitativ wie auch quantitativ erklären. Diese erwähnten Stufen bzw. Gruben konnten mit REM-Aufnahmen beobachtet werden, wobei diese unterschiedlich fein bzw. grob ausgebildet sein können, so dass hiermit die beobachteten unterschiedlichen Morphologien durchaus erzeugt werden können. Eine sehr genaue und detaillierte Beschreibung des experimentell nahezu bewiesenen Stufenätzmodells findet man in [15], [55], [56].

3.3.4.4 Simulationsprogramme

Durch die progressive Weiterentwicklung im Bereich der Rechenleistung und Software in den letzten 15 Jahren wird eine präzise Prozessmodellierung auf Basis von Simulationen erst ermöglicht. Sowohl universitäre Einrichtungen als auch kommerzielle Firmen haben sich mit der Entwicklung von Simulationswerkzeugen intensiv beschäftigt. Sofern alle Daten hinsichtlich Layout, gewünschte Materialdeposition und Strukturierung über ein entsprechendes Ätzverfahren (Randbedingungen) vorhanden sind, lassen sich mit den heute verfügbaren Programmen vollständige Systeme simulieren und thermisch, optisch und/oder elektromechanisch charakterisieren. Dies ermöglicht bereits etliche Freiheitsgrade vor der tatsächlichen physischen System-Generierung im Reinraum.

Einen kleinen Überblick über die verfügbaren Simulationsprogramme, die ihren Fokus aufgrund einiger Herausforderungen vor allem auf den anisotropen Ätzprozess setzen, findet man in [41].

Tabelle 3.4 fasst die wesentlichen Eigenschaften der heute für die Simulation zu Einsatz kommenden Modelle zusammen. Nähere Informationen findet man in [15], [41], [55].

Tabelle 3.4: Vor- und Nachteile unterschiedlicher Silizium-Ätzmodelle [15]

	Vorteile	Nachteile
geometrisches Modell	• geringer Rechenaufwand; • einfache und direkte Bestimmung der Parameter aus Teststrukturen: Ätzratiendiagramm; • geringer Speicherplatzbedarf;	• Einbeziehung von Schichtstrukturen schwierig (Dotierung, Ätzstopp); • genäherte Wiedergabe der Oberflächenmorphologie; • zusätzliches Regelwerk für drei Dimensionen nötig;
atomares Modell	• hohe Genauigkeit; • exakte Wiedergabe der Oberflächenmorphologie möglich; • Einbeziehung von Schichtstrukturen möglich (Dotierung, Ätzstopp); • Einbeziehung von Kristalldefekten;	• großer Rechenaufwand; • großer Speicherplatzbedarf; • problematische Bestimmung der Ätzparameter;
Stufenätzmodell	• realistisches Modell; • direkte Extraktion der bestimmenden Parameter aus Teststrukturen; • hohe Genauigkeit; • exakte Wiedergabe der Oberflächenmorphologie möglich; • Einbeziehung von Schichtstrukturen möglich (Dotierung, Ätzstopp); • Einbeziehung von Kristalldefekten;	• großer Rechenaufwand; • großer Speicherplatzbedarf;

3.3.5 Oberflächenmorphologie

Die bei dem Ätzprozess entstehende Morphologien, in Abhängigkeit von der Oberflächenorientierung, entscheiden über die Güte des Verfahrens. Ähnlich wie bei einem anisotropen Bosch-Prozess (*engl.* deep reactive ion etching, DRIE), dessen vertikales Ätzprofil durch sog. Scallops charakterisiert ist, kann es beim nasschemischen anisotropen Ätzen ebenfalls zur Ausbildung oberflächiger Defekte kommen.

Bei der Beschreibung der Oberflächenmorphologie muss zwischen der Makrorauigkeit und der Mikrorauigkeit unterschieden werden. Makroskopische Rauigkeit zeigt sich durch Effekte der Kerben- oder Kissenbildung (*engl.* notching or pillowing), bei denen das Zentrum eines in die Tiefe geätzten Grabens mit einer geringeren Geschwindigkeit geätzt wird als die Randbereiche der Maskenöffnung (Abbildung 3.17).

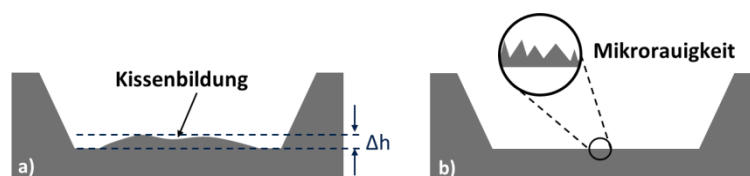


Abbildung 3.17: Oberflächenrauigkeit: a) makroskopisch, b) mikroskopisch (nach [39])

Besonders bei der Herstellung von Membranen oder frei hängenden Stegstrukturen kann dieser Effekt zu einer erheblichen Inhomogenität der Membran- oder Stegdicke führen, was letztendlich die Performance der Strukturen limitiert. Die Unterschiede Δh liegen im Bereich von 1-2 μm , was relativ groß im Vergleich zu typischen Strukturdrücken von 10-20 μm sein kann. Die Ausprägung der Kissenbildung steigt linear mit der Ätztiefe, wobei höhere Lösungskonzentrationen den Effekt minimieren. [39]

Mikroskopische Rauigkeiten zeigen sich durch gestufte Oberflächen, deren Ausbildung durch Fehljustage der Maske [71] und/oder durch die Ausbildung von pyramiden- [26], [72], trapez- [55] oder zig-zag-förmigen [64] Strukturen sowie runde oder dreieckige Gruben [64], [73] resultiert. Auch diese meist unerwünschten Oberflächendefekte können die Funktion einer Struktur negativ beeinflussen.

Für die Realisierung von vertikalen Randabschlussstrukturen in Hochvoltbauelementen ist die Defektfreiheit des Randes (Flanke sowie Schnittpunkt der Flanke mit der Bodenfläche) eine wesentliche Grundvoraussetzung, da der Rand selbst als Abschluss dient und Defekte zu erheblichen Störungen im Potentialverlauf (Äquipotentiallinien) führen können. Hierdurch kann die Durchbruchfestigkeit des Bauelements stark limitiert werden.

Die Ausbildung oberflächiger Rauigkeiten ist von einer Vielzahl unterschiedlicher Prozessparameter und auch von der jeweiligen Kristallebene und deren Oberflächenzustand bzw. Bindungskonfiguration abhängig. In Anbetracht der zum Einsatz kommenden Prozessbedingungen und Additive erfolgt im [Abschnitt 4.3.8](#) und [Abschnitt 5.2.2](#) eine Beschreibung einiger spezifischer Oberflächencharakteristika, die für die geforderte Realisierung defektfreier Grabenstrukturen relevant sind. Die Beschreibung kann dabei nicht den Anspruch einer vollständigen Aufklärung der Morphologieentwicklung erheben. Vielmehr ermöglicht die Lösungsmodifikation einen Rückschluss auf die auftretenden Mechanismen der Oberflächengenerierung, die sowohl getrennt als auch in Kombination auftreten können. Für die Darstellung der charakteristischen Oberflächenmerkmale anderer Orientierungen wird auf die in [41] und die im [Anhang D.3](#) aufgelisteten Literaturstellen ([Tab. D. 5 - Tab. D. 8](#)) verwiesen.

3.3.6 Unterätzung

Die in dieser Arbeit zu erzeugenden Randstrukturen werden beim nasschemischen anisotropen Ätzen durch den lokalen Ätzangriff der Ätzlösung an fotolithographisch strukturierten Ätzmaskenöffnungen gebildet. Bei Verwendung von (100)-Si ist allen Strukturen der {100}- bzw. {001}-Ätzboden gemein. Die Winkel der Seitenflächen zum Boden resultieren aus der Orientierung der Maskenöffnung auf dem Substrat. Sind diese entlang der <110>-Richtung orientiert, so werden die Gräben durch stabile {111}-Flanken begrenzt. An den rechtwinkligen, konkaven Ecken schneiden sich die {111}-nahen Seitenflächen stets in einer Linie, während an den konvexen Ecken eine typisch facettierte Unterätzung U stattfindet ([Abbildung 3.18](#)).

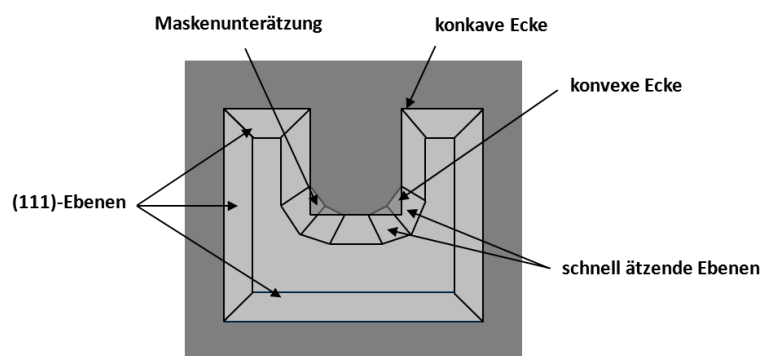


Abbildung 3.18: Unterätzung an <110>-orientierten Maskenstrukturen

Mit der Definition der Tiefenätzrate R_{100} zu

$$R_{100} = \frac{D}{t} \quad (3.19)$$

wobei D gleich der Ätztiefe entspricht, und der Berechnung der lateralen Unterätzungsrate R_U mit

$$R_U = \frac{U}{t} \quad (3.20)$$

ergibt sich der Faktor U_c der Unterätzung (in %) aus dem Verhältnis beider Ätzraten zueinander.

$$U_c = \frac{R_U}{R_{100}} \cdot 100 = \frac{U}{D} \cdot 100 \quad (3.21)$$

Während eine hohe Unterätzung U bei der Freitäzung (*engl.* release) freitragender Strukturen (z.B. Membranen oder Cantilever) gewünscht ist, ist für eine konforme Realisierung von mesaförmigen Randstrukturen besonders die Unterätzung an konvexen Ecken kritisch, da es eine präzise Kontrolle der Form und Dimension erschwert. Die Unterätzung resultiert aus einer erhöhten Ätzrate höher indizierter Ebenen wie $\{311\}$ oder $\{331\}$. Die Höhe der Unterätzung sowie die charakteristische Art und Morphologie der Facetten-Formation hängt dabei im Wesentlichen von den Prozessparametern Lösungskomposition, Konzentration, Temperatur und Ätzzeit bzw. Ätztiefe ab. In Abhängigkeit der Ätzbedingungen kann die konvexe Ecke somit aus ganz unterschiedlichen Ebenen zusammengesetzt sein ([Abbildung 3.19](#)).

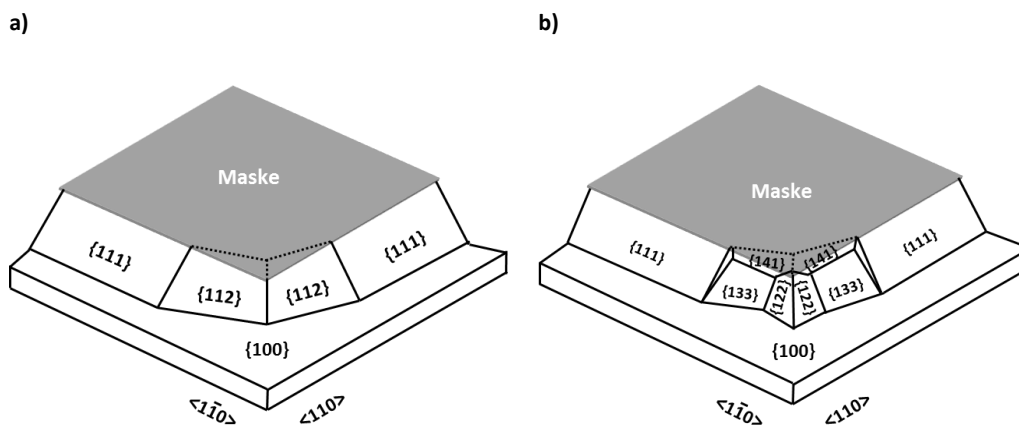


Abbildung 3.19: Schematische Darstellung einer aus verschiedenen, schnellätzenden Kristallfacetten zusammengesetzten konvexen Ecke nach einer anisotropen Nassätzung (nach [55])

Die typische Unterätzung unter Berücksichtigung sog. „schnellätzender Flächen“ ist in der Literatur [48], [55], [74], [75], [76], [77], [78] Gegenstand vieler experimenteller und theoretischer Untersuchungen. Ziel hierbei ist jedoch weniger diese zu generieren, sondern mit zusätzlichen Strukturen zu kompensieren.

Diese Zusatzstrukturen werden i.d.R. als Kompensationsstrukturen bezeichnet und vorzugsweise an der besagten konvexen Ecke an das ursprüngliche Layout angefügt, um die Unterätzung lokal zu kontrollieren. Die Dimensionierung der Strukturen erfolgt dabei typischerweise in Abhängigkeit von der gewünschten Ätztiefe. Ziel ist es, durch gezielte Unterätzung der Kompensationsstruktur die gewünschte Eckgeometrie beizubehalten. Eine Vielzahl unterschiedlicher Kompensationsgeometrien wurden bereits vorgeschlagen und auch untersucht [76], [79].

Bei vorgegebener Ätzlösung ist die präzise Dimensionierung und das Design der Strukturen abhängig von der experimentellen Messung unterschiedlicher Größen (s. [Abbildung 3.22](#)) wie:

- i) Winkel ϕ zwischen Facette und Ebene der Oberfläche
- ii) Winkel α zwischen der Maskenkante und der Facette, sowie
- iii) die Unterätzung als Verhältnis U/D .

Die Dimensionen der Kompensationsstrukturen sind i.A. eine Funktion der Ätztiefe D . (nach [79]). Während viele unterschiedliche Arten an Kompensationsstrukturen hinreichend gute Ergebnisse liefern, ist der wesentliche Nachteil dieser Technik der zusätzliche Platzbedarf dieser Strukturen in einem herkömmlichen Layout. Besonders für Chip-Isolationsstrukturen in Form von Gräben und/oder 90° gekrümmte V-Gräben ist der notwendige Platz oftmals nicht verfügbar. Dies ist ein Grund, warum Trockenätzmethoden an Popularität zunehmen, da sie die Notwendigkeit der Kompensationsstrukturen eliminieren.

Die Anwendung neu designer Ätzlösungen (in Verbindung mit oberflächenaktiven Substanzen), die in Abhängigkeit von der Ätztiefe eine relativ hohe Ätzkonformität gewährleisten können, machen den anisotropen nasschemischen Ätzprozess heute wieder attraktiv.

Abbildung 3.20 zeigt exemplarisch einige zur Anwendung kommende Kompensationsgeometrien mit dem dazugehörigen zeitlichen Ätzverlauf, die sich in der Praxis durch gute Ergebnisse bewährt haben.

Ein Vergleich der in Abbildung 3.20 gezeigten Kompensationsstrukturen verdeutlicht, dass Unterschiede nicht nur in der Genauigkeit und Morphologie der zu realisierenden konvexen Ecke existieren, sondern auch hinsichtlich des benötigten Platzbedarfs. Die gezeigten Strukturen sind dabei auf ein und dieselbe Ätztiefe dimensioniert. Während beim Überätzen sich die Oberkanten der Ecke praktisch gleichwertig entwickeln, können die gestuften Bereiche in der Tiefe erhebliche Unterschiede aufweisen. [15]

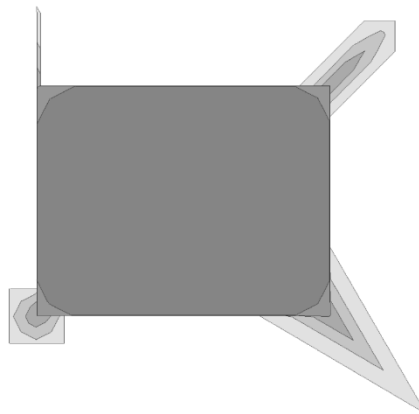


Abbildung 3.20: Vergleich der Geometrie und zeitliche Ätzverlauf von Kompensationsstrukturen für konvexe Ecken inklusiv des benötigten Flächenbedarfs bei vorgegebener Ätztiefe (nach [15])

Eine ausführliche Beschreibung der entsprechenden Dimensionierung der Geometrien erfolgt in [15], [75], [76]. Dabei ist zu beachten, dass die gezeigten Kompensationsstrukturen i.d.R. nicht universell einsetzbar sind, sondern eine Abstimmung auf die entsprechende Substratorientierung und Prozessbedingungen notwendig ist.

Auch die im Ätzprozess auftretenden stochastischen Abweichungen der Ätzrate durch Schwankungen der Prozessparameter und Kinetik der Kristallauflösung sind besonders bei sehr präzisen Strukturierungen oftmals nicht zu vernachlässigen. Inhomogenitäten an der Grenzfläche Si/Lösung können zu unterschiedlichen Ätztiefen und auch zu Änderungen im Umfang der Unterätzung von Maskenstrukturen führen. Des Weiteren kommen bei der Messung der Unterätzung zusätzliche Effekte, wie z.B. Messwertschwankungen aufgrund welliger Kanten oder mechanischen Spannungen zwischen Maske und Substrat, hinzu. Da der Einfluss der Messunsicherheit Δu auf das Verhältnis größer als der Einfluss der Tiefenschwankung ΔD ist, sollte der Wert der lateralen Unterätzung U statistisch abgesichert werden.

3.3.7 Verfahren zur Bestimmung der Ätzraten

Im Gegensatz zum anisotropen Trockenätzen von Silizium ist beim nasschemischen Verfahren nicht nur die Ätzrate in einer Richtung von Bedeutung, sondern auch das Anisotropieverhältnis, d.h. das Verhältnis zweier Ätzraten zueinander (z.B. $R_{100} : R_{111}$). Allgemein gilt für hochkonzentrierte KOH-Lösungen $R_{111} \ll R_{100} < R_{110}$ [80].

Bei Verwendung alkalischer Lösungen ist der orientierungsabhängige Ätzcharakter von Silizium sehr einfach mit Hilfe einer beliebigen Maskenöffnung auf (100)-Si visuell ersichtlich. Nach endlich langer Ätzzeit bildet sich eine pyramidenförmige, invers zur Oberfläche orientierte Kavität aus, deren Seitenflächen aus stabilen {111}-Ebenen bestehen. Aufgrund der relativen Einfachheit der Struktur lassen sich mit Hilfe der teilweise vorhandenen Strukturparameter die noch fehlenden Parameter berechnen, um so eine entsprechende Dimensionierung der gewünschten Geometrie vorzunehmen (s. Abbildung 3.11).

Je nach Ätztiefe, Geometrie und Orientierung der Hartmaske kann die Strukturkomplexität stark variieren, so dass für eine hinreichend genaue Beschreibung eine orientierungsabhängige Ätzzratenverteilung quantitativ bestimmt werden muss.

Über die Art und Weise einer korrekten Ätzzratenbestimmung wird heute kontrovers diskutiert, da entsprechende Messverfahren immer vor dem Hintergrund einer bestimmten Modellvorstellung zum Ätzmechanismus entwickelt wurden [15].

Für die Beschreibung der qualitativen Substrateigenschaften und auch für die Validierung der zum Ätzprozess existierenden Modellvorstellungen spielt die Bestimmung der Ätzzratenverteilung eine tragende Rolle.

Bei der experimentellen Bestimmung der Ätzzrate kann grob zwischen ex- und in-situ-Verfahren unterschieden werden. Eine Berechnung der Ätzzrate mit Hilfe der Ätzzeit kann bei den ex-situ Methoden erfolgen durch die

- (i) direkte Messung der Ätztiefe mit Hilfe eines optischen oder mechanischen Verfahrens (Profilometrie)
- (ii) Bestimmung der Speichen-Unterätzung senkrecht zu radialen Orientierung der Speiche in einer Wagenrad-Struktur [15], [20], [81].
- (iii) Bestimmung des Speichen-Rückzugs an orthogonal zur Oberflächen strukturierten Speichen in einer Wagenrad-Struktur [56], [82]
- (iv) Bestimmung der Geometrieveränderung (Größe und Form) einer sphärischen oder halb-sphärischen Silizium-Sonde mit Hilfe eines Profilometers [56], [24], [62], [63], [64], [65]

Eine in-situ Bestimmung der Ätzzrate kann erfolgen durch die

- (i) optische oder laserunterstützte Interferometrie während der Ätzung [56], [83], [84], [25]
- (ii) kontinuierliche Aufnahme optischer Bilder zur Bestimmung der Unterätzung mit Hilfe von bildverarbeitenden Werkzeugen [56], [85], [86]
- (iii) Auswertung elektrochemischer Voltagramme zur Bestimmung des Maximums des Anodenstromes, der mit Veränderung der Ätzgeometrie (*engl.* open-area) sinkt [56].

Aufgrund des relativ hohen Aufwands und auch der Limitierung in der Genauigkeit der in-situ Verfahren zur Bestimmung der orientierungsabhängigen Ätzzratenverteilung, wird im Nachfolgenden nur kurz auf einige ex-situ Verfahren, inklusive der entsprechenden Vor- und Nachteile, näher eingegangen.

3.3.7.1 Direkte Messung

Bei der direkten Messung kann die Ätztiefe mit Hilfe optischer Methoden, z.B. durch Verstellung der Fokustiefe von der Oberfläche auf den Grabenboden oder mit Hilfe eines mechanischen Tastinstruments, dem sog. Profilometer, erfolgen. Spezielle lithographisch erzeugte Teststrukturen sind nicht notwendig, da im Grunde nur eine in das Substrat übertragene Stufe vermessen wird (Abbildung 3.21).

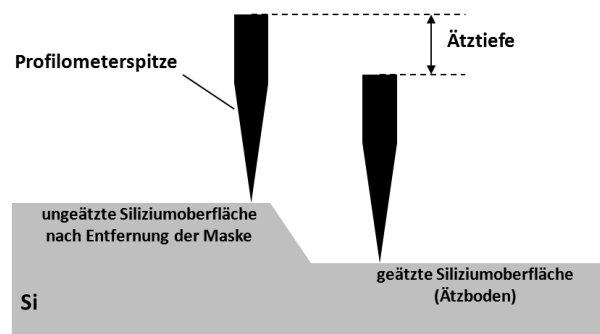


Abbildung 3.21: Messprinzip der Profilometrie (nach [15])

Aus [Gleichung 3.22](#) ergibt sich somit für die Unterätzung U_i die Beziehung

$$U_i = \frac{\varphi}{2} \cdot L_i \quad (3.24)$$

wobei mit der Ätzzeit t für dessen Ätzrate gilt:

$$R_{U_i} = \frac{\varphi}{2t} \cdot L_i. \quad (3.25)$$

Die Seitenflanke der freigeätzten Facette schließt dabei mit der Substratoberfläche einen Winkel α ein ([Abbildung 3.22c](#)). Durch Ermittlung der Winkels α kann die Ätzrate R_{hkl} der zugehörigen Facette exakt bestimmt werden. [81]

Es gilt:

$$R_{hkl} = R_{U_i} \cdot \sin \alpha = \frac{\varphi}{2t} \cdot L_i \cdot \sin \alpha \quad (3.26)$$

Die Messergebnisse können dann direkt auf ein Polardiagramm aufgetragen werden ([Abbildung 3.23](#)).

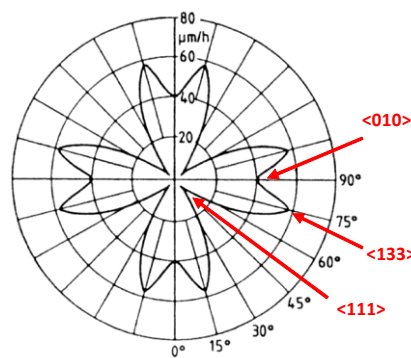


Abbildung 3.23: Direkte Übertragung der orientierungsabhängigen Ätzraten einer auf einem (100)-orientierten Siliziumsubstrat mit Flat in <010>-Richtung erzeugten Wagenrad-Struktur auf ein Polardiagramm [20]

Die quantitative Bestimmung der Ätzrate mit Hilfe der Wagenrad-Struktur ist, außer bei der (110)- und der (100)-Orientierung, relativ problematisch hinsichtlich der Messgenauigkeit der einzelnen Winkelbereiche. Mit zunehmender Winkelabweichung von den <111>- und <110>-Kristallrichtungen werden die Seitenwände der Gräben gröber terrassiert, so dass besonders hier konkrete Rückschlüsse auf die Ätzraten dieser kristallographischen Richtungen limitiert sind. [55]

Ein weiterer Nachteil ist, dass die stereographische Projektion der Hauptkristallebenen auf eine {100}-Fläche zeigt, so dass die Projektionen der {110}-Ebenen und der {111}-Ebenen die gleiche Richtung haben. Daher kann nur die Unterätzung der {111}-Fläche ermittelt werden, während die Ätzrate der {110}-Ebenen nur schwer bzw. nicht bestimmbar ist. [15]

Die Messung der lateralen Unterätzung ist hilfreich für die Entwicklung und Dimensionierung mikrostrukturierter Bauelemente. Die Wagenrad-Methode ist in ihrer Realisierung im Vergleich zu den noch folgenden Methoden eine relativ einfache Möglichkeit die Ätzratenverteilung visuell darzustellen, um hierüber Aussagen über die Konformität und Anisotropie eines Ätzprozesses zu treffen (s. [Kapitel 4](#)).

3.3.7.3 Dreidimensionale Wagenradstruktur

Die von *Wind und Hines* [82] vorgeschlagene dreidimensionale Radstruktur ist eine Art Weiterentwicklung der zuvor dargestellten Wagenrad-Maske. Nach der lithographischen Übertragung der Struktur auf das Substrat, werden die Speichen mit Hilfe eines anisotropen Trockenätzprozesses (DRIE, Bosch) in das Silizium geätzt ([Abbildung 3.24a](#)).

Mit Hilfe dieser dreidimensionalen Strukturierung können die Oberflächenätzraten freier Flächen mit vielen unterschiedlichen Orientierungen ermittelt werden. Die spitz zulaufende Form der dreidimensionalen Speichen bewirkt bei der anisotropen Ätzung der Flanken einen ähnlichen Effekt, wie bei der Unterätzung der Maskenkante bei der in [Abschnitt 3.3.7.2](#) beschriebenen Wagenradmethode. Die resultierenden Ätzmuster können sich jedoch unterscheiden. [15]

Auch mit dieser Methode lassen sich die geringe Ätzraten in der Umgebung der $\{111\}$ -Ebenen nur schwer bestimmen, da die Speichen vor Ausbildung stabiler Seitenkanten vorher aufgelöst werden. Des Weiteren ist zu berücksichtigen, dass die Strukturübertragung mit Hilfe eines Trockenätzprozesses Auswirkungen auf die Ätzrate der Strukturflanken haben kann, mit dessen Hilfe vollständig neuartige Strukturgeometrien erzeugt werden können [48].

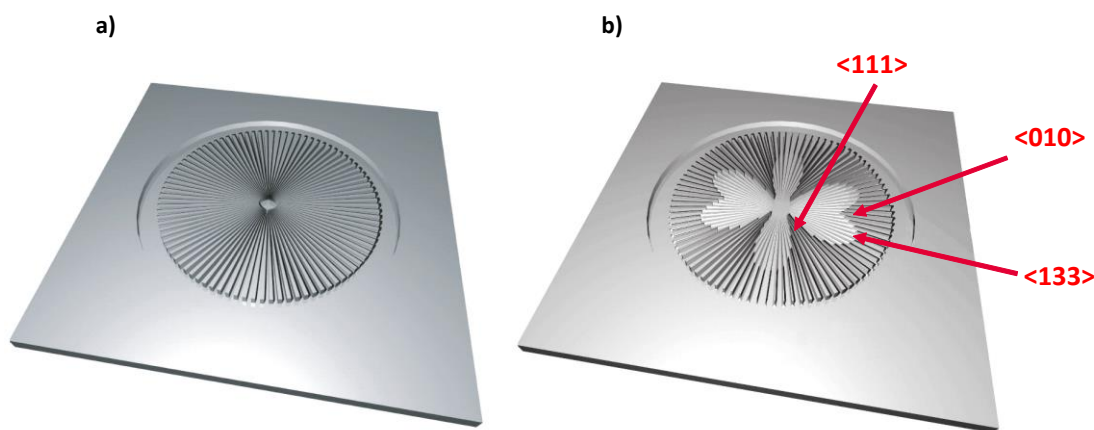


Abbildung 3.24: Dreidimensionale Wagenrad-Struktur erzeugt mit Hilfe eines Trockenätzprozesses (a); dreidimensionale Wagenrad-Struktur nach nasschemischer anisotroper Ätzung (b) (nach [56], [82])

3.3.7.4 Sphärische Teststrukturen

Eine weitere Methode zur Bestimmung der dreidimensionalen Ätzratenverteilung ist das Ätzen von mechanisch hoch präzise gefertigten Siliziumkugeln oder -halbkugeln (sog. Sphären, *engl.* sphere) ([Abbildung 3.25](#)).

Besonders *Shikida* und *Sato et al.* [24], [62], [63], [64], [65] führten an diesen Ätzkörpern einige Untersuchungen zur Bestimmung der orientierungsabhängigen Ätzraten und auch der Oberflächenmorphologie durch. Die grundlegende Kernidee dieser Methode besteht darin, verschiedene Orientierungen gleichzeitig ein und demselben Ätzangriff auszusetzen ohne dabei auf entsprechende Hartmasken angewiesen zu sein.

Durch Vermessung der dreidimensionalen Struktur mit Hilfe von hochpräzisen Tastköpfen können aus den so ermittelten Minima und Maxima die richtungsabhängigen Ätzraten sehr vieler Orientierungen gleichzeitig ermittelt werden.

Eine Sphäre kann dabei als konvexer Körper angesehen werden, der im stationären Zustand von den schnell ätzenden Ebenen begrenzt wird. Die kugelförmige Struktur darf somit nicht zu lange geätzt werden, da sich sonst die schnell ätzenden Facetten auflösen und für eine Vermessung nicht mehr zur Verfügung stehen. Problematisch ist vor allem die Bestimmung der Ätzraten von Orientierungen, die außerhalb der Minima und Maxima liegen.

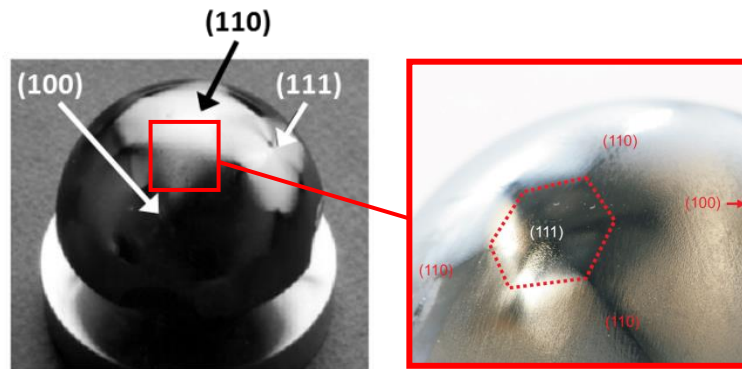


Abbildung 3.25: Ergebnis der anisotropen Ätzung einer Silizium-Sphäre [56], [64]

Diese sog. Sattelpunkte bestimmen neben den langsam ätzenden Ebenen des $\{111\}$ -Zonenverbandes die charakteristische multiple Eckstruktur einer geätzten Sphäre (rot gepunktete Linie in [Abbildung 3.25](#)). Bezüglich der Morphologie lässt sich sagen, dass eine geätzte Kugel aus welligen bis rauen Flächen besteht, die nicht eben sind, sondern eine leicht konvexe Form annehmen. [64]

Während sphärenförmige Ätzkörper eine detaillierte dreidimensionale Beschreibung der orientierungsabhängigen Ätzratenverteilung und auch Oberflächenmorphologie ermöglichen, sind vor allem die aufwendige Herstellung und Analyse der Ätzkörper die wesentlichen Nachteile dieser Methode.

3.3.8 Ätzstopptechniken

Wird eine Geometrie nicht durch stabile $\{111\}$ -Ebenen limitiert oder ist sogar die Einhaltung einer bestimmten Ätztiefe notwendig, wie z.B. bei der Herstellung ultradünner Membranen, ist die Anwendung von Ätzstopptechniken notwendig. In der Literatur und in der Praxis werden im Wesentlichen vier unterschiedliche Konzepte genutzt:

1. Ätzstopp über die Zeit [55], [87];
2. Ätzstopp über vergrabene ätzresistente Schichten (z.B. SOI, Silicon-On-Insulator) [88];
3. Ätzstopp über stark Bor-dotierte Bereiche [29], [89];
4. Ätzstopp über Anlegung externer Potentiale (sog. elektrochemischer Ätzstopp) [46], [90], [91], [92].

3.3.8.1 Zeitätzstopp

Nach vorheriger Bestimmung der Ätzrate ist der zeitliche Abbruch der Ätzung die einfachste Möglichkeit einen Ätzstopp zu realisieren. Zu beachten ist, dass der Ätzprozess i.A. zeitabhängig ist und die Ätzrate leicht mit der Zeit ansteigt. Für die manuelle Herstellung von Prototypen in der Entwicklung und Forschung ist diese Ätzstoppmethode aufgrund ihrer einfachen Durchführung weit verbreitet, versagt jedoch i.A. bei der Realisierung von Strukturen (z.B. Membranen), bei denen eine gewisse Überätzung (*engl. overetch*) nicht zulässig ist.

Des Weiteren ist der Zeitätzstopp besonders im Batch-Prozess, d.h. bei gleichzeitiger paralleler Scheibenätzung, problematisch, da der Transport der reaktiven Lösungsmoleküle zur Oberfläche und auch der Abtransport der Reaktionsprodukte zurück in die Lösung lokal unterschiedlich sein kann [15]. Hieraus resultieren lokal unterschiedliche Ätzraten und damit eine verminderte Ätzuniformität. Fertigungstoleranzen in der Waferdicke liegen bei den heutigen Technologien typischerweise im Bereich von $\pm 5\mu\text{m}$. In Hinblick auf die Präzision und die Ausbeute ist somit der zeitliche Ätzstopp für die Serienproduktion eher ungeeignet.

3.3.8.2 Ätzstopp über resistente Schichten

Viele der typischen in der Mikrosystemtechnik verwendeten Materialien (s. [Abschnitt 4.3.4](#)) weisen gegenüber alkalischen Lösungen eine ausreichend hohe Resistenz auf und können deshalb als vergrabene Ätzstoppmaterialien in das Substrat eingebracht werden. Der bekannteste Vertreter einer so aufgebauten Sandwichstruktur ist das sog. SOI-Material (*engl.* Silicon-On-Insulator) bei dem eine Siliziumoxidschicht beliebiger Dicke von zwei Siliziumschichten umschlossen ist. Alternativ ist die Realisierung einer dünnen Ätzstoppschicht, mit Hilfe einer Ionenimplantation mit z.B. Sauerstoff bzw. Stickstoff und einer anschließender Ausheilung, denkbar [15]. Wesentlicher Nachteil dieser Ätzstopptechnik ist vor allem der Preis für die Realisierung dieser Substrate.

3.3.8.3 Ätzstopp durch hoch Bor-dotierte Schichten

Bereits *Seidel et al.* [29] konnten die Abhängigkeit der Ätzrate von der Siliziumdotierung zeigen. Der Effekt des Ätzstopps an stark Bor-dotierten (d.h. $> 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) Oberflächen beruht auf der Tatsache, dass aufgrund der Verarmung an Ladungsträgern an der Grenzfläche die Siliziumätzrate zum Erliegen kommt.

Da die elektrochemische Reaktionskinetik (s. [Gleichung 3.10](#)) maßgeblich durch die Elektronen bestimmt wird, ist dieses Phänomen nahezu unabhängig von der Kristallorientierung und Lösungskonzentration. Bei anderen Dotierstoffen ist dieser Effekt jedoch weniger stark ausgeprägt [15].

Die Dotierung erfolgt typischerweise durch eine Ionen-Implantation oder Gasphasen-Deposition mit SiO_2 als Dotiermaske. Vorteile sind vor allem die hohe Genauigkeit und einfache Realisierung des Ätzstopps. Ein wesentlicher Nachteil der hohen Bordotierung zeigt sich vor allem in der Entartung des Grundmaterials, die eine anschließende Eindiffusion passiver Bauelemente (z.B. Widerstände) ausschließt. Für einen adäquaten Ätzstopp müssen die Dotierprofile relativ exakt (scharf) verlaufen, was wiederum das zulässige Temperaturbudget der folgenden Prozesse einschränkt. Des Weiteren kommt es aufgrund der geringeren Atomgröße des Bors zu einer Veränderung der Kristallgitterkonstanten und damit zu einer starken, mechanischen Verspannung des Siliziums, die nur mit einer aufwendigen Germanium-Gegendotierung teilweise kompensiert werden kann. [15]

3.3.8.4 Elektrochemischer Ätzstopp

In Hinblick auf Genauigkeit, Reproduzierbarkeit und Güte ist der sog. elektrochemische Ätzstopp (*engl.* electrochemical etch stop, ECES) besonders für die Massenproduktion von mikroelektromechanischen Systemen (MEMS) geeignet. Der Prozess basiert im Wesentlichen auf dem Prinzip eines pn-Übergangs, der entweder mit Hilfe einer n-dotierten Epitaxieschicht auf einem p-Substrat oder mit Hilfe einer Diffusion/Implantation im Silizium realisiert wird [15]. Durch Anlegung eines externen Potentials kann die Ätzung exakt am pn-Übergang gestoppt werden.

Das Verfahren wird besonders aufgrund seiner Präzision und relativen Unabhängigkeit/Robustheit gegenüber äußeren Einflüssen bei der Herstellung ultradünner Membranen eingesetzt. Die Membrandicke kann exakt über die Lage des elektrisch wirksamen pn-Überganges bzw. der Dicke der Epitaxieschicht eingestellt werden. Dazu wird für die n-dotierte Schicht ein positives Potential bezüglich der Ätzlösung eingestellt. Das Potential der Ätzlösung wird durch die Referenzelektrode festgelegt, in dem die Spannung der Referenzelektrode auf einen Wert geregelt wird, bei dem der elektrische Strom durch diese zu Null wird [15].

Ein positives Potential der n-dotierten Schicht gegenüber der Ätzlösung verhindert die Auflösung dieses Bereiches (Passivierungspotential). Dadurch wird der pn-Übergang in Sperrrichtung gepolt, so dass zwischen Substrat und Elektrolyt nur ein vernachlässigbar kleiner Sperrstrom fließen kann. Das Substrat liegt somit auf dem OCP (*engl.* open circuit potential) und wird dabei geätzt, da bei diesem Potential keine Passivierung auftritt. Sobald die Ätzfront den pn-Übergang erreicht, stoppt die Auflösung des Kristalls an dieser Stelle. [15]

Der elektrochemische Ätzstopp funktioniert auch bei geringer p-Dotierung. Ein Nachteil ist der wesentlich höhere Aufwand dieser Ätzstopp-Technik in Hinblick auf die notwendigen Apparaturen (z.B. Holder mit Kontakte).

Für weitergehende Ausführungen zum elektrochemischen Ätzstopp sei an dieser Stelle auf die entsprechende Literatur, z.B. [46], [90], [91], [92], [93], verwiesen.

4. Mesarandgenerierung

4.1 Diodenkonzept mit vertikalem Mesarandabschluss

Bevor mit der Entwicklung eines optimalen Ätzmediums begonnen werden kann, sind im Vorfeld sowohl die gewünschte Strukturgeometrie als auch die entsprechenden Anforderungen an den Ätzprozess zu definieren.

Die Realisierung eines Halbleiterbauelements mit mesaförmigem Randabschluss wird im Nachfolgenden kurz beispielhaft anhand einer Diode erläutert. [Abbildung 4.1](#) zeigt einen schematisch vereinfachten Aufbau einer Diode mit einer Grabenstruktur als Randabschluss auf der Rückseite

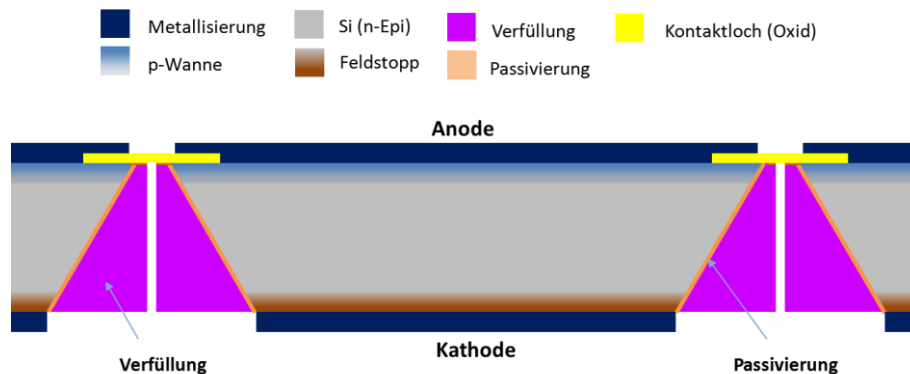


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung einer Diodenstruktur mit mesaförmigen Randabschluss

Das wesentliche Merkmal der gezeigten Dioden-Struktur ist, dass der erzeugte Mesa-Graben das aktive Zellenfeld vollständig umschließt. Um Chipfläche einzusparen, wird die Grabenstruktur in den Ritzrahmen des Wafers verlagert (s. [Abbildung 6.48](#)) und dient somit nach vollständiger Verfüllung als eine Art Barriere für Kontaminationen und für die Ausbreitung von Defekten (Chipping) bei der Vereinzelung des Wafers zu einzelnen Chips.

Die wesentlichen Vorteile des Konzepts sind:

- keine Überschwemmungsladung im Rand [94];
- planare, stoffschlüssige Kontaktflächen;
- schmale Ränder;
- defektfreie, geschützte Chipränder;
- die einfache Skalierbarkeit.

Die für die Realisierung der Struktur notwendigen Prozessschritte lassen sich stichpunktartig zusammenfassen:

- Prozessieren der Vorderseite des Halbleiterbauelements;
- Trägern und Dünnschleifen des Substrats;
- Einbringung eines Rückseitenemitters durch Diffusion und/oder Ionenimplantation;
- Implantation eines Feldstopps;
- Deposition und Strukturierung einer Hartmaske;
- Grabenrealisierung mittels nasschemischen anisotropen Ätzen von Silizium;
- Einbringen einer geeigneten Randisolation (z.B. DLC, Nitrid, Oxid);
- Verfüllung der Grabenstruktur mit einem geeigneten Dielektrikum;
- Feldstopp-Anneal;
- Rückseitenmetallisierung und -strukturierung.

Bei allen Prozessen, die für die Fertigstellung der Vorderseite notwendig sind, handelt es sich um gut etablierte Standardverfahren für die Herstellung mikroelektronischer Bauelemente.

Prozesse wie

- Einbringung des Vorderseitenemitters (Wanne) mittels Diffusion und/oder Ionenimplantation;
- Life-Time-Reduktion mit He bzw. Pt oder Au inkl. dem Bedampfen (PVD), Silizieren, Ätzen und Diffundieren;
- Kontaktlochgenerierung (Deposition und Strukturierung);
- Metallisierung und Strukturierung;

sind heute Stand der Technik und können aufgrund firmeninterner Bestimmungen nicht im Detail ausgeführt werden. Für weitere Informationen sei an dieser Stelle auf die entsprechende Fachliteratur [9], [10], [38] verwiesen. Eine etwas genauere Beschreibung der Prozessfolge erfolgt im [Anhang D.2.1](#).

Auch das Trägern und Dünnschleifen des Halbleitersubstrats gehört heute zu den Standardprozessen moderner elektronischer Bauelemente wie Dioden, IGBTs oder MOS-Transistoren. Nähere Informationen zu den Eigenschaften des Dünnschleifens findet man in [38], [95].

Im Gegensatz hierzu steht die Erzeugung der Grabenstruktur mit Hilfe von Trockenätzprozessen und/oder mit nasschemischen anisotrop wirkenden Ätzlösungen. Die Siliziumstrukturierung erfolgt, unabhängig von dem zur Anwendung kommenden Ätzverfahren, üblicherweise über eine fotolithographisch strukturierte, ätzresistente Hartmaske. Während ein Trockenätzprozess nicht zwischen den unterschiedliche Kristallorientierungen im Silizium unterscheidet, kommen bei einem nasschemischen anisotropen Prozess je nach Komposition der Ätzlösung und Maskenorientierung bevorzugt {100}-, {110}- und {111}-Ebene zum Vorschein. Dies ist eine wesentliche Grundvoraussetzung für die Realisierung eines mesaförmigen Randabschlusses.

Interne Simulationen haben gezeigt (s. [Abbildung 1.1](#), [Abbildung 4.27](#)), dass ein Chiprandabschluss mit einem Winkel $\alpha = 45^\circ$ als auch $\alpha = 55^\circ$ zur Horizontalen besonders effektiv im Hinblick auf die Steigerung der erreichbaren Durchbruchspannung ist. Für die Generierung einer solchen Geometrie sind, in Abhängigkeit von der Substratgrundorientierung, die Maskenöffnungen entsprechend der gewünschten Kristallorientierung der Flanken auszurichten. Die Grundlagen hierzu wurden bereits in [Kapitel 3](#) näher erläutert, während [Abschnitt 4.3.5](#) dies in Hinblick auf die eingesetzte Maskenstruktur spezifiziert.

4.1.1 Anforderungen an den Ätzprozess

Die Realisierung der bisher gezeigten Randabschlussstrukturen stellt besonders hohe Anforderungen an den zur Anwendung kommenden Ätzprozess. Grundvoraussetzung für eine adäquate Gewährleistung der Sperrfähigkeit im Randbereich ist eine vollkommene Defektfreiheit bzw. Ebenheit der Oberflächenbereiche.

Während Trockenätzprozesse vor allem Defekte in Form von Plasmaätzschäden an den Seitenflanken zeigen können, sind bei nasschemischen Ätzprozessen die Oberflächenrauigkeiten, z.B. in Form von Ätzpyramiden, besonders kritisch für die Güte des Randabschlusses. Aber auch die Seitenflanken der nasschemisch geätzten Grabenstrukturen können je nach Typ facettiert oder eine starke Riefenbildung aufweisen.

Insgesamt stellt diese Art der Defekte immer eine Störung für den Verlauf des elektrischen Feldes bzw. Feldlinien dar. Durch das Zusammendrängen der Feldlinien kann es hierdurch lokal zu einer Feldstärkenüberhöhung kommen und damit zu einem frühzeitigen Durchbruch. Somit muss ein nasschemischer Ätzprozess nicht nur die gewünschten Kristallebenen, sondern zusätzlich auch eine hohe Oberflächengüte gewährleisten können.

Des Weiteren sollte die Unterätzung der Hartmaske insbesondere an den konvexen Ecken nicht sehr hoch sein, da stark facettierte Eckbereiche ebenfalls zu einem inhomogenen Feldverlauf führen können.

Auch wenn spezielle Opferstrukturen (s. [Kapitel 3.3.6](#)) eine Kompensation der Unterätzung an den Ecken gewährleisten können, wäre der dafür zusätzlich notwendige Platzbedarf nicht zielführend für das Randabschlusskonzept. Insgesamt ist somit eine erhebliche Erfahrung gefordert, was die Einstellung bzw. Komposition des zur Anwendung kommenden Ätzmediums angeht.

Neben den bisher erwähnten Grundvoraussetzungen, werden an einen konkurrenzfähigen Ätzprozess noch weitere Anforderungen gestellt, z.B. eine hohe Reproduzierbarkeit, hohe Kontrollierbarkeit, hohe Ätzraten und geringe Kosten. Diese treten jedoch in Abhängigkeit von der Applikation in ihrer Priorität stärker in den Hintergrund.

Die Anforderungen an den zum Einsatz kommenden Ätzprozess zur Realisierung eines mesaförmigen Randabschlusses lassen sich stichpunktartig nach Priorität zusammenfassen:

- vollständige Defektfreiheit der präparierten Oberflächen;
- hohe Konformität der Ätzung mit möglichst geringer Unterätzung der Hartmaske;
- hohe Reproduzierbarkeit und Kontrollierbarkeit;
- hohe Langzeitstabilität der Ätzlösung;
- Batch-Tauglichkeit;
- ausreichend hohe Ätzraten;
- geringer apparativer Aufbau;
- Möglichkeiten der quantitativen Prozesskontrolle;
- geringe Kosten durch Medien, Prozesszeit;
- einfache und ökologische Entsorgung der Ätzmedien.

Wie bereits erwähnt kann die Güte des Ätzprozesses durch eine Vielzahl unterschiedlicher Einflussgrößen beeinflusst werden. Zur Verdeutlichung werden nach der Beschreibung der Ätzapparatur, neben den entsprechenden Grundlagen ausgewählter Einflussgrößen, bereits einige charakteristische Ergebnisse aus den experimentellen Voruntersuchungen präsentiert und kritisch diskutiert. Die Aussagen stützen sich dabei auf die gezeigten und auch auf die im [Anhang B](#) aufgeführten Bilddaten zu den jeweilig durchgeführten Ätzungen.

4.2 Experimentelle Durchführung und apparativer Ätzaufbau

Ziel der Arbeit ist die Realisierung vertikaler Randabschlussstrukturen mit Hilfe von nasschemischen, orientierungsabhängigen Ätzprozessen. Während zunächst der Fokus auf der Charakterisierung organischer TMAH-Lösungen liegt, werden später (s. [Kapitel 5](#)) für die senkrechte Trenchgenerierung auch anorganischen Lösungen für die Strukturbildung näher untersucht.

Je nach Anforderungen werden Additive zur weiteren Optimierung des Ätzprozesses genutzt. Dabei soll vor allem der Einfluss der Lösungsparameter auf das Ätzresultat geklärt werden. Insbesondere werden die Selektivität zwischen den Kristallebenen, die Rauigkeit und die Unterätzung mit Standardparametern wie Temperatur und Konzentration korreliert. Parallel wird auch der Additiveinfluss auf die Ätzrate in Abhängigkeit von der TMAH-Konzentration und Temperatur erfasst.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Ätzungen werden mit Hilfe des sog. Tauchätzverfahrens realisiert, bei der Proben bzw. ganze Substrate (Wafer) in einem entsprechend geheizten und angeregten Ätzmedium zeitkontrolliert geätzt werden. Während die eigentliche Prozessdurchführung konsequent unter konstanten Bedingungen durchgeführt wird, ist eine konventionelle Beschreibung der Ätzprozedur aufgrund der Nutzung unterschiedlicher Maskenstrukturen, Probengröße und Lösungsvolumina nur limitiert möglich.

Die experimentelle Voruntersuchung beginnt mit einem in [Abschnitt 4.3.5](#) beschriebenen Maskenlayout, während die eigentliche Prozessoptimierung mit einer chipangepassten Maske nach [Abschnitt 4.5](#) sowohl auf Chipebene als auch auf Waferlevel durchgeführt wird.

Je nach Probengröße standen hierfür grundsätzlich zwei verschiedene Ätzapparaturen zur Verfügung. [Abbildung 4.2](#) zeigt schematisch den prinzipiellen Aufbau dieser Apparaturen.

Die Ätzlösung befindet sich in einem Gefäß aus hochreinem Quarzglas oder Borsilikat-Glas (Borofloat 33). Das verwendete Lösungsvolumen hängt hierbei von der entsprechenden Probengröße ab.

Während kleine Proben mit maximalen Abmessungen von $20 \times 20 \text{ mm}^2$ in mindestens 200ml Ätzlösung prozessiert werden, sind für ein Viertel eines 6 Zoll Wafers mindestens 800ml erforderlich. Bei einer Prozessierung auf Waferlevel wird ein Ätzbad mit etwa 8000ml angesetzt.

Die Regelung, Kontrolle und Überwachung der Lösungstemperatur erfolgt über einen elektronischen Temperaturfühler, der extern die Heizplatte steuert. Die Temperatur kann in einem Bereich von 22°C bis 500°C mit einer Genauigkeit von 0.1°C beliebig festgelegt werden.

Für jede Ätzung wird die entsprechende Ätzlösung neu aus einer ungebrauchten Lösung angesetzt. Eine Ausnahme bilden die Untersuchungen bzgl. des Einflusses des gelösten Si-Anteils auf die Oberflächenqualität der geätzten Proben; hierbei wird vor der eigentlichen Ätzung ein gewisser Anteil an Silizium in der Lösung aufgelöst (s. [Abschnitt 4.7.2](#)).

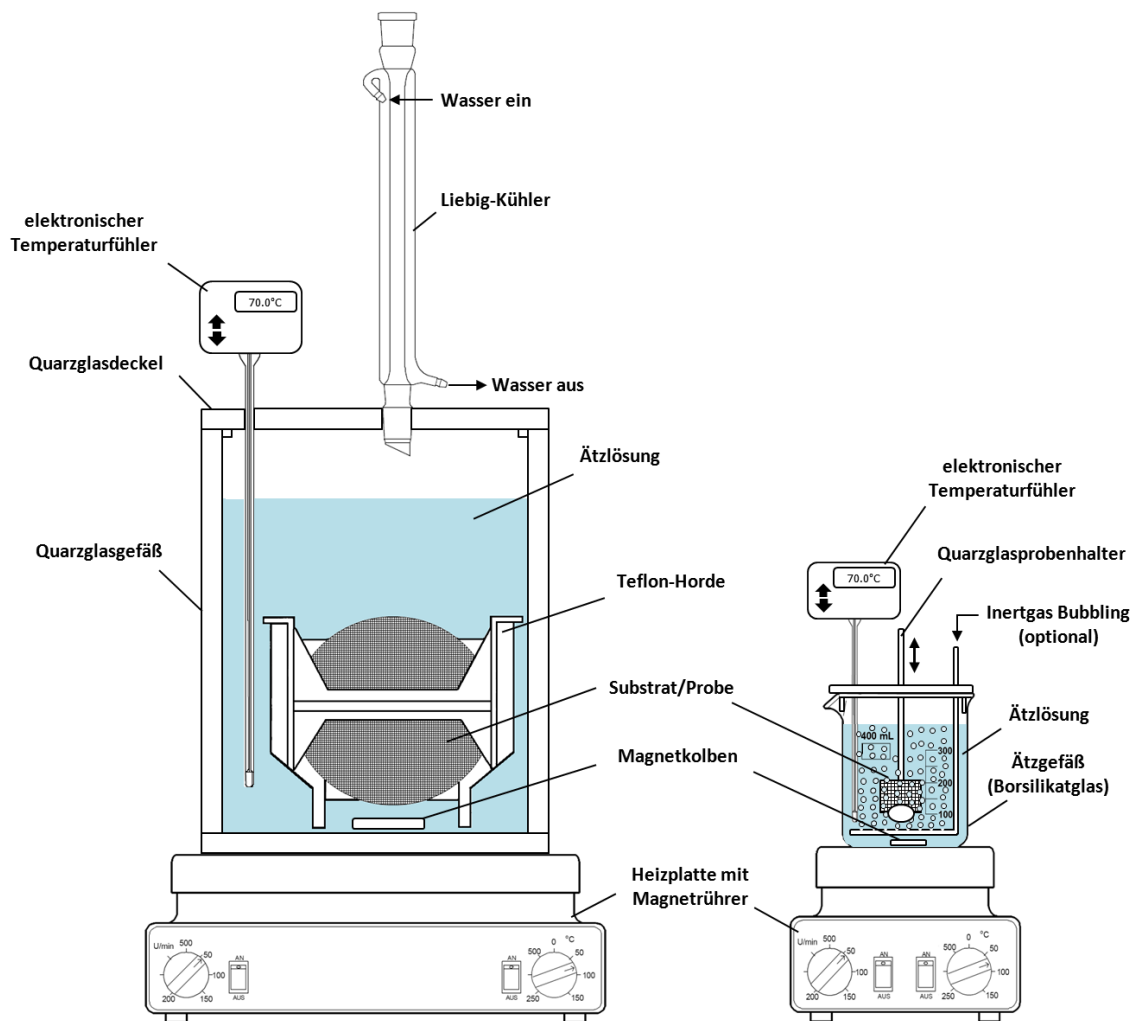


Abbildung 4.2: Apparativer Ätzaufbau für die Prozessierung auf Waferlevel (links) und Chiplevel (rechts)

Die Konzentration der Grundlösung kann dabei über einen weiten Bereich mit Hilfe einer Verdünnung mit DI-Wasser eingestellt werden.

Aufgrund der relativ großen Lösungsoberfläche bei der Prozessierung auf Waferlevel kann es je nach Temperatur und Ätzzeit zu einem erhöhten Verlust an Wasser und/oder Additiv kommen; dies beeinflusst die Konzentration der Lösung empfindlich.

Zu diesem Zweck wird insbesondere bei langen Ätzungen ein Rücklaufkühler nach *Liebig* verwendet, der durch Rückführung der verdunsteten Flüssigkeit (über Kondensation) eine konstante Konzentration der Ätzlösung sicherstellt.

Der Deckel der Lösungsbehälter besteht i.d.R. aus Quarzglas mit eingeschliffenen Durchführungen für den Temperaturfühler und den wahlweise einsetzbare Rücklaufkühler oder einer Gaszuführung. Der Temperaturfühler ist dabei ebenfalls mit Quarzglas ummantelt.

Für die Durchmischung des Ätzmediums dient ein teflonbeschichteter Magnetrührer, dessen Geschwindigkeit in einem Bereich von 50 bis 500U/min frei wählbar ist.

Trotz den sehr guten Regeleigenschaften des Temperaturfühlers, kann es durch die fehlende Isolation und durch die Ätzbadbewegung (Rühren oder Bubbling) zu einer Temperaturinstabilität von $\pm 1^\circ\text{C}$ kommen, die den Ätzprozess negativ beeinflusst. Ohne Rühren des Mediums kann es durch die diffusionsbedingte Konvektion zu Temperaturschwankungen von bis zu 7°C kommen, wobei zusätzlich noch erhebliche Schwankungen in der Konzentration auftreten können (s. [Abschnitt 4.7.1](#)).

Die Halterung der Chips in der Ätzlösung ist aus hochreinem Quarzglas gefertigt, während für die Prozessierung auf Waferlevel Horden aus Teflon zum Einsatz kommen. Die Proben sind fest arretiert und werden in senkrechter Ätzposition gehalten. Durch die vertikale Positionierung der Substrate/Proben wird die Desorption des sich beim Ätzprozess bildenden Wasserstoffs unterstützt.

Nach der Ätzung werden die Proben/Substrate gründlich mit DI-Wasser gespült und mit N_2 getrocknet. Eine eventuelle Hartmaskenentfernung erfolgt je nach Material mit den geeigneten sauren Lösungen, z.B. HF für SiO_2 oder H_3PO_4 für Si_3N_4 .

Vor jedem Wechsel der Ätzlösung werden sowohl das Gefäßinnere als auch alle Apparaturvorrichtungen, die mit der Ätzlösung in Berührung kommen, einer standardisierten Reinigung unterzogen. Dabei gewährleisten sowohl die ausreichend hohe Ätzresistenz der Gefäße und Halter als auch die Ummantelung der Geräte (Temperaturfühler, Magnetkolben, etc.), dass nach Reinigung mit sauren Lösungen ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$, HCl) und nachfolgendem Wasser-Spülen Verunreinigungen und Kontaminationen durch die zuvor genutzte Lösungskomposition i.d.R. vernachlässigt werden können.

Zur Vollständigkeit sei noch erwähnt, dass vor dem eigentlichen Ätzprozess das auf dem Silizium unter Sauerstoff-Atmosphäre gebildete natürliche Oxid (*engl.* native oxide) (s. [Abschnitt 3.3.2](#)), durch eine kurze Tauchätzung von etwa 1min in einer 3 wt.-%igen HF-Lösung (HF-Dip), entfernt wird. Die Substrate/Proben werden anschließend mit DI-Wasser ausreichend lange gespült und mit N_2 getrocknet.

4.3 Parameterabhängigkeit

Beim anisotropen Ätzen von Silizium mit wässrigen alkalischen Lösungen wird die starke Abhängigkeit der Ätzrate von der Kristallorientierung ausgenutzt. Faktoren, die sowohl über das Ätzresultat entscheiden als auch einen Vergleich der Literaturangaben mit den in der Praxis auftretenden Ergebnissen erschweren, sind nach [55] die

- Präzision der Fotolithographie, d.h. die Justagegenauigkeit der Maskenstrukturen zu den einzelnen Kristallorientierungen des Substrats;
- Kenntnis der Qualität der genutzten Ausgangsmaterialien, d.h. Substratmaterial (CZ/FZ), Dotierung, Maskenmaterial, Art (organisch/anorganisch) & Zusammensetzung (mit/ohne Additive) der Ätzlösung;
- Selektivität der Ätzlösung zur Maskierung;
- Gewährleistung konstanter Ätzbedingungen (Temperatur, Konzentration, Anregung, etc.);
- Möglichkeit den Ätzprozess zu stoppen.

Über die Möglichkeiten den Ätzprozess zu stoppen wurde bereits in [Abschnitt 3.3.8](#) näher eingegangen. Wenn nicht anders erwähnt, wird in dieser Arbeit die Ätzung über die Zeit kontrolliert, da vorerst nur moderate Anforderungen an die Genauigkeit der Ätztiefe ($\pm 5\mu\text{m}$) gestellt werden.

Während bei der Prozessentwicklung die Einbeziehung einiger Effekte und Einflüsse nicht zwingend erforderlich ist, da diese durch eine exakte und reproduzierbare Prozessführung vermieden bzw. minimiert werden können, sind aus fertigungstechnischer Hinsicht konstante Ätzbedingungen und Materialeigenschaften oftmals von erheblicher Bedeutung.

Unterschiede bei den eingesetzten Materialien (Substrat inkl. Dotierung, Maskierung) und Ätzlösungen resultieren meist aus ihrer Herstellung, weshalb die Einhaltung sehr genauer Spezifikationen vor ihrem Einsatz notwendig ist.

Während des Ätzprozesses können vor allem Verunreinigungen, die steigende Konzentration der gelösten Reaktionsprodukte in der Ätzlösung, Schwankungen in der Temperatur, Stärke der Anregung, usw. schnell zu einer Ausbildung unerwünschten Oberflächendefekte, wie z.B. Mikropyramiden oder Riefen an den sonst glatten Seitenflanken führen und letztendlich die Ausbeute in der Produktion senken.

Für die selektive Materialdeposition und auch Materialauflösung werden üblicherweise Maskentechniken eingesetzt, die die Materialabscheidung bzw. -ätzung lokal beschränken. Dabei ist eine ausreichende Selektivität Grundvoraussetzung für den Maskeneinsatz. Die Strukturierung solcher Hartmasken erfolgt mit Hilfe der Fotolithographie. Eine genaue Beschreibung der Lithographie sowie deren Eigenschaften ist in [41] zu finden.

Auch wenn die in der Fertigung eingesetzte Fotolithographie routiniert einen präzisen Transfer der Maskenstrukturen gewährleisten kann, muss berücksichtigt werden, dass sowohl die Lage der Justagemarke (Flat/Notch) zur Kristallorientierung von bis zu 1° als auch die Lage der Lithographiemaske zur Justagemarke von bis zu 2° variieren kann. Die Praxis hat jedoch gezeigt, dass bereits bei einer geringen Fehljustage der Maskenstrukturen es zur Ausbildung unerwünschter Oberflächenmorphologien in Form von facettierten, stufigen Seitenwänden mit starker Riefenbildung kommen kann [55]. Abhilfe gegen dieses Phänomen kann nur mit Hilfe von zusätzlich integrierten Justagestrukturen erfolgen. Nach einer oberflächigen, nicht sehr tiefen Ätzung kann die Kristallorientierung exakt bestimmt und die Variation der Strukturübertragung bei der Lithographie kompensiert werden (s. [Abschnitt 4.3.3.1](#)).

Neben den bisher erwähnten Einflussgrößen kann noch eine Vielzahl weiterer Parameter die Geometrie der hergestellten Strukturen und deren Oberflächenmorphologie empfindlich beeinflussen. Eine detaillierte Beschreibung sämtlicher Größen würde jedoch den Rahmen und die Zielsetzung dieser Arbeit bei Weitem überschreiten, weshalb im Nachfolgenden nur auf einige wesentliche Parameter näher eingegangen wird. [Abschnitt 4.3.1](#) erläutert stichpunktartig den Einfluss weiterer Parameter mit Verweis auf die entsprechende Literatur.

4.3.1 Weitere Parameter

- Obwohl der Einfluss der Kationen in oberflächigen Ätzreaktionen i.A. als vernachlässigbar angesehen wird, konnte von *Seidel* [96] ein Einfluss nachgewiesen werden. [48]
- Kristalldefekte, z.B. in Form von Sauerstoffpräzipitate, die während der Silizium-Herstellung oder der Oxidation von Silizium in den Kristall eingebaut werden, können zu Versetzungen und Stapelfehlern im Kristall und damit lokal zu unterschiedlichen Ätzraten und einer veränderten Oberflächenmorphologie führen [55]. Des Weiteren ist die Historie der Vorprozessierung der Substratmaterialien wichtig.
- Vor allem die bei der Vereinzelung des Si-Stabs zu Wafern erzeugte Schädigung (*engl.* damage) muss durch zusätzliche Schleif- und Polierschritten wieder entfernt werden, um so eine homogene und einheitliche Oberflächengüte gewährleisten zu können. [38]
- Veränderte Ätzraten aufgrund einer verstärkten Randkeimbildung sind im Wesentlichen auf den mechanischen Stress und auf Spannungen am Interface Si/Maske zurückzuführen. [15]

- Während Kontaminationen in Form des gelösten Si-Anteils vor allem den pH Wert der Ätzlösung und damit die Selektivität zu unkonventionellen Maskenmaterialien (z.B. Al) verändern [97], [98], führen Metallverunreinigungen in der Ätzlösung zu einer erhöhten Defektdichte, da diese oberflächennah adsorbieren und somit lokal den Ätzabtrag behindern. [52], [99], [100]
- Die verstärkte Generation und Adhäsion von Wasserstoff kann lokal zu einer Mikromaskierung und damit zu einer veränderten Oberflächenmorphologie führen [55], [101].
- Beschleunigung der Reaktionskinetik und Kristallauflösung durch verstärkten Photonenbestrahlung (Licht) [102].
- Katalytische Anregung der Reaktionskinetik und Optimierung der Oberflächenqualität durch Ultraschall- [103], [104], [105], [106] oder Mikrowellenanregung [107], [108], [109].
- Die Durchmischung und/oder Anreicherung der Ätzlösung mit Stickstoff oder Sauerstoff (sog. N₂- oder O₂-Bubbling) kann zu einer Veränderung der Anisotropie und auch der Oberflächenqualität führen [55]. In [110] wurde der Einfluss der Gasatmosphäre auf die Rauigkeit näher untersucht. Eine Zufuhr von N₂ sorgte für die Generierung großer pyramidenförmiger Defektstrukturen, während das Bubbling von O₂ keine Pyramiden dafür aber rauere Oberflächen zeigte.
- Elektrochemische Reaktionsvorgänge können maßgeblich durch das Anlegen externer Potentiale an das Substrat modifiziert werden (sog. elektrochemisches Ätzen, Prinzip des elektrochemisches Ätzstopps) [46], [90], [91], [92], [93], [102].
- Steigerung der reaktiven Spezies durch Komplexbildung [111].
- Maskengeometrie und Strukturabstände in Verbindung mit diffusionskontrollierten Reaktionen [75], [76].

4.3.2 Substratmaterial

Während das Ätzverhalten von Seiten der Lösung vor allem durch die Art und Zusammensetzung und auch durch deren Verunreinigung bestimmt wird, sind es auf Seiten von Silizium neben der Orientierung vor allem die Oberflächen- und Substratqualität, die die Güte eines Ätzprozesses beeinflussen können.

In der Dünnwafertechnologie wird Silizium häufig auf eine definierte Dicke geschliffen. Da es sich hierbei oftmals um einen stark mechanischen Abtrag handelt, wird dabei eine Schicht mit hoher Defektdichte induziert. Die Zone des dabei entstehenden Schadens (*engl.* damage) hängt von der Körnung der Schleifscheiben (*engl.* wheel) und dem anschließenden Polierverfahren (trocken, chemisch-mechanisches Polieren (CMP)) ab.

Die Tiefe der Schädigung ist in den meisten Fällen weitgehend unbekannt, so dass für deren Entfernung typische isotrope Ätz- und Polierverfahren zum Einsatz kommen, die 5-10µm von der Oberfläche abtragen. Die erhöhte Anzahl an Ätzdefekten entlang der Schleifriefenorientierung zeigt in der Praxis, dass ein Abtrag von 10µm oftmals unzureichend ist.

Des Weiteren kann die aus dem Schleifprozess resultierende Dickenvariation (*engl.* TTV, total thickness variation) zu einer erheblichen Abweichung in der Strukturgenauigkeit bei der orientierungsabhängigen Ätzung führen.

Insbesondere spielen Faktoren wie die Dotierung, Kristalldefekte und auch die Verunreinigungen im Kristall (z.B. O₂-Präzipitate) eine wichtige Rolle. Ihr Ursprung liegt in der Art und Weise der Si-Wafer-Herstellung (CZ/FZ-Material) (s. [Abschnitt 3.1.2](#) bzw. [52]).

Auch wenn i.A. bekannt ist, dass die Dotierstoffkonzentration des Siliziums einen Einfluss auf die Ätzraten haben kann, zeigen nach [52] alkalische Ätzlösungen wie KOH über einen weiten Konzentrationsbereich nur eine sehr geringe Abhängigkeit der Ätzrate vom spezifischen Substratwiderstand.

Bor dotiertes Silizium besitzt jedoch eine kritische Dotierstoffkonzentration von $>10^{19}$ Atome/cm³ [29] bei der eine erhebliche Reduzierung der Ätzrate zu verzeichnen ist. Diese Tatsache wird aktiv als eine Ätzstopp-Variante ausgenutzt (s. [Abschnitt 3.3.8](#)).

Weitere Einflussgrößen, die die Güte des Ätzprozesses von Seiten des Substratmaterials beeinflussen, sind die

- Genauigkeit der Oberflächen- und Flatorientierung → jede Abweichung führt zu einer Fehljustage der lithographisch strukturierten Maskenöffnung und damit zu einer Abweichung von der gewünschten Geometrie und Strukturoberflächenqualität (s. [Abschnitt 4.3.3](#)).
- Kontaminationen, z.B. in Form von Sauerstoff, Kohlenstoff oder Metallionen, welche bei thermischen Behandlungen ins Si eindiffundieren, Kristalldefekte generieren [52] und damit zu Inhomogenitäten in den Ätzraten und zu einer erhöhten Unterätzung und Oberflächenrauigkeit führen.

4.3.3 Substratorientierung

Während in der Mikrosystemtechnik im Wesentlichen (100)- und (110)-orientierte Siliziumsubstrate zum Aufbau mikromechanischer Elemente genutzt werden, sind in der Mikroelektronik vor allem Substratmaterialien mit (100)-Orientierung und in Sonderfällen auch (111)-orientierte Wafer üblich. Die Substrate der drei Grundorientierungen sind dabei in einer sehr hohen Qualität verfügbar.

Aus diesem Grund wird für die experimentelle Untersuchung, wenn nicht anders erwähnt, ein n-dotiertes (Phosphor) (100)-Substratmaterial verwendet. Dieses ist entweder mit dem FZ-Verfahren hergestellt (GM0) oder besitzt eine 120µm dicke Epitaxieschicht auf einem CZ-Material (GM1). Die Substrate besitzen einen Durchmesser von 6 Zoll (150mm) mit einer Dicke von nominal 625µm.

Die physische Charakterisierung der Wafer erfolgt je nach Art und Dotierung üblicherweise durch Realisierung eines Flats in eine bestimmte Kristallorientierung. [Abbildung 3.6](#) zeigt entsprechende Beispiele.

Da eine Drehung der Chrommasken in der Lithographie nicht ohne weiteres möglich ist, werden meist für die Realisierung von Strukturen mit (100)- bzw. (110)-stabilen Seitenflanken, die Maskenöffnungen im Layout gedreht. Sollen auch herkömmliche Masken mit einer zum Flat parallelen bzw. senkrechten Strukturorientierung verwendet werden, so kann alternativ die Flatorientierung des Substrats verändert werden.

In dieser Arbeit stehen deshalb zwei (100)-Substrattypen zur Verfügung, wobei die [Tab. C. 4](#) im Anhang einige charakteristische Größen der Materialien wiedergibt. Neben dem elektrischen Widerstand ist die bereits erwähnte unterschiedliche Flatorientierung ein wesentliches Kennzeichen der Substrate. Während beim Grundmaterial 0 (GM0) das Flat in $\langle 110 \rangle$ -Richtung orientiert ist, ist beim Grundmaterial 1 (GM1) dieses in $\langle 010 \rangle$ -Richtung geschnitten und damit um 45° gedreht.

Für die Herstellung hochpräziser dreidimensionaler Strukturen ist zu berücksichtigen, dass sowohl die Oberflächenorientierung als auch die Flatorientierung in der Regel von den angegebenen Werten abweichen kann. Die Spezifikationsgrenzen der Grundmaterialien zeigen, dass eine Abweichung von der Kristallorientierung von maximal $\pm 1^\circ$ erlaubt ist.

Des Weiteren kann es neben diesen fertigungstechnischen Orientierungstoleranzen zu Fehlern bei der Strukturübertragung während der Lithographie kommen. Unregelmäßige Maskenstrukturen (z.B. Defekte, Maskenfehler) oder eine Fehljustage der Maske zur gewünschten Orientierung von bis zu 1° führen dann zu einer Gesamtfehljustierung $\Delta\varphi$ von bis 2° .

Folge solcher Fehljustierungen sind meist eine erhöhten Unterätzung der Maskierung sowie eine verminderte Güte die Oberflächenqualität in Form einer terrassenförmigen Stufung der Seitenflächen von anisotrop geätzten V-Gräben.

Um diesen relativ großen möglichen Fehler zu vermeiden, müssen aufwendige Methoden zur Präzisionsorientierung der Fotomasken angewendet werden ([Abschnitt 4.3.3.1](#)), die dann allerdings eine mit einer Fehlorientierung kleiner als 0.05° beachtliche Genauigkeit erreichen. [15]

4.3.3.1 Kompensation der Fehljustierung/-orientierung

Eine Möglichkeit die Fehljustierung der Maske und auch eine Fehlorientierung des Flats zur eigentlichen Oberflächenorientierung zu kompensieren besteht in der Visualisierung der $\langle 110 \rangle$ -Richtungen durch die quadratische Unterätzung kreisförmiger Maskenstrukturen. [55] Hierdurch ist eine Präzisionsorientierung mit einer Genauigkeit von bis zu 0.05° möglich. [Abbildung 4.3](#) zeigt die schematischen Charakteristika des Prinzips. Zwei spiegelbildlich gleiche Gruppen von Kreisstrukturen werden mit Hilfe der Lithographie auf den äußeren Rand des Wafers auf die entsprechende Hartmaske übertragen. Die Mittelpunkte der Kreise liegen dabei auf einem Kreis um den Mittelpunkt des Wafers. Ihre geometrische Abstandsordnung entspricht einer Winkelauflösung von 0.05° .

Nach einem kurzen Anätzen ergeben sich durch die Unterätzung quadratische Strukturen deren Seiten parallel zu den $\langle 110 \rangle$ -Richtungen des Siliziumkristalls ausgerichtet sind. Unter dem optischen Mikroskop kann nun das Kreispaar ermittelt werden, das den geringsten Versatz zur $\langle 110 \rangle$ -Richtung hat (geringste Unterätzung). Da jedem Kreis eine dual kodierte Noniusstruktur zugeordnet ist, kann die folgende Fotoebene präzise ausgerichtet werden.

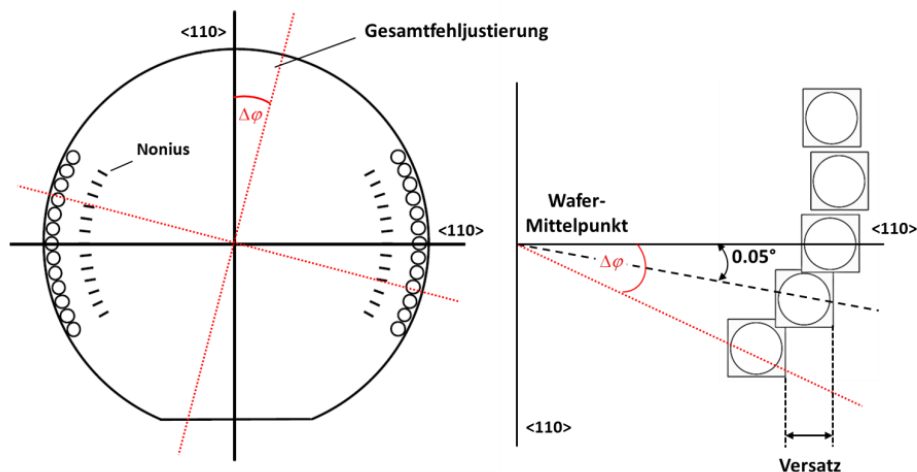


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung der Ätzmaske für die Präzisionsorientierung von Maskenstrukturen zur $\langle 110 \rangle$ -Richtung auf einem (100)-Siliziumwafer (nach [59])

4.3.4 Maskenmaterial

Die Maskierung für einen Ätzprozess muss prinzipiell aus einem ätzresistenten Material bestehen. Sie sollte in Abhängigkeit von der verwendeten Lösung nicht oder nur mit vernachlässigbarer Ätzrate aufgelöst werden. Neben der Zuverlässigkeit, d.h. Haftung, Stabilität und Selektivität, wird die Einsatzfähigkeit einer Maskierung noch durch deren Verfügbarkeit (Kosten) und Prozessierbarkeit (Erzeugung, Strukturierung, Entfernung) bestimmt. Um Silizium vor dem Ätzangriff alkalischer Lösungen zu schützen, werden i.d.R. dielektrische Materialien in Form von Siliziumoxid (SiO_2) und/oder Siliziumnitrid (Si_3N_4) verwendet, da diese sehr kostengünstig und in guter Qualität mit Hilfe von thermischen Oxidationsverfahren (trocken, feucht) und/oder CVD-Verfahren (*engl.* chemical vapor deposition, chemische Gasphasenabscheidung) erzeugt werden können.

Dabei ist allerdings zu beachten, dass Siliziumoxid von anorganischen Ätzlösungen, z.B. KOH, stärker angegriffen wird als von organischen Lösungen. Dementsprechend sind die Schichtdicken entweder größer zu wählen oder es muss eine Kombination aus $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ verwendet werden, da Siliziumnitrid nahezu inert gegenüber alkalischen Ätzlösungen ist. Alternativ ist auch die Verwendung basenresistenter Fotolacke (z.B. PROTEK PSB) als Hartmaske möglich.

Auch Materialien auf Kohlenstoffbasis, wie amorpher Kohlenstoff (a:C-H), Diamond-Like-Carbon (DLC) oder SiC, weisen nicht nur eine sehr hohe Resistenz gegenüber alkalischen, anisotrop-wirkenden Lösungen auf, sondern können auch für isotrope Lösungssysteme wie HF/HNO₃ als Hartmaske verwendet werden.

Tabelle 4.1 zeigt die Eigenschaften typischen Maskiermaterialien.

Tabelle 4.1: Vor- und Nachteile eingesetzter Maskiermaterialien gegenüber alkalischen Lösungen (nach [112])

Maskierung	Vorteile	Nachteile	Ätzrate in [nm/min]			
			KOH ^a	EDP ^b	TMAH ^c	Hydrazin ^d
Fotolack	• gut verfügbar	• i.d.R. nur geringe Selektivität; Ausnahme: basenresistente Lacke	-	-	-	-
Siliziumdioxid (SiO ₂)	• durch thermische Oxidation oder LPCVD Verfahren gut verfügbar • gute Prozesskompatibilität • geringe Schichtspannungen	• geringe Selektivität (1: 181) in KOH (80°C, 30 wt.%) zu (100)-Si (435nm/h)	1-10	0.2-0.5	0.05-0.25	<0.2
Siliziumnitrid (Si ₃ N ₄)	• LPCVD Verfahren verfügbar • sehr geringe Ätzrate in KOH	• hohe Schichtspannungen	0.23	0.1	1-10	-
Si-Carbid (SiC) Carbon (a-C:H)	• inert-stabile Eigenschaften mit hoher Selektivität gegenüber vielen Ätzlösungen • keine messbare Ätzrate in KOH	• PECVD Prozess, selten verfügbar • bedingt prozesskompatibel (geringes Temperaturbudget)	~0	~0	~0	~0
Metalle (Au, Cr, Pt, Ag, Cu, Ta, Al)	• PVD Verfahren verfügbar • geringe Selektivität	• Einsatz für spezielle Aufgaben	-	0 Al: 330	-	0

^a KOH: 44g/100ml, 85°C

^b EDP: 1000ml Ethyldiamin (NH₂-CH₂-CH₂-NH₂), 160g Pyrocatechol (C₆H₄(OH)₂), 6g Pyrazin (C₄H₄N₂), 133ml H₂O, 70°C-115°C

^c TMAH: 10-40 wt.% TMAH, 90°C

^d Hydrazin: 100ml N₂H₄, 100ml H₂O, 100°C

Nähere Information über die unterschiedlichen Herstellungsverfahren der Maskierungen sowie Möglichkeiten ihrer fotolithographischen Strukturierung findet man in der entsprechenden Fachliteratur, z.B. [32], [38], [113], [112].

Je nach Art und Dicke der Maskierung kann das Ätzverhalten von Silizium beeinflusst werden, da in Abhängigkeit von den Abscheidebedingungen ein gewisser Stress (kompressiv oder tensil) auf der Siliziumoberfläche induziert wird. Ursprung mechanischer Spannungen sind sowohl die verschiedenen Gitterkonstanten von Maskier- und Siliziummaterial als auch die thermisch unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten. Dabei stellen Maskenöffnungen (Kanten und Ecken) erhebliche Störungen in der Maskierungsschicht dar, die wiederum zu Spannungsfeldern im Substrat führen. Diese werden durch bereits bestehende Kristalldefekte noch weiter verstärkt oder es werden weitere induziert. [15]

Aus dem LOCOS-Prozess ist die sog. "bird's beak" Bildung bekannt, die durch die tensil verspannte LPCVD-Si₃N₄-Schicht hervorgerufen wird [38]. Eine verstärkte Randkeimbildung durch mechanische Spannungen in der Maske oder die Auflösung der Maskenränder bei Oxid-/Nitrid-Masken führen zu einer stärkeren Unterätzung durch Auflösung der {111}-Ebenen. [15], [46]

In [55] konnte die an <110>-orientierten LPCVD-Si₃N₄-Ätzmaskenkanten eine resultierende stärkere laterale Unterätzung mit steigender Schichtdicke und eine daraus eingeprägte mechanische tensile Spannung bestätigt werden. Der Effekt des verringerten Anisotropieverhältnisses war jedoch nur relativ schwach ausgeprägt. Im Allgemeinen ist eine Spannungskompensation durch die Kombination von SiO₂ und Si₃N₄ möglich, da SiO₂-Schichten auf Silizium leicht kompressiv vorgespannt sind [55].

In dieser Arbeit kommen dielektrische Materialien in Form von SiO₂, Si₃N₄ und eine Kombination beider Materialien als Hartmaske für die anisotrope nasschemische Si-Ätzung zum Einsatz. Die SiO₂-Schichten werden bei einer Temperatur von 1100°C mit Hilfe der thermischen Oxidation in O₂ erzeugt. Alternativ ist eine pyrolytische Oxiddeposition mit Hilfe sog. LPCVD-Verfahren (*engl.* low pressure chemical vapor deposition) mit sauerstoffhaltigen Verbindungen (TEOS, Silan, N₂O) bei 680°C denkbar.

Die Abscheidung von Si_3N_4 erfolgt ebenfalls mit Hilfe von LPCVD-Verfahren und gasförmigen ammoniakhaltigen Verbindungen. Aufgrund der in der Fertigung sehr gut etablierten Prozesse weisen die Schichten eine sehr gute Haftung, eine geringe Defektdichte sowie eine sehr hohe Homogenität auf. Die Schichtdicke der SiO_2 -Hartmaske liegt in Abhängigkeit von der Ätzlösung bei 400nm bzw. 1300nm.

Bei Verwendung von Si_3N_4 sind Schichtdicken von 140nm ausreichend resistent. Bei Kombination beider Materialien werden 65nm Nitrid auf 400nm thermischem Oxid abgeschieden.

Für die Abscheidung beider Materialien sind auch Niedertemperaturverfahren wie die PECVD-Methode denkbar. Nachteil dieser Schichten ist jedoch meist eine geringere Ätzresistenz aufgrund ihres atomaren Aufbaus.

Die Strukturierung der Hartmaske auf der Vorderseite erfolgt, je nach Material, mit Hilfe der Lithographie (Fotolack) und einem nasschemischen Verfahren und/oder einem Trockenätzprozess.

Während Siliziumnitrid in der Regel über einen Trockenätzprozess strukturiert wird, werden Materialien auf SiO_2 -Basis typischerweise mit verdünnten HF- oder Fensterätzlösungen (FÄL: HF + NH_4F mit/ohne Netzmittel) geätzt.

Vor einer nasschemischen Strukturierung der Hartmaske auf der Vorderseite ist jedoch die Maskierung auf der Rückseite durch eine geeignete Passivierung, z.B. Poly-Si, vor dem HF-Ätzangriff zu schützen. Hierdurch wird gewährleistet, dass die Rückseite der Substrate/Proben in dem eigentlichen Si-Ätzprozess nicht angegriffen wird.

Eine Ätzung der Rückseite würde nicht nur für eine erhebliche Rauigkeit sorgen und damit eine Folgeprozessierung der Substrate erschweren, sondern auch zu einer unerwünschten Erhöhung des Si-Anteils während des Ätzprozesses führen, der die Güte des Prozesses limitiert (s. [Abschnitt 4.7.2](#)).

4.3.5 Maskenlayout “Multimaske“

Die Bestimmung der Ätzraten kann mit den in [Abschnitt 3.3.7](#) beschriebenen Verfahren ermittelt werden. In dieser Arbeit steht jedoch mehr die Güte des Ätzprozesses in Hinblick auf Oberflächenmorphologie und Konformität (Unterätzung) im Vordergrund. Je nach Anforderungen und Prozessbedingungen können mit Hilfe der hier betrachteten Lösungskompositionen die Ätzraten individuell in Abhängigkeit vom Substratmaterial bestimmt werden.

Wie bereits erwähnt ist eine Bestimmung der Ätzratenverteilung an der sog. Wagenrad-Struktur relativ aufwendig, wobei grundsätzlich nur eine zweidimensionale Information bzgl. der Orientierungsabhängigkeit geliefert wird. Allerdings kann die Struktur sehr anschaulich die anisotrope Natur einer Lösung in Abhängigkeit von den Ätzparametern visuell darstellen, und erleichtert damit eine qualitative Beschreibung der Konformität eines Ätzprozesses. [Abbildung 4.4](#) zeigt Beispiele einer geätzten Wagenrad-Struktur in einer rein wässrigen und einer additivmodifizierten TMAH-Lösung.

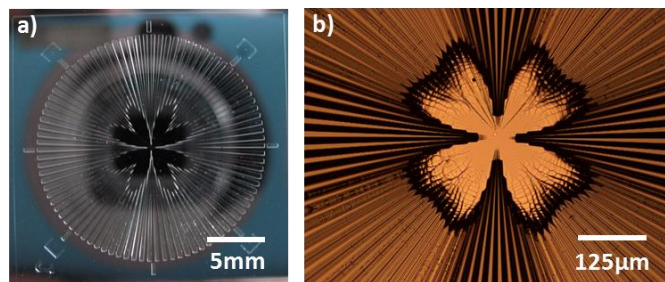


Abbildung 4.4: Wagenradstruktur auf (100)-Si (GM0) nach Ätzung bei 70°C in TMAH (25 wt.%) mit a) TMAH pur, (38µm) und b) TMAH mit Additiv (Tensid 1), (42µm)

Die Ausgangskonzentration beider TMAH-Lösungen liegt dabei bei 25 wt.%, während eine Additivkonzentration von 0.5 vol.% genutzt wird. Anhand der Unterätzung und der damit verbundenen Größe der blumenförmigen Ätzstruktur erkennt man, dass die Konformität des Ätzprozesses durch eine Additivzugabe erheblich gesteigert werden kann. Die charakteristische Unterätzung ([Abbildung 4.4b](#)) ist dabei ca. 40mal geringer als in einer puren Lösung. Es ist zu beachten, dass die Äztiefen beider Strukturen nur um etwa $4\mu\text{m}$ voneinander abweichen.

Das in [Abbildung 4.4](#) gezeigte blumenförmige Muster der unterätzten Speichen ist dabei, in Abhängigkeit von der Ätzlösung und Substratorientierung, charakteristisch. Ein umfangreicher Satz experimenteller Daten ist in [20] und [96] zusammengestellt. Neben der bereits gezeigten Wagenradstruktur zur Bestimmung der Ätzprozessgüte sind noch eine Vielzahl weiterer Teststrukturen denkbar, mit denen auch Aussagen über die

- Stufen-Morphologie unterätzter Bereiche, deren Kanten zur Hauptorientierung leicht verkippt sind;
- Justagegenauigkeit der Strukturen in der Lithographie;
- Effektivität von Kompensationsstrukturen;
- Konformität des Ätzprozesses;

getroffen werden können.

Zur Bewertung des Ätzprozesses hinsichtlich der Qualität der Oberfläche wird in dieser Arbeit, neben einer typisch auf das Chiplayout angepassten Grabenmaske (s. [Abbildung 4.26](#)), auch eine Maske genutzt, die aufgrund der unterschiedlichen Vielzahl der integrierten Teststrukturen als "Multimaske" bezeichnet wird. [Abbildung 4.5](#) zeigt am Beispiel eines Waferviertels die zweidimensionale Darstellung des Maskenlayouts, in der auch die bereits erwähnte Wagenrad-Struktur integriert ist. Die Maskenöffnungen werden durch schwarze Bereiche dargestellt, während weiße Bereiche die Hartmaske repräsentieren.

Die Güte und Konformität des Ätzprozesses kann an Kreuzungen mit runden und polygonen Ecken, Netzstrukturen, Kreisstrukturen und Streifenstrukturen bewertet werden. Fehlorientierungen können mit Winkeljustagestrukturen visuell kenntlich gemacht werden, während Kompensationsstrukturen die charakteristische Unterätzung an konvexen Ecken eliminieren sollen.

Dabei sind die Strukturen sowohl in $\langle 110 \rangle$ -Richtung orientiert, d.h. $0^\circ/90^\circ$ zum Hauptflat, als auch um einen Winkel von 45° ($\langle 010 \rangle$ -Richtung) zum Flat verdreht. Somit können sowohl Strukturen generiert werden, die von stabilen $\{111\}$ -nahen Seitenflächen begrenzt werden, als auch Strukturen, in Abhängigkeit von den Prozessbedingungen, mit Flanken vom Typ $\{110\}$ bzw. $\{100\}$. Eine genauere Beschreibung der Geometrien und Dimensionen der Teststrukturen sind in Tab. D. 1 im Anhang zu finden.

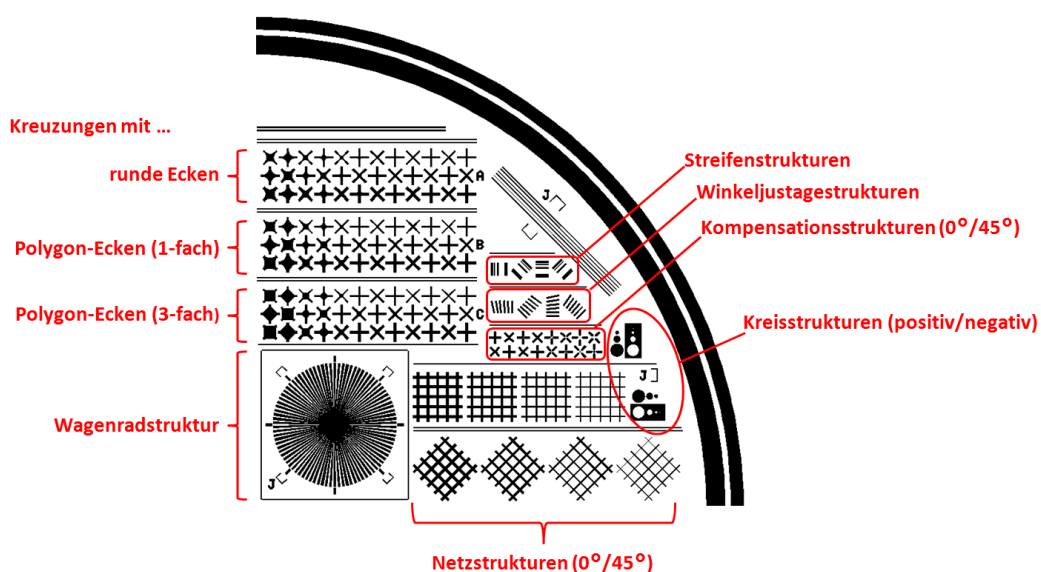


Abbildung 4.5: Maskenlayout ("Multimaske") mit unterschiedlichen Teststrukturen. Schwarze Bereiche repräsentieren die Maskenöffnung (Si), weiße Bereiche die Hartmaske

4.3.6 Ätzlösung

Das nasschemische Ätzen beruht auf der Auflösung eines Feststoffs durch bestimmte Reagenzien mit anschließender Überführung in eine flüssige und/oder gasförmige Phase. Neben der Temperatur und Konzentration der Ätzlösung ist vor allem die Art und Komposition der Lösung entscheidend für die Anisotropie des Prozesses.

Eine Ätzlösung besteht typischerweise aus verschiedenen Chemikalien, die unterschiedliche Funktionen im Lösungssystem haben können. Typische Bestandteile einer anisotropen Silizium-Ätzlösung sind:

- die alkalische Chemikalie, z.B. KOH oder TMAH;
- das Lösungsmittel (z.B. DI-Wasser), welches zur Einstellung der Konzentration und Viskosität dient;
- sowie bei Bedarf ein Additiv (Netzmittel) oder Komplexbildner zur Einstellung und Stabilisierung der Benetzung und Ätzrate.

Entscheidend für die Auswahl einer Chemikalie sind Kriterien wie:

- (An-) Isotropie;
- Selektivität gegenüber Maskierungsschichten und anderen Materialien;
- Oberflächenqualität der Strukturen;
- Ätzraten;
- Anwendbarkeit von Ätzstopptechniken;
- CMOS-Kompatibilität;
- Handhabbarkeit;
- Toxizität;
- umweltgerechte Entsorgung der verbrauchten Ätzlösung.

Wie bereits erläutert, benötigt die Einstellung bzw. die Komposition der Ätzlösung viel Erfahrung in Hinblick auf die Anisotropie und Qualität des Ätzprozesses, d.h. welche Ebenen und welche Oberflächenqualität sich reproduzierbar realisieren lassen.

Die zur Anwendungen kommenden anisotrop wirkenden, wässrigen Lösungen für das Siliziumätzen besitzen i.d.R. eine alkalische (basische) Natur, mit pH-Werten größer als 12. Des Weiteren kann eine Unterteilung in anorganische und organische Lösungen erfolgen. Die Tatsache, dass nasschemische Ätzprozesse vor allem im Bereich der MEMS-Herstellung bereits gut etabliert sind, vereinfacht die Auswahl geeigneter Ätzlösungen.

Während KOH [16], [17], [18], [19], [20], neben NaOH [114], [115], CsOH [116], [117], RbOH [118] eine der am meisten genutzten (und untersuchten) Vertreter der anorganischen Mediumsfraction ist, basieren organische Ätzlösungen meist auf Basis von Ammonium-Ionen. Typische Vertreter sind NH_4OH [119], EDP [20], [29], [30] oder TMAH [21], [22], [23], [24], [25], [26], [27], [28]. Aber auch hoch-giftige und explosive Stoffe wie Hydrazin [120], [121], [122] wurden in der Vergangenheit für anisotrope nasschemische Ätzprozesse genutzt.

Bei der Herstellung integrierter Schaltungen können Alkalimetallionen (z.B. K^+ , Na^+) zu Kontaminationen des Gateoxids (zusätzliche Ladungen) und damit zu einer Verschiebung charakteristischer elektrischer Parameter, wie z.B. der Schwelleneinsatzspannung, führen. Aufgrund dieser negativen Wirkung sind diese Lösungen aus der Fertigung integrierter Schaltungen verschwunden.

Bei der Herstellung von mikromechanischen Systemen und in der Forschung kommen sie jedoch noch aus Gründen der Arbeitssicherheit, Wirtschaftlichkeit und Entsorgung zur Anwendung.

Andere Hydroxide wie CsOH und RbOH finden aufgrund der Kosten in der Praxis nur wenig Anwendung. In der Forschung [116], [117], [118] wurden jedoch bereits einige Untersuchungen mit diesen Lösungen durchgeführt.

Alternativ zu Hydroxiden der 1. Hauptgruppe können auch organische Lösungen für das orientierungsabhängige Ätzen von Silizium verwendet werden.

Dabei zeigt z.B. TMAH in einem Konzentrationsbereich von 5 - 25 wt.% i.d.R. kein Maximum in der Ätzrate von {110} bzw. {100} (s. [Abbildung 4.7](#)). Eine mögliche Ursache hierfür ist eventuell die Kationengröße.

Wesentlicher Vorteil organischer Lösungen ist das Fehlen von Alkalimetallionen, was eine Kompatibilität zu dem heute industriellen CMOS-Prozess gewährleistet.

Im Nachfolgenden wird kurz auf einige Ätzlösungen näher eingegangen. Auf eine ausführliche Diskussion der Untersuchungsergebnisse verschiedener Ätzlösungen wird jedoch an dieser Stelle verzichtet. Weitere Information findet man in den erwähnten Literaturreferenzen.

Nach [15] ist zu berücksichtigen, dass die gleiche Chemikalie verschiedener Hersteller durchaus unterschiedliche Ätzergebnisse bei identischer Prozessführung liefern kann. Der Ursprung lässt sich meist auf kleinste Verunreinigungen, z.B. mit Metallionen, in der Lösung zurückführen. Diese Tatsache erschwert den Vergleich experimenteller Daten aus verschiedenen Quellen erheblich und muss bei der Bewertung und Diskussion der Ergebnisse berücksichtigt werden. Eine sehr umfangreiche Zusammenstellung experimenteller Daten findet sich in [96].

4.3.6.1 EDP

EDP (*engl.* ethyldiamine pyrocatechol) ist eine Kombination aus chemischen Verbindungen wie Ethyldiamin, Brenzkatechin und Wasser. In der Literatur findet man jedoch auch oftmals die Bezeichnung EPW (*engl.* ethyldiamine pyrocatechol water). In vielen Fällen wird Pyrazin als Zusatzstoff in Verbindung mit EDP/EDW-Lösungen genannt. Das Ätzratenverhältnis {111}:{100} liegt typischerweise in einem Bereich von 1:35.

Die Lösung wurde besonders in den 70er, 80er und frühen 90er Jahren [20], [29], [30] eingesetzt, ist aber heutzutage aufgrund ihrer Toxizität, geringer Alterungsbeständigkeit und starken korrosiven Eigenschaften, aus der Fertigung integrierter Schaltungen verschwunden. Ein wesentlicher Vorteil bei der Nutzung von EDP ist die mögliche Verwendung von metallischen Hartmaskenmaterialien wie Au, Cr, Ag, Cu und Ta [41].

4.3.6.2 KOH

Kaliumhydroxid (KOH) ist auch heute noch eine der meistuntersuchten und genutzten Ätzlösungen in der Fertigung mikromechanischer Systeme. Während unter standardisierten Prozessbedingungen die Selektivität zu Si_3N_4 mit einem Wert von >1000 relativ gut ist, weist SiO_2 nur eine relativ geringe Resistenz gegenüber KOH (~ 100 -750) auf. Auch metallischen Hartmasken aus Cr oder Au sollen lt. Literatur ausreichend resistent sein. [41]

Vorteile von KOH ist die relativ sichere und einfache Nutzung aufgrund der geringen Toxizität und Kosten. Mit Ätzratenverhältnisse von 160:80:1 für {110}:{100}:{111} einer 35 wt.%igen KOH-Lösung bei 70°C [41] lassen sich sehr präzise Ätzprofile generieren. Wesentlicher Nachteil von KOH ist die erwähnte Präsenz von Alkalimetallionen (K^+), die den Einsatz in der Fertigung integrierter MOS und CMOS Schaltungen limitieren [38].

4.3.6.3 TMAH

Aufgrund seiner Kompatibilität mit den heutigen MOS und CMOS Prozessen ist Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) heute eines der meist genutzten alkalischen Ätzlösungen in der Fertigung integrierter Schaltungen. Seine besonders hohe Selektivität gegenüber konventioneller Maskenmaterialien wie SiO_2 oder Si_3N_4 ist nur ein Vorteil für TMAH als Ätzlösung für Silizium. Im Gegensatz zu den früher verwendeten und ebenfalls stark anisotrop ätzenden Medien wie EDP und Hydrazin zeigt TMAH sowohl in der Handhabung als auch bei der umweltgerechten Entsorgung einige Vorteile.

Typische Ätzratenverhältnisse {110}:{100}:{111} einer 20 wt.%igen TMAH-Lösung bei 80°C liegen bei 70:35:1. Ein direkter Vergleich mit KOH nach *Tabata et al.* [22] zeigt, dass das Anisotropieverhältnis, d.h. das Ätzratenverhältnis von {111}- zu {100}-Ebenen, von TMAH größer ist als für KOH (s. [Tabelle 4.2](#)).

Bei gegebener Oberflächenorientierung und Komposition der Ätzlösung ist die Größe der Ätzrate abhängig von den typischen Prozessparametern wie Konzentration und Temperatur. [15] Die Ätzraten für die Hauptorientierungen wie {100}, {110} und {111} sind in [41] entsprechend referenziert und damit frei verfügbar.

Tabelle 4.2: Vergleich charakteristischer Merkmale verschiedener Ätzlösungen [20], [22]

	KOH (20 wt.%, 90°C)	TMAH (22 wt.%, 90°C)
Ätzrate {100} [$\mu\text{m}/\text{min}$]	2.5	1.0
Ätzrate {110} [$\mu\text{m}/\text{min}$]	3.8	1.4
Ätzrate {111} [$\mu\text{m}/\text{min}$]	0.0625	0.033
Oberflächenrauigkeit [nm]	<100	<100
Ätzrateverhältnis {111}/{100}	0.025	0.033
Ätzrate SiO_2 [nm/min]	9.6	0.23
Ätzrate Si_3N_4 [nm/min]	<0.01	<0.01
elektrochemischer pn-Ätzstopp	möglich	möglich
p^+ Ätzstopp	möglich	möglich
CMOS Kompatibilität	nicht gegeben	gegeben

Andere Orientierungen sind seltener und manchmal nur kommerziell (z.B. [123]) erhältlich. Der TMAH-Ätzprozess ist für geringere Konzentrationen lt. [41] stärker diffusionsabhängig, so dass Anregungen (Rühren, Ultraschall) einen stärkeren Effekt auf das Ätzresultat zeigen als für KOH-Lösungen.

Hohe Konzentrationen (>22 wt.%) zeigen jedoch sehr gute, nahezu diffusionsunabhängige Eigenschaften hinsichtlich der Oberflächenqualität und Reproduzierbarkeit der hergestellten Strukturen.

Tab. D. 3 - Tab. D. 8 zeigt eine unvollständige Zusammenstellung der in der Literatur zu findenden Untersuchungen für unterschiedliche alkalischen Ätzlösungen, Konzentrationen, Temperaturen und Oberflächenorientierungen.

4.3.6.4 Ätzlösung für die mesaförmige Vertikalrandstrukturierung

Für die Realisierung von mesaförmigen Randabschlussstrukturen für heutige Leistungshalbleiterbauelemente müssen die zur Anwendungen kommenden Ätzlösungen und auch die eventuell zum Einsatz kommenden Additive CMOS-kompatibel sein, um eine Drift elektrischer Parameter durch Kontamination zu vermeiden. Aufgrund dieser Tatsache scheiden alkalische Lösungen der 1. Hauptgruppe vorerst für die Prozessierung aus.

Es ist jedoch zu beachten, dass auch Hydroxide auf Basis von Alkalimetallionen tendenziell für die Geometrieregenerierung nach [Abbildung 1.3](#) geeignet sind, sofern die vorangegangene Prozessfolge dies zulässt. Konkret bedeutet dies, dass eine eventuelle Kontamination noch eliminiert werden kann, sofern die aktiven Bereiche erst nach der eigentlichen Randabschlussgenerierung erzeugt werden.

Bei dem hier vorliegenden Konzept nach [Abbildung 4.1](#) sind die aktiven Bereiche auf der Substratvorderseite bereits fertig gestellt, so dass eine Kontamination vermieden werden muss. Aufgrund einiger Vorteile, wie z.B. der fehlenden Kontaminationsgefahr, Verfügbarkeit in hoher Reinheit und Handhabung, wird die nachfolgende Prozesscharakterisierung und -optimierung zur Herstellung mesaförmiger Strukturen ausschließlich mit Hilfe von TMAH als alkalische Grundlösung durchgeführt.

Für die Ätzversuche werden sowohl rein wässrige TMAH-Lösungen als auch mit Additiv modifizierte Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen bei unterschiedlichen Temperaturen genutzt. Alternativ erfolgt für die Generierung vertikaler Trenchstrukturen in [Kapitel 5](#) auch eine qualitative und quantitative Charakterisierung von weiteren organischen und anorganischen Hydroxiden.

Die Güte des Ätzprozesses wird mit Hilfe von mikroskopischen Methoden (Auflichtmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie) qualitativ und quantitativ bewertet.

Die für die experimentelle Untersuchung verwendete wässrige TMAH-Lösung der Fa. JSR Micro N.V, Belgien liegt in einem Zustand von 25 wt.% vor. Die Spezifikation der verwendeten Lösung ist in [Tab. C. 1](#) aufgeführt.

Aufgrund der Feststofflöslichkeit in Wasser handelt es sich hierbei um die maximal realisierbare Konzentration, so dass die Lösung als gesättigt betrachtet werden kann. Durch Zugabe von deionisiertes Wasser (DI-Wasser) lässt sich die Lösung auf jede Konzentration <25% verdünnen. Die Zusammensetzung und Konzentration der TMAH-Lösung ist ein wichtiger Einflussfaktor beim anisotropen Ätzen von Silizium.

Bereits geringste Verunreinigungen können einen negativen Einfluss auf die Ätzzgüte (s. [Abschnitt 4.7.3](#)) ausüben, so dass die Garantiegrenzen des Herstellers zu beachten sind.

[Tabelle 4.4](#) gibt einen Überblick über die in dieser Arbeit zum Einsatz kommenden Additive. Aufgrund von Kalium-Ionen (K^+) sollte außer dem Additiv Kaliumiodid-Jod (KI/I_2) keine der Substanzen einen kontaminierenden Einfluss auf das elektrische Gesamtsystem ausüben. Weitere Ausführungen über die entsprechenden oberflächenaktiven Eigenschaften der Additive erfolgen in [Kapitel 4.9.8](#).

4.3.7 Konzentration

Nach [Gleichung 3.10](#) bestimmt die Anbindung der Hydroxyl-Gruppe an die Siliziumoberflächenatome die Reaktionskinetik des anisotropen nasschemischen Ätzprozesses, wobei in Abhängigkeit von der Kristallorientierung die Adsorption an unterschiedlichen Kristallebenen lt. [18], [51], [59], [53] unterschiedlich stark sein kann. Hieraus resultieren unterschiedliche Ätzraten für unterschiedliche Kristallebenen. Der Ätzprozess kann dabei in reaktionslimitierte und diffusionslimitierte Schritte unterteilt werden. Während die Reduktion des Siliziums durch die Hydroxyl-Gruppe nur bis zu einem bestimmten Grenzwert möglich ist und damit das Reaktionsverhalten limitiert, beeinflusst die Rückdiffusion der Reaktionsprodukte den Materialabtrag. Diffusionsvorgänge werden vor allem bei Kavitäten mit hohem Aspektverhältnis (Tiefe/Breite) dominant.

Aufgrund der starken Abhängigkeit der Ätzrate von der Konzentration der Ätzlösung ist für die Realisierung reproduzierbarer, konstanter Ätzraten die Konzentration der Lösung über die Gesamtdauer des Prozesses möglichst konstant zu halten. Da nach [Gleichung 3.17](#) im Wesentlichen Wasser bei der Ätzreaktion verbraucht wird, lässt sich dies i.A. mit geschlossenen Ätzapparaturen oder mit zusätzlich extern angebrachten Umlaufkühlern realisieren.

Im Gegensatz zur Dotierung, zeigt sich bei vielen alkalischen Lösungen i.d.R. ein Maximum der Ätzrate bei einer bestimmten Lösungskonzentration. Hier muss jedoch zwischen der Art Lösung, d.h. organisch oder anorganisch, und der Kristallorientierung unterschieden werden. Anorganische Ätzlösungen wie z.B. KOH zeigen dieses Maximum in Abhängigkeit von der Konzentration sowohl für die Ätzraten von {100}-Si als auch {110}-Silizium (s. [Abbildung 4.6](#)) [20].

Für hohe Konzentrationen ≥ 25 wt.% gilt i.A. die Beziehung $R_{110} > R_{100}$. Mit sinkender Konzentration bzw. Modifikation der Lösung mit additiven, oberflächenaktiven Zusätzen, verändert sich auch das Ätzratenverhältnis zu $R_{110} < R_{100}$. [18] Die Ursache für die Ätzratenveränderung in Anwesenheit von Additiven ist mit Hilfe der unterschiedlich starken Adsorption und Passivierung der Additivmoleküle an unterschiedlich terminierten Oberflächen erklärbar (s. [Abschnitt 3.3.2.1](#)). [18], [59], [53]

Während die Veränderung der Ätzrate einer kristallographischen Orientierung für sich allein mit Hilfe des chemischen/elektrochemischen Reaktionsmechanismus beschrieben werden kann (s. [Abschnitt 3.3.3](#)), ist eine Erklärung der konzentrationsabhängigen Veränderung des Ätzratenverhältnisses von $R_{110} : R_{100}$ schwierig. Ein Kationeneinfluss kann auch bei anorganischen Lösungen nicht ausgeschlossen werden. Allerdings weisen Untersuchungen von *Zubel et al.* [18] und *Birmann et al.* [124] mit additivmodifizierten KOH-Lösungen darauf hin, dass die Oberflächenspannung eine entscheidende Rolle spielen muss, sofern angenommen wird, dass ein Additiv nicht in die ursprüngliche Ätzreaktion involviert ist. Eine genauere Untersuchung erfolgt ab [Abschnitt 4.4](#).

Die allgemeine Abhängigkeit der Ätzrate von der Konzentration ist eine sehr gut untersuchte Thematik. Nach *Seidel et al.* [20] und *Palik et al.* [125], [126] ist das Redoxpaar $\text{H}_2\text{O}/(\text{OH})^-$ dominant für den Ätzprozess von Silizium in wässrigen alkalischen Lösungen. Aus der NERNST'schen Gleichung folgt, dass das Redoxpotential abhängig vom pH -Wert der Ätzlösung ist [55].

$$E_{\text{Redox}} = E_{0,\text{Redox}} - 0.059 \cdot \text{pH} \quad (4.1)$$

Die Abhängigkeit der Ätzrate R lässt sich somit über die Abhängigkeit der H_2O und $(\text{OH})^-$ Konzentration beschreiben. [41], [20]

$$R = R_0 \cdot e^{-E_a/k_B T} = k_0 \cdot c((\text{OH})^-)^{1/4} \cdot c(\text{H}_2\text{O})^4 \cdot e^{-E_a/k_B T} \quad (4.2)$$

mit k_0 : Vorfaktor, E_a : Aktivierungsenergie, k_B : Boltzmann-Konstante, T : Temperatur.

Dabei berücksichtigt die Aktivierungsenergie E_a die Einflüsse der unterschiedlichen Kristallorientierungen auf die Ätzrate R_{hkl} (mit hkl : Kennung der spezifischen Kristallebene). Mit den gegebenen Werten von k_0 und E_a lässt sich die Ätzrate für jede Konzentration und Temperatur berechnen.

Nach *Glembocki et al.* [127] kann der Vorfaktor R_0 beschrieben werden durch

$$R_0 = k_0 \cdot c((\text{OH})^-)^a \cdot [c(\text{H}_2\text{O}) - m \cdot c((\text{OH})^-)]^b. \quad (4.3)$$

Die Faktoren a und b werden als nicht ganze Zahlen angenommen. Der Grund hierfür liegt in der Natur der einzelnen kristallographischen Oberflächen in Abhängigkeit von ihrer Wasserstoff-Terminierung (Mono-, Di- und Trihydrid), da nicht alle 4 Wassermoleküle durch den Ablöseprozess verloren sind. Ein Verlust der Wassermoleküle erfolgt nur bei der Bildung einer Hydrationshülle (Solvation) um die entsprechenden $(\text{OH})^-$ Ionen und Kationen (s. [Abbildung 4.65](#)) [41].

Mit steigender Hydroxyl-Ionen-Konzentration steigt in anorganischen Lösungen bei geringen Konzentrationen auch die Ätzrate. Ein weiterer Konzentrationsanstieg bei hohen Konzentrationen sorgt für eine stetige Minimierung des H_2O -Anteils in der Lösung, wodurch die Ätzrate letztendlich sinkt. Das Ätzratenmaximum liegt für KOH in einem Konzentrationsbereich um 25 wt.%. Dieser Trend der Ätzrate in Abhängigkeit von der Konzentration kann nach [20] beschrieben werden durch

$$R = k_0 \left[(a_0 + a_1 f + a_2 f^2) \rho_{\text{H}_2\text{O}} \right] \left[\frac{f}{w} \right]^{1/4} \left[\frac{1-f}{w_{\text{H}_2\text{O}}} \right] e^{-E_a/k_B T} \quad (4.4)$$

mit $f = c_{gp}/100$ und der Konzentration c_{gp} in wt.%; w : molare Masse des Hydroxids in g/mol; $w_{\text{H}_2\text{O}} = 18.02$ g/mol und $\rho_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1000$ g/l. [41]

Mit den in [Tabelle 4.3](#) gegebenen Koeffizienten lässt sich [Gleichung 4.4](#) weiter auflösen und der Ätzratenverlauf für {100}- und {110}-Si in Abhängigkeit von der KOH-Konzentration und der Ätztemperatur grafisch darstellen ([Abbildung 4.6](#)).

Tabelle 4.3: Spezifische Ätzkoeffizienten zur mathematischen Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit der Ätzraten für KOH und TMAH (nach [41], [62])

	w [g/mol]	a_0	a_1	a_2	$E_{a\{hkl\}}$ [eV]	$k_{0\{hkl\}}$ [$\mu\text{m}/\text{h}(\text{mol}/\text{l})^{-4.25}$]
KOH	56.11	0.9927	0.8666	0.3051	{100}: 0.595 {110}: 0.600	{100}: 2480 {110}: 4500
TMAH	91.18	1.12	-0.4	0	{100}: 0.640 {110}: 0.620	- -

Sowohl die einzelnen Reaktionspfade ([Abschnitt 3.3.3](#)) und die mathematischen Modellvorstellungen heben besonders die zentrale Rolle der $(\text{OH})^-$ Ionen und H_2O Moleküle in den Vordergrund und erklären die Abhängigkeit der Ätzrate von der Konzentration durch die jeweilige Anzahl dieser Spezies in der Lösung. Diese Zusammenhänge stimmen jedoch nicht immer mit den experimentell ermittelten Daten überein [41].

Alternativ wird das Maximum der Ätzrate an bestimmten kristallographischen Oberflächen mit Hilfe der Dichte der $(\text{OH})^-$ -Terminierung dieser Orientierung erklärt [58]. Mit steigender Konzentration steigt auch die $(\text{OH})^-$ -Belegung und damit die Ätzrate. Durch weitere $(\text{OH})^-$ Ionen kommt es zu einer Clusterbildung bereits $(\text{OH})^-$ -terminierter Flächen. Dies führt zu einer sterischen Hinderung reaktiver Spezies an der Oberfläche und damit zu einer Reduzierung der Ätzrate bei steigender Konzentration ab dem Maximum ([Abbildung 4.6](#)).

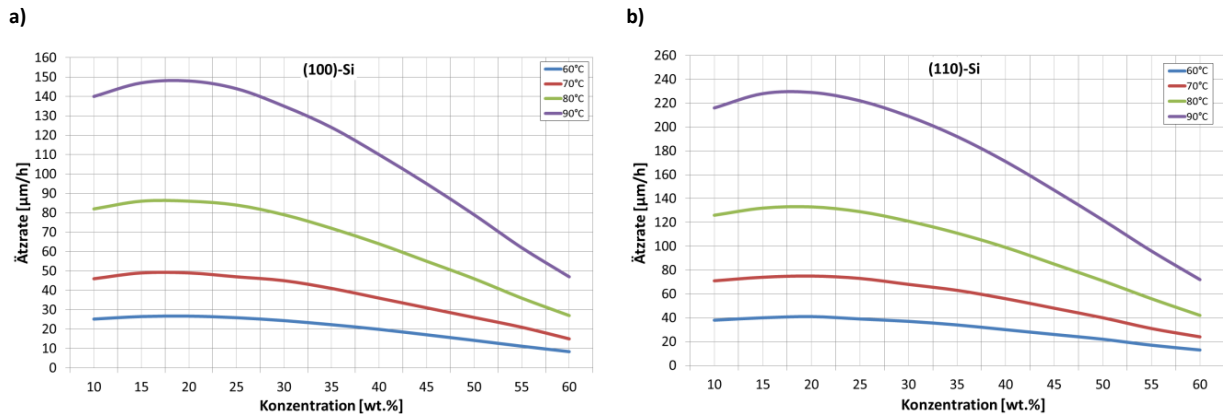


Abbildung 4.6: Silizium Ätzrate in $\mu\text{m/h}$ für unterschiedliche KOH Konzentrationen und Ätztemperaturen berechnet nach Gleichung 4.4 für a) (100)-Si mit $E_0 = 0.595\text{eV}$, $k_0 = 2480\mu\text{m/h}\cdot(\text{mol/l})^{-4.25}$; b) (110)-Si mit $E_0 = 0.60\text{eV}$, $k_0 = 4500\mu\text{m/h}\cdot(\text{mol/l})^{-4.25}$ (nach [20])

Für Ätzlösungen mit kleinen Kationen scheint diese Modellvorstellung zutreffend zu sein, während für Lösungen mit größeren Ionen (Cs^+ , Rb^+ , $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$) und/oder großen Additivmolekülen weitere Blockiereffekte an spezifischen Kristallorientierung berücksichtigt werden müssen. [128] Grund hierfür sind polare Kräfte (Coulomb-Kräfte) zwischen den Kationen/Additivmolekülen und den bereits $(\text{OH})^-$ -terminierten Oberflächen an den Atomen der ursprünglich Monohydrid-terminierten Stufen [129].

In der Literatur sind recht unterschiedliche Datensätze zu den Ätzraten und Aktivierungsenergien von Silizium mit TMAH zu finden ([22], [62], [130], [131], [132], [133], [134], [135]). Während für (100)-Si die Ätzraten unterschiedlicher Autoren noch durchaus miteinander vergleichbar sind, zeigt die Auflösungsrate von (110)-Si teilweise ein inverses Verhalten ([22] vs. [135]) oder Unterschiede mit einem Faktor von bis zu 2 ([133] vs. [135]). Die Unvollständigkeit vieler Datensätze erschwert zusätzlich einen adäquaten Vergleich. Die in [Abbildung 4.7](#) gezeigten Daten nach [131] und [133] sind mit eigenen Daten ([Abschnitt 4.6](#), [Abschnitt 5.2.5.1](#)) korreliert und zeigen eine recht gute Übereinstimmung der Ätzraten und auch ihrer Verhältnisse ($R_{100} : R_{110}$) zueinander im hier gewählten Temperatur- und Konzentrationsbereich.

Im Gegensatz zu alkalischen Hydroxiden wie z.B. KOH, zeigt die Ätzrate R_{100} in einer organischen TMAH-Lösung nur für Konzentrationen $\leq 5 \text{ wt.}\%$ ein Maximum [21].

Mit steigenden Konzentration sinkt die Ätzrate R_{100} mit einem Minimum bei 25 $\text{wt.}\%$. Ein lokales Zwischenmaximum mit steigender Konzentration existiert nicht. Die Ätzrate R_{110} verhält sich gegenläufig mit einem Maximum bei etwa 25 $\text{wt.}\%$. [Abbildung 4.8](#) zeigt einen Vergleich zweier Ätzungen mit unterschiedlichen TMAH-Konzentrationen.

Für ein Konzentrationsbereich zwischen 5 $\text{wt.}\%$ und 20 $\text{wt.}\%$ TMAH gilt bei konstanter Temperatur i.d.R. die Beziehung $R_{110} \leq R_{100}$ [128]. Dies ist in [Abbildung 4.8](#) im Konzentrationsbereich um 20 $\text{wt.}\%$ TMAH gut an der Flanke in $\langle 010 \rangle$ -Richtung ersichtlich.

In der REM-Aufnahme erkennt man, dass die Flanke sowohl aus einer senkrechten (100)-Ebene als auch aus einer Ebene vom Typ (110) zusammengesetzt ist. Dieses Phänomen wird in [Abschnitt 5.2.5.1](#) näher untersucht.

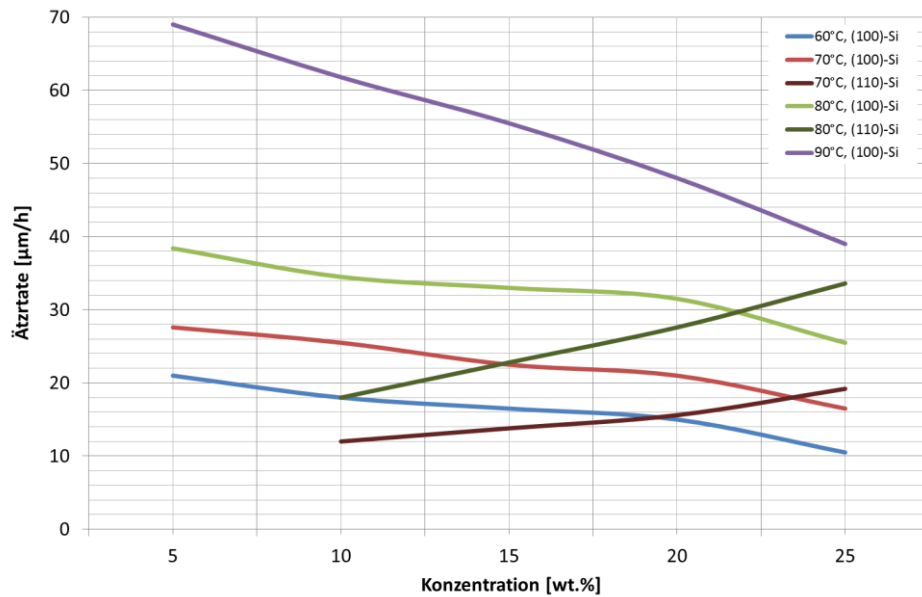


Abbildung 4.7: Silizium Ätzrate in $\mu\text{m/h}$ für unterschiedliche TMAH Konzentrationen und Ätztemperaturen (nach [131] und [133])

Aus der Literatur (z.B. [132]) ist bekannt, dass es bereits bei TMAH-Konzentrationen von ≤ 20 wt.% zur Ausbildung von pyramidenförmigen Strukturen kommt, die die Oberflächengüte des Grabenbodens reduzieren. Für Konzentrationen > 23 wt.% sind i.d.R. nahezu defektfreie Bodenflächen realisierbar. Somit kann allein mit Hilfe einer Konzentrationserhöhung der Grundlösung das unerwünschte Pyramidenwachstum größtenteils eliminiert werden. Die Rauigkeit spezifischer Kristallebenen (z.B. $\{110\}$) bleibt jedoch meist erhalten.

Ist die Maskenöffnung entlang der $\langle 110 \rangle$ -Richtung exakt orientiert, kann man des Weiteren von sehr glatten $\{111\}$ -Ebenen ausgehen (Abbildung 4.8), die die Grabenstrukturen begrenzen. Die Generierung dieser qualitativ hochwertigen Oberflächen zeigt aufgrund der i.A. geringen $\{111\}$ -Ätzraten eine relative Unabhängigkeit von den Prozessbedingungen wie Konzentration oder Temperatur der Ätzlösung.

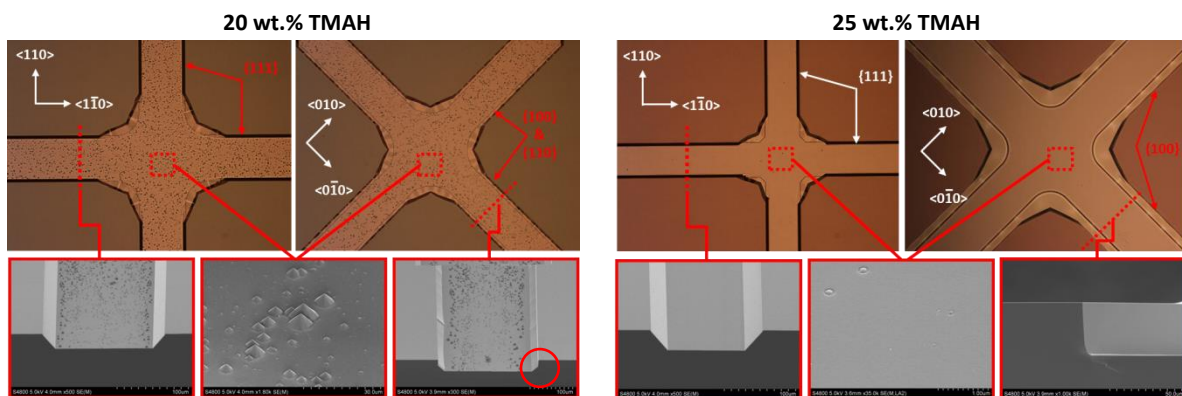


Abbildung 4.8: Vergleich der Ätzresultate auf GM0 bei Verwendung wässriger TMAH-Lösungen unterschiedlicher Konzentration mit (links) 20 wt.% TMAH bei 70°C, 200U/min, 150min, $(28 \pm 1) \mu\text{m}$; (rechts) 25 wt.% TMAH bei 70°C, 200U/min, 180min, $(36 \pm 1) \mu\text{m}$

Gestufte $\{111\}$ -Flanken der V-Gräben resultieren meist aus einer Fehlorientierung der Maskenkante, die jedoch mit Hilfe von Justagestrukturen (s. Abschnitt 4.3.3.1) kompensiert werden kann. Die Tatsache, dass während der gesamten experimentellen Untersuchungen mit Maskenöffnungen entlang der $\langle 110 \rangle$ -Richtung nur sehr selten gestuften Bereiche visuell ersichtlich waren, spricht für eine sehr genaue Flatorientierung des Substratmaterials sowie für eine ausgereifte Maskenorientierung während der Lithographie.

Somit wird im Nachfolgenden ein stärkerer Fokus auf die Oberflächengüte von Strukturen in $\langle 010 \rangle$ -Richtung gelegt, deren Seitenflächen nicht von stabilen $\{111\}$ -nahen Ebenen begrenzt werden. Bei diesen Strukturen zeigt die Evolution der Rauigkeit eine starke Abhängigkeit von den Prozessparametern.

Selbst hohe TMAH-Konzentrationen führen zu einem inhomogenen Ätzratenverhältnis zwischen Orientierungen des Typs (100) und (110). Folge hieraus sind eine starke Facetten- und Riefenbildung an den Flanken der Gräben in $\langle 010 \rangle$ -Richtung (s. [Abbildung 4.8](#), links). Nach [21], [98], [128], [132], [136] ergibt sich für Konzentrationen >20 wt.% ein Ätzratenverhältnis $R_{110} : R_{100}$ von größer Eins. Für eine TMAH-Konzentration von 25 wt.% werden die Seitenflächen der Gräben in $\langle 010 \rangle$ -Richtung aus einer nahezu stabilen (100)-Ebene gebildet. Diese Tatsache wird in [Abschnitt 5.2.5.1](#) näher untersucht.

[Abbildung 4.9](#) zeigt entsprechende Beispiele für pure TMAH-Lösungen und auch eine Vorschau auf ein mit Additiven modifiziertes Ätzmedium. Für eine Beurteilung der Konformität des Ätzprozesses sind die gezeigten Kreuzungsstrukturen (Spalte 3) nur bedingt geeignet, da nur anhand der Unterätzung an der konvexen Ecke eine Aussage über die Strukturtreue möglich ist. Neben der bereits in [Abbildung 3.22](#) gezeigten Wagenrad-Struktur können besonders kreisrunde Insel- und Lochgeometrien die Anisotropie und Konformität des Ätzprozesses gut visualisieren.

Durch die Erhöhung der TMAH-Konzentration lässt sich die Oberflächenqualität der (001)-Ebenen erheblich steigern, jedoch ändert dies nichts an der Konformität der Ätzung. Durch die hohe Unterätzung kommt es bei Inselstrukturen zur Ausbildung von $\{331\}$ -Ebenen [72], die zu einer oktagonalen Mesostruktur führen (Spalte 1). Lochstrukturen, die im Grunde aus einer unendlichen Anzahl konkaver Ecken bestehen, bilden in der Tiefe eine inverse Pyramidenstruktur mit $\{111\}$ -stabilen Seitenflanken (Spalte 2).

Dieses Phänomen kann für eine Kompensation einer Fehljustierung in der Lithographie ausgenutzt werden (s. [Abschnitt 4.3.3.1](#)). Um die Unterätzung an konvexen Ecken auszugleichen, bietet sich die Möglichkeit, zusätzliche Opferstrukturen (s. [Abbildung 3.20](#)) zu integrieren ([Abbildung 4.9](#), Spalte 4), so dass nach Unterätzung dieser Struktur eine exakte 90° Eckgeometrie erhalten bleibt.

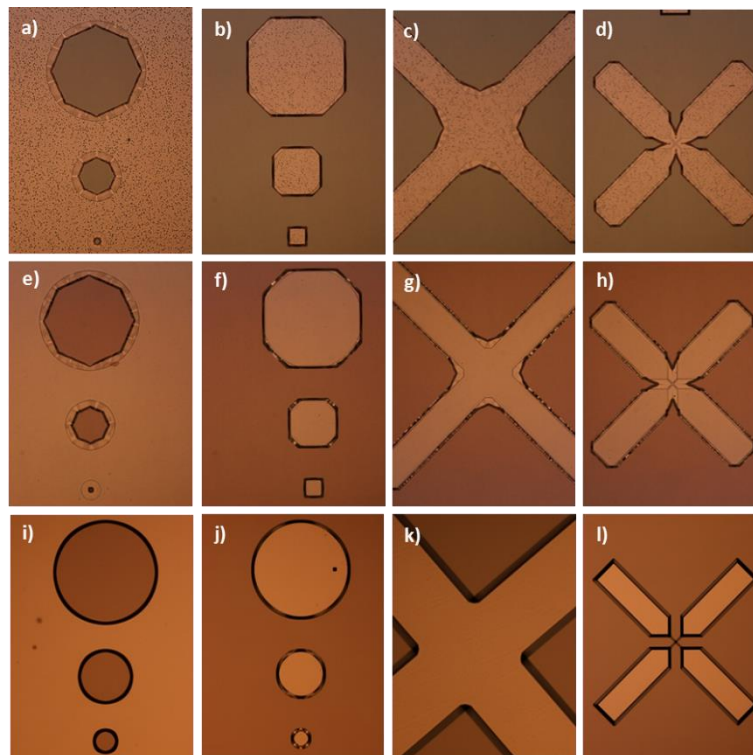


Abbildung 4.9: Resultat nach Ätzung auf GM0 bei 70°C, 200U/min in a-d) TMAH (20 wt.%), 150min, $(28 \pm 1) \mu\text{m}$, e-h) TMAH (25 wt.%), 180min, $(36 \pm 1) \mu\text{m}$, i-l) TMAH (25 wt.%) mit Additiv (Tensid 3), 240min, $(41 \pm 1) \mu\text{m}$

Die Nutzung geeigneter Additive macht die Integration dieser sog. Kompensationsstrukturen jedoch überflüssig, da diese die Ätzratenverhältnisse unterschiedlicher Kristallorientierungen in der Art verändern, dass eine Unterätzung konvexer und auch konkaver Geometrien stark reduziert wird. Runde Insel- oder Lochstrukturen verbleiben in Abhängigkeit von der Ätztiefe rund, während konvexe Ecken eine 90° Geometrie beibehalten (Abbildung 4.9 i-l).

Des Weiteren wird die Qualität der Ober- und Seitenflächen durch den Einsatz von Additiven erheblich gesteigert, da sowohl ein Pyramidenwachstum als auch eine Facettierung der Seitenwände stark unterdrückt wird. Für die Realisierung defektfreier MESAstrukturen, deren Geometrien durch Flanken des Typs {110} bestimmt werden, ist bei Verwendung von TMAH als Ätzlösung die Anwendung geeigneter Additive somit unverzichtbar. Um die Effektivität eines Additivs in Hinblick die erzielbare Oberflächenqualität bewerten zu können, wird bei den folgenden Ätzungen die TMAH-Konzentration zwischen 15 und 25 wt.% variiert.

4.3.8 Morphologie geätzter Siliziumoberflächen

Wie bereits im vorherigen Abschnitt gezeigt, kann die Morphologie einer anisotrop geätzten Oberfläche in Abhängigkeit von der Ätzlösung und den Prozessbedingungen recht unterschiedlich sein. Vor allem die oberflächigen Rauigkeiten an den Flanken und Ätzdefekte in Form von Pyramiden auf den {001}-orientierten Oberflächen können die Leistungsfähigkeit des Randabschlusses limitieren und sind somit zu vermeiden. Für die Entwicklung eines optimalen Ätzprozesses ist deshalb die Beschreibung der Form, Größe und Dichte der Oberflächendefekte in Abhängigkeit von den Prozessbedingungen von besonderer Bedeutung. Hierüber kann anschließend ein Prozessfenster definiert werden, in dem eine defektfreie Oberfläche gewährleistet ist.

Bevor mit einer entsprechenden Evaluierung von Additiven begonnen wird, die eine Defektbildung in Form von oberflächigen Rauigkeiten reduzieren bzw. vollständig eliminieren, werden im Nachfolgenden einige wenige Kristallorientierungen näher betrachtet, deren Morphologie auch für die hier gewünschte Vertikalrandrealisierung von besonderer Relevanz sind. Dabei werden die Ergebnisse verschiedener Autoren kurz referenziert und in Verbindung mit den gewünschten Anforderungen gebracht. Für die Gewährleistung einer möglichst hohen Defektfreiheit ist insbesondere der Ursprung der Oberflächenentwicklung zu berücksichtigen, um somit den Prozess nach den gewünschten Anforderungen gezielt zu modifizieren. Die Thematik der oberflächigen Defektbildung durch einen anisotropen Ätzprozess wurde in der Vergangenheit bereits stark diskutiert. Dabei wurde versucht, unterschiedliche Morphologien durch teilweise recht unterschiedliche Thesen zu erklären. In der Realität und Praxis kommt es jedoch immer wieder zu erheblichen Widersprüchen was das Phänomen der Ausbildung von Rauigkeiten angeht, so dass eine Kombination unterschiedlicher Effekte bei der Struktur- und Oberflächenausbildung nicht auszuschließen ist.

4.3.8.1 {111}-Si-Morphologie

Die geätzte {111}-Oberfläche ist aufgrund seiner Bindungskonfiguration und der damit verbundenen geringeren Ätzrate für gewöhnlich sehr glatt. Die Morphologiebildung ist dabei nahezu unabhängig von den Prozessbedingungen.

In [129], [137] bzw. [41] konnte gezeigt werden, dass es bei geringen Konzentrationen der Ätzlösung von ≤ 10 wt.% zur Ausbildung von Mikrodefekten in Form von dreieckförmigen Gruben kommen kann, wobei die Geometrie bei hohen Konzentrationen um etwa 60° rotiert ist. Im mittleren Konzentrationsbereich um 25 wt.% sind die Gruben hexagonal. Die Tiefe der Gruben, unabhängig von der Geometrie, ist von der thermischen Geschichte des Substrats wie auch von der Konzentration an Substratdefekten in Form von Sauerstoffpräzipitaten und/oder atomaren Verschiebungen abhängig, die als Nukleationszentren wirken. Die beobachteten Phänomene führten schnell zur Aufstellung des sog. Stufenätzmodells (s. Abschnitt 3.3.4.3) das heute als nahezu bewiesen beziehungsweise aufgrund seiner Allgemeingültigkeit akzeptiert ist. Eine genauere Beschreibung der {111}-Oberflächenmorphologie und deren Einflussgrößen erfolgt in [41].

In dieser Arbeit wird gezeigt, dass eine Unabhängigkeit der {111}-Morphologie von den Prozessbedingungen durchaus gegeben ist.

Während eine Qualitätssteigerung durch den Einsatz unterschiedlicher oberflächenaktiver Substanzen noch möglich ist, zeigte sich auch ohne weitere Lösungsmodifikationen die Güte der {111}-Flanken als hinreichend gut.

4.3.8.2 {110}-Si-Morphologie

Die charakteristische Oberflächennatur von {110}-Si ist bei geringen und mittleren Lösungskonzentrationen bestimmt durch eine V-Graben Struktur, welche wiederum mit oberflächigen zig-zag Strukturen überlagert ist [129]. Die V-förmige Struktur resultiert aus der Evolution zweier oftmals gestufter {111}-Ebenen, welche einen Winkel um 35.26° gegenüber der Oberfläche einnehmen.

Für die Realisierung von {110}-nahen Seitenflächen ist diese Art der Morphologie oftmals durch riefenartige Strukturen auf den Flanken visuell ersichtlich (s. [Abbildung 4.8](#), links). Mit steigender Konzentration sinkt die Oberflächenrauigkeit, wobei gleichzeitig die Ätzrate von {110}-Si steigt. Durch Zugabe von Additiven kann jedoch eine nahezu glatte bis spiegelnde {110}-Oberfläche gewährleistet werden (s. [Abschnitt 4.6](#)).

Ursache für die Morphologiebildung liegt in der Monohydrid-Terminierung (Stufenmonohydrid, SM) der {110}-Oberfläche durch lange Ketten von Atomen, die stufenförmig die longitudinale Achse der V-Strukturen definieren [41]. Die zig-zag Strukturen resultieren aus der Inhomogenität der Atomablösung an terminierten Stufen sowie aus der langsamen Diffusion von Reaktanten/Reaktionsprodukten [129].

Ein Nachweis wird jedoch aufgrund der heute noch nicht ausgereiften in-situ Analytik erschwert. *Gosálvez et al.* [53] konnten mit Hilfe der Spektroskopie den Adsorptionsprozess oberflächenaktiver Substanzen näher aufschlüsseln, wodurch wiederum einige Rückschlüsse auf die Wirkung dieser Substanzen im anisotropen Ätzprozess ermöglicht wurden. Additive mit oberflächenaktiven Eigenschaften blockieren dabei besonders den Ätzangriff an SM-terminierten Oberflächen und verlangsamen somit die entsprechenden Diffusionsprozesse [138], [54]. Dies führt letztendlich zu einer homogenen, aber auch geringeren Ätzrate und somit zu einer erheblichen Verbesserung der Oberflächengüte. Dies konnte auch bei den hier durchgeführten Untersuchungen festgestellt werden.

Auch mit der Annahme, dass die Additive nicht am eigentlichen Auflösungsprozess des Siliziums teilnehmen, kann ihr Einsatz in Abhängigkeit von ihrer Konzentration und Interaktion mit den sich bildenden Reaktionsprodukten auch einige Nachteile zeigen. Die Ausbildung blasenförmiger Strukturen durch eine lokale Passivierung {001}-orientierter Oberflächen ist dabei nur eins von vielen Phänomenen (s. [Abbildung 4.16](#)), die die Oberflächengüte limitieren.

Erhöht man die Konzentrationen der alkalischen Grundlösung, so kann es auch zur Ausbildung trapezförmiger Strukturen kommen, die sich jedoch von denen auf {100}-Si bei geringen Konzentrationen unterscheiden.

Im Allgemeinen unterliegt die Formation dieser Strukturen den gleichen Bedingungen wie auch die Ausbildung pyramidenförmiger Strukturen auf {100}-Si (s. [Abschnitt 4.3.8.4](#)). Ausnahme ist die Morphologiebildung bei hohen Konzentrationen, was vermutlich auf den Effekt der erhöhten chemischen Reaktivität der {110}-Oberfläche bei hohen Konzentrationen zurückzuführen ist.

4.3.8.3 {100}-Si-Morphologie

In der heutigen Fertigung integrierter Schaltungen und MEMS ist vor allem die Güte der {100}-Oberfläche von besonderer Bedeutung, da verstärkt Substrate mit {100}-Oberflächenorientierung eingesetzt werden. Die wohl bekanntesten Oberflächendefekte, die während einer Ätzung auf einer {100}-Ebene generiert werden, ist die Ausbildung pyramidenförmiger Strukturen (*engl.* hillocks), die sowohl quadratisch, oktagonale als auch trapezförmig sein können ([Abbildung 4.10](#)).

Während trapezförmige Strukturen ihren Ursprung in meist sehr eng benachbarten, quadratischen Pyramiden haben, können Pyramiden mit quadratischer und oktagonaler Grundfläche, lokal getrennt oder nebeneinander vorliegen.

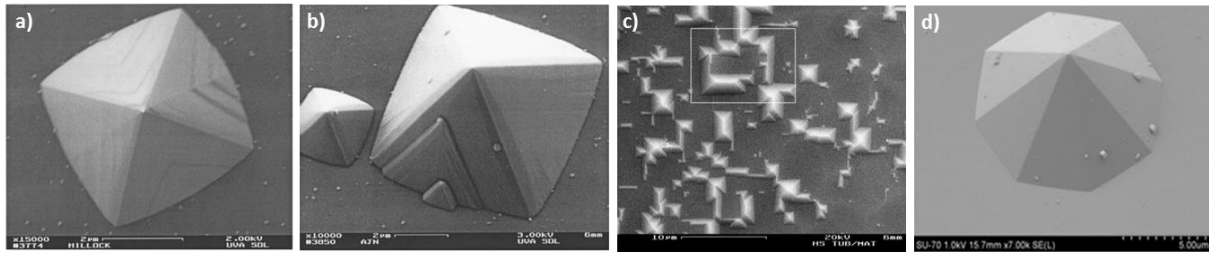


Abbildung 4.10: Pyramiden-Formen mit quadratischer (a,b) [65], trapezförmiger (c) [139] und oktogonaler (d) Grundfläche

Die jeweilige Flächendichte ist dabei im Wesentlichen abhängig von den Ätzbedingungen und dem Ort auf dem Substrat. Die Stabilität der Strukturen wird dabei auf die Ausbildung $\{111\}$ -nahen Kristallebenen zurückgeführt. Genauer betrachtet ist in manchen Fällen die Geometrie dieser Strukturen um einiges komplexer. Multiple Spitzen, raue Kanten, Stufen und andere Defekte sind möglich. Die Bildung von Mikropyramiden sowie die Möglichkeiten ihrer Auflösung bzw. vollständigen Vermeidung ist in der Literatur eine relativ breit behandelte Thematik.

Während in der Praxis pyramidenförmige Ätzdefekte i.d.R. unerwünscht sind und deshalb unterschiedliche Anstrengungen unternommen werden, diese zu unterbinden (s. [Abschnitt 4.3.8.6](#)), existieren auch verschiedene Versuche ihre Entstehung und relative Stabilität zu verstehen (z.B. [15], [26]). In [72] wird ein Mechanismus vorgeschlagen und experimentell untersucht, der zumindest für quadratische und oktagonale Ätzpyramiden die Entstehung konsistent erklärt.

4.3.8.4 Ursprung der Morphologie

Das Phänomen der recht unterschiedlichen Morphologien in Abhängigkeit von der Oberflächenorientierung wird heute noch stark debattiert. Die wahrscheinlichste Erklärung für die Ausbildung von Oberflächendefekten im μm -Bereich ist eine Art Mikromaskierung, die während des Ätzprozesses den Angriff reaktiver Spezies lokal blockiert. Vor allem pyramiden- und trapezartige Strukturen auf Ebenen des Typs $\{100\}$ und $\{110\}$ sowie zig-zag Strukturen auf Oberflächen der $\{110\}$ -Familie sind mit dem Effekt der Mikromaskierung prinzipiell erklärbar [15], [72], [129]. Für die Ursache der lokalen und temporären Maskierung existiert in der Literatur eine Vielzahl von Theorien, wie

- die Bildung unlöslicher Komponenten (Moleküle, Cluster) bzw. Deposition von relativ stabilen Reaktionsprodukten (Produktkomplexe oder SiO_2 -Precipitate) [65], [110], [133], [140], [141];
- polymerisierte oder semipermeable Silikatpartikel bzw. dünne Adsorptionsschichten von Additiven [53], [129];
- Bildung und Anhaftung von H_2 während der Ätzung [17], [55], [105], [110], [139];
- Sauerstoff Präzipitate im Si-Bulk-Material und induzierter Stress während der thermischen Behandlung des Siliziums [55], [63], [139], [142];
- Fremdstoffe in der Ätzlösung (z.B. Metall-Verunreinigungen, wie Cu, Pb,...) [52], [29], [141], [143], [144], [129].

Des Weiteren können Inhomogenitäten in der Ätzlösung durch lokale Unterschiede in Temperatur und/oder Konzentration in unmittelbarer Nähe der Grenzfläche Si/Lösung zu einer lokalen Veränderung der Ätzrate und damit zu einer Veränderung des Transports aktiver Spezies zur Oberfläche bzw. Abtransport von Reaktionsprodukten von der Oberfläche führen (s. [Abschnitt 4.7.2](#)). Die Reaktivität des Ablöseprozesses wird gehemmt.

Die in dieser Arbeit experimentell beobachteten recht unterschiedlichen Oberflächenmorphologien deuten eher auf eine Kombination verschiedener Maskiermechanismen während des Ätzprozesses hin. Bei Verwendung reiner Ätzlösungen hängen die Größe und die Dichte der pyramidenförmigen Strukturausbildungen auf $\{100\}$ -Si, neben der Temperatur und Anregung, im Wesentlichen von der Konzentration der Lösung ab.

Experimentell lassen sich große Wasserstoffblasen mit Durchmessern von einigen zehn Mikrometern bei geringeren Konzentrationen beobachten (Abbildung 4.11, A).

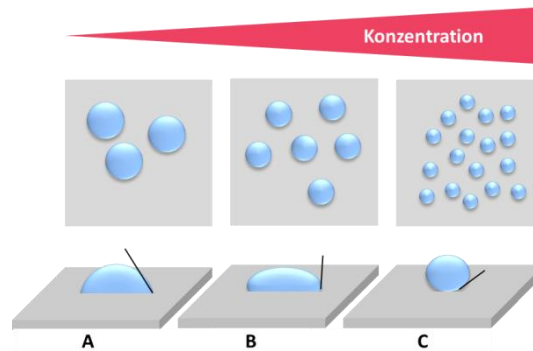


Abbildung 4.11: Schematische Darstellung der Wasserstoffbildung und deren Benetzbarkeit auf Silizium in Abhängigkeit von der Konzentration reiner Ätzlösungen

Dabei hat die Ätztiefe keinen Einfluss auf die Blasengröße. Mit steigender Konzentration sinkt der Blasendurchmesser, während die Anzahl steigt (Abbildung 4.11, B). Aufgrund der niedrigen Oberflächenspannung bei Lösungen mit geringen Konzentrationen ist eine flächenmäßig größere Maskierung der Si-Oberfläche durch große Blasen zu erwarten.

Kleine Blasen lassen unter Berücksichtigung der Zeit ihrer Anhaftung, die maximal bei einigen Sekunden liegt, nur eine punktförmige Maskierung zu, die ein flächenmäßiges Äquivalent zum Kontaktpunkt zwischen Blase und Feststoff darstellen muss (Abbildung 4.11, C).

Wasserstoffblasen stellen somit eine zeitliche aufeinanderfolgende sich bildende, vergrößern, bewegend, haftende und schließlich ablösende Maskierung des Ätzbodens dar, die lokal den Ätzangriff behindert. Die angesprochene geringe Verweildauer der Wasserstoffbläschen ist dabei jedoch ein sehr wichtiges Kriterium. Bei einer typischen Ätzrate von einigen hundert Nanometer pro Minute würde eine Pseudomaskierung von einigen Sekunden zu einer Ätztiefe von einigen zehn Nanometern führen. Beispielhaft würde bei einer Ätzrate von 600nm/min, eine Anhaftung von 5s zu einer Pyramidenhöhe von 50nm führen. Da die Höhe typischer Pyramiden im Bereich von 6-11µm liegt (s. Abbildung 4.12), kann die Blasenbildung nicht allein für das Pyramidenwachstum auf (100)-orientierte Oberflächen verantwortlich sein.

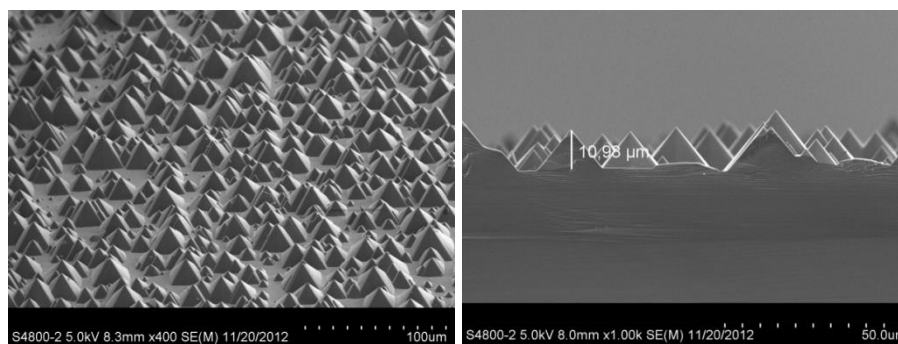


Abbildung 4.12: {001}-Oberfläche (GM0) mit hoher Pyramidendichte: 5 wt.% TMAH, 10 vol.% IPA, 90°C, 300U/min, 60min

Diese Theorie wird auch von *Tan et al.* [145] unterstützt, die ebenfalls postulieren, dass die Blasen (aus energetischen Gründen) sehr viel größer sind, als dass sie als Mikromasken für die beobachteten Pyramiden fungieren könnten. Die große Anzahl der Blasen, wie sie zur Generierung einer typischen Mikropyramidendichte notwendig wären, sind unwahrscheinlich, weil diese sich sehr schnell zu größeren Blasen zusammenschließen und sich nach einer gewissen Verweildauer von der Oberfläche lösen würden.

Die kurzzeitige Adhäsion von Wasserstoff kann jedoch als eine pyramideninduzierende Quelle angesehen werden.

Aufgrund der in dieser Arbeit experimentell nachgewiesenen typischen Strukturhöhen der Pyramiden von durchschnittlich $11\mu\text{m}$ ([Abbildung 4.12](#)) ist davon auszugehen, dass durch die temporäre Maskierung der Oberfläche durch Wasserstoff ein zweiter Maskiereffekt durch Reaktionsprodukte existieren muss.

[Abbildung 4.13](#) zeigt eine schematische Ansicht der nacheinander auftretenden Maskiermechanismen.

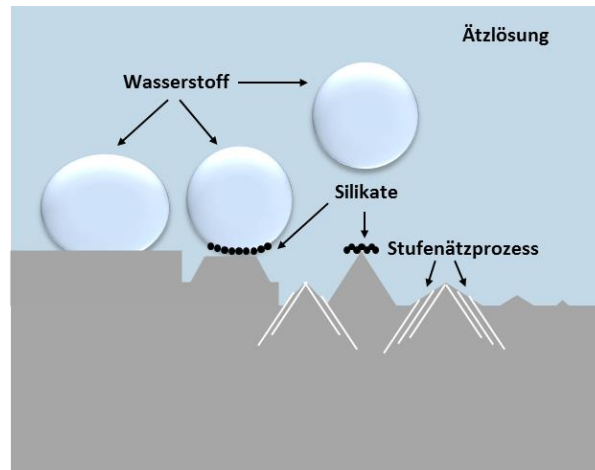


Abbildung 4.13: Schematische Querschnittsdarstellung der Mikromaskierung durch Wasserstoff und Silikatbildung als Ursprung der Pyramidenevolution auf (100)-Si

Im ersten Schritt kommt es zur Adsorption reaktiver Spezies ($(\text{OH})^-$, H_2O) an der entsprechenden Oberfläche. Durch die Reaktion mit den freien bzw. H-gesättigten Bindungen wird die Oberfläche lokal oxidiert. Parallel bildet sich an der Grenzfläche durch Reduktion von Wasser (s. [Abschnitt 3.3.3](#)) Wasserstoff, der in Abhängigkeit von der Konzentration lokal eine Oberfläche maskiert. Hierdurch wird die Diffusion aktiver Spezies in Richtung der Grenzfläche unterbunden, so dass diese auf der Oberfläche kontinuierlich verarmen. Des Weiteren wird der Abtransport der Reaktionsprodukte, z.B. der entstandenen Silikatkomplexe ($\text{Si}(\text{OH})_4$), lokal verhindert.

Aufgrund der strukturellen Instabilität kann es zu einer Vernetzung der Komplexe zu einem Oxid ([Gleichung 3.14](#)) kommen. Da in Abhängigkeit von der Wasserstoffblasendichte der Ätzprozess unbeeinflusst voranschreitet, kommt es durch Bildung weiterer Reaktionsprodukte zu einer Ansammlung von oxidierten Silikatpartikeln unter der Blasenfläche, welche auch nach der Ablösung der Wasserstoffblasen als stabile Oxidmaskierung auf der Oberfläche verbleiben ([Abbildung 4.13](#)).

Da die Adhäsion der Blasen auf der Oberfläche konzentrisch ist, entspricht die Geometrie der Mikromaskierung der runden Kontaktgeometrie der Blase mit der Oberfläche ([Abbildung 4.11, A-C](#)). Die Größe der Maskierung hängt dabei im Wesentlichen von der Größe und Form der Wasserstoffblasen ab, die wiederum vom Kontaktwinkel und somit von der Konzentration der Lösung abhängig sind.

Die Theorie wird durch die experimentelle Untersuchung von *Zubel et al.* [72] und *Haiss et al.* [17] gestützt. Hier konnte gezeigt werden, dass die Entwicklung einer Pyramidenstruktur ihren Ursprung in einer konzentrischen Maskierung haben kann.

Aufgrund der Unterätzung der runden Maskierung kommt es zur Ausbildung einer oktogonalen MESAstruktur mit höher indizierten, schnellätzenden $\{331\}$ -Ebenen, die nach endlich langer Ätzzeit in eine quadratische pyramidenartige Struktur mit $\{111\}$ -stabilen Seitenkanten und -flächen übergeht. [72], [146]

Diese Evolution weist somit auf die initiale Ursprungsform einer Pyramide hin und erklärt das Phänomen, dass auf Ebenen des Typs $\{100\}$ sowohl quadratische als auch oktogonale Pyramiden nebeneinander vorliegen können ([Abbildung 4.10](#)).

Bei genauer Betrachtung geätzter $\{100\}$ -Oberflächen lassen sich Pyramiden nach [Abbildung 4.10b](#) visuell nachweisen. [Abbildung 4.14](#) veranschaulicht schematisch die nach *Thong et al.* [26] postulierte Evolution einer Pyramide mit quadratischer Grundfläche.

Die Stabilität einer pyramidenartigen Struktur hängt dabei im Wesentlichen von vier Bedingungen ab [137], [140]:

- (i) die Präsenz einer stabilen Mikromaskierung an der Spitze;
- (ii) der stetige Verlauf der Ätzfront in Richtung Oberfläche (höhere Ätzrate);
- (iii) stabile Kanten;
- (iv) stabile laterale Facetten.

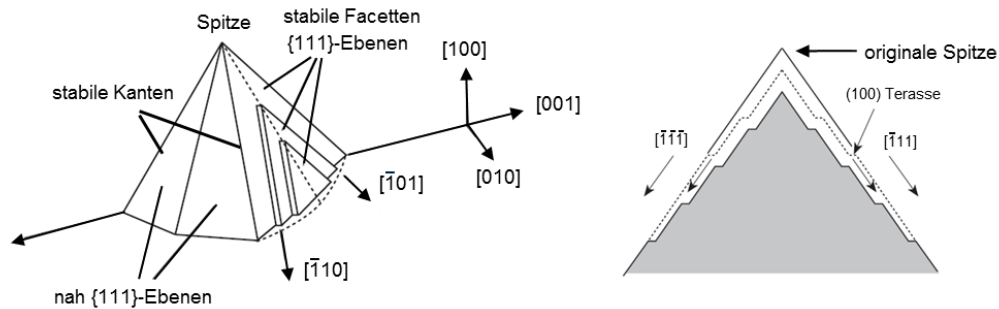


Abbildung 4.14: Ätzfrontverlauf einer Pyramide mit quadratischer Grundfläche (nach [26])

Unter Berücksichtigung der Prozessbedingungen und der Oberflächenterminierung lassen sich Rückschlüsse auf die Evolution der Pyramidenstruktur ziehen.

Bei geringen Konzentrationen ist die Stufen- und Terrassendihydrid-Terminierung reaktiver als die Stufenmonohydrid-Terminierung. [129] Dies führt besonders auf den {100}-Ebenen zu einem verstärkten Ätzabtrag sowie zu einer verstärkten Mikromaskierung durch Wasserstoff und Reaktionsprodukten.

Die TM-Atome an den lateralen Facetten sind gegenüber dem Ätzangriff resistent, wobei die SM-Atome an den Strukturkanten relativ schnell gegenüber den TM-Atomen geätzt werden. Noch größer ist allerdings die Ablöserate der TD-Atome. Alle vier o.a. Bedingungen für die Ausbildung von Pyramiden sind somit erfüllt. [41], [137]

Bei hohen Konzentrationen verändert sich das Ätzratenverhältnis in Abhängigkeit von der Terminierung. Selbst bei Ausbildung einer Mikromaskierung können aufgrund der Tatsache, dass in dem Fall die Ätzrate der TD-Atome geringer ist als die der SM-Atome, die Bedingungen (2) und (3) nicht erfüllt werden. Die Ausbildung stabiler pyramidenförmiger Strukturen ist nicht möglich, da, selbst wenn eine lokale Ausbildung stattfindet, diese wieder aufgelöst wird. [41]

Heutige Hypothesen gehen davon aus, dass für die Entstehung von Mikropyramiden der Ätzmechanismus generell im lateralen Ätzen von {111}-Ebenen besteht. Dabei findet der Ätzangriff an Atomen in Halbkristalllage statt (Stufenätzprozess). Der Grundgedanke zur Erklärung der Gestalt des {100}-Ätzbodens ist die Annahme, dass die gesamten {100}-Ebenen aus Atomen in Halbkristalllage bestehen und diese an jeder Stelle von vier {111}-Ebenen geschnitten werden (Abbildung 4.15). Die eindeutigen Beweise für diese Theorie fehlen jedoch. Nähere Informationen hierzu findet man in [15], [55].

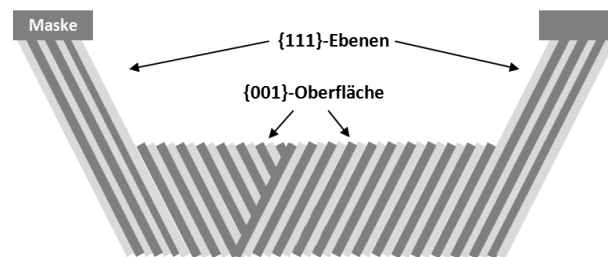


Abbildung 4.15: Querschnitt durch einen V-Graben. Der {001}-orientierte Boden der Grube setzt sich aus lateral geätzten {111}-Flächen zusammen (Schalenmodell) (nach [15])

4.3.8.5 Morphologie in Gegenwart von Additiven

Eine Steigerung der Oberflächengüte bei gleichzeitiger Reduzierung oberflächiger Ätzdefekte kann durch die Modifikation der Ätzlösung mit Hilfe der Zugabe von Additiven erfolgen. [18], [27], [110], [147]

Mit Hilfe der Erkenntnisse zur Bildung und Auflösung pyramidenförmiger Strukturen kann besonders die Interpretation der Gestalt von Oberflächenmorphologien auf Ebenen des Typs {100} unter Einsatz additivmodifizierter Ätzlösungen vereinfacht werden. Oberflächenaktive Substanzen haben selbst bei geringen Konzentrationen den Effekt, dass sie die Oberflächenspannung der Lösung senken und damit die Benetzbarkeit der Substratoberfläche positiv verändern. Hierdurch werden die Verweildauer von Wasserstoff und die Adhäsionskräfte der Reaktionsprodukte an der Oberfläche reduziert, was letztendlich die Bildung einer Mikromaskierung hemmt. [18], [72]

Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass entsprechende Additivmoleküle ebenfalls als eine Art Maskierung spezifisch terminierter Oberflächen, z.B. SM-terminierte Flächen, wirken können und somit die Ätzrate spezifischer Kristallorientierungen senken. [18], [59], [53]

Die Effektivität eines Additivs, die Formation oberflächiger Defekte während der Ätzung zu unterbinden, wird i.d.R. durch dessen chemische Struktur und Adsorptionseigenschaften an spezifischen Kristallorientierungen bestimmt. Während beispielsweise einfache Alkohole wie Isopropanol (IPA) eine nahezu vollständige Unterdrückung des Pyramidenwachstums gewährleisten können, steigt die Tendenz der Defektausbildung mit der Länge der Kohlenwasserstoff-Kette des Alkohols (s. [Abschnitt 4.4.1](#)). [18]

Auch komplexere Tenside zeigen schon bei geringen Konzentrationen aufgrund ihrer starken Neigung zur Mizellenbildung (s. [Abschnitt 4.9.2.2](#)) eine ausgeprägte Tendenz der Defektgeneration. Die oftmals zu beobachtenden unförmigen, blasenartigen Oberflächenstrukturen ([Abbildung 4.16](#)) stützen jedoch damit die Theorie der konzentrischen Mikromaskierung von *Zubel et al.* [72].

Mit dem Einsatz von Additiven wird i.A. die Unterätzung der Hartmaske reduziert, was zu einer erheblichen Steigerung der Konformität des Ätzprozesses führt. Anhand der in [Abbildung 4.9i,j](#) dargestellten Ergebnisse an Insel- und Lochstrukturen erkennt man, dass in Abhängigkeit von der Äztiefe bei einer konformen Ätzung keine expliziten Kristallebenen ersichtlich sind. Kommt es nun zu einer lokalen Mikromaskierung in einer additivmodifizierten Ätzlösung hoher Ätzkonformität, so wird auch diese temporäre Maske konform in das Substrat übertragen. Die sich dabei auf der Oberfläche ausbildenden, unerwünschten Defekte sind somit geometrisch ebenfalls nahezu unabhängig von den spezifischen Kristallebenen (s. [Abbildung 4.16](#)).

4.3.8.6 Weitere Maßnahmen zur Rauigkeitsreduzierung

Neben dem Einsatz von oberflächenaktiven Substanzen (*engl.* surfactants, surface active agents), existieren in der Literatur eine Vielzahl von Vorschlägen, die eine Reduzierung der Oberflächenrauigkeiten während bzw. nach dem Ätzprozess gewährleisten sollen.

In [103], [104], [105], [106] konnte die Oberflächenqualität unter Ultraschall verbessert werden. Ziel der US-Anregung ist es die Verweildauer der H₂-Bläschen und die Adhäsion von Reaktionsprodukten zu reduzieren und somit die Neigung zur Mikromaskierung zu hemmen.

Eigene Untersuchungen zeigten, dass Ätzungen in reinen TMAH-Lösungen zu erheblichen Unterätzungen der Hartmaske und zu einer sehr schlechten Konformität der Ätzungen führten (s. [Abbildung 4.9](#)). Ätzungen unter Ultraschall mit Additivzusatz (hier: Tensid 3) zeigten eine verbesserte {001}-Oberflächengüte im Vergleich zu einer Lösungsdurchmischung mit Hilfe von Rührsystemen ([Abschnitt 4.7.1](#)). Die Ursache hierfür kann eine homogenere Verteilung des Additivs in der Lösung sein.

Werden Ätzungen unter mechanischem Rühren durchgeführt, kann es in Abhängigkeit von der Additivkonzentration schnell zu einer Ausbildung von Mizellen (s. [Abschnitt 4.9.2.2](#)) kommen. Die Färbung der Lösung ist dabei leicht getrübt.

Durch die per Ultraschallanregung eingekoppelte Leistung wird die Mizellenbildung temporär eliminiert, da es die Bindungen zwischen den Molekülen quasi zerreißt. Folge hieraus ist eine stark weißliche Trübung der Lösung (s. [Abbildung 4.38](#)), die auf einen stabilen Trübungspunkt (s. [Abschnitt 4.9.2.3](#)) der Lösung hindeutet.

Ein Nachteil des Ultraschalleinsatzes zeigt sich vor allem in der inakzeptablen Ätzkonformität in $\langle 010 \rangle$ -Richtung, die für die Realisierung defektfreier mesa- oder vertikalrandfrmiger Strukturen von besonderer Bedeutung ist.

Eine weitere Möglichkeit oberflächige Rauigkeiten zu entfernen, ist die sog. "Nachtzmethode", bei der die Proben nach der Ätzung mit DI Wasser gespült und anschließend noch einmal in derselben Lösung [55] oder in einer neu angesetzten Lösung [63], [65], [139] wenige Minuten nachgetzt werden. Die für die vollständige Entfernung notwendige Ätzzeit hängt dabei sowohl von den Ätzbedingungen als auch von der Morphologie (Größe und Art) ab. In TMAH wurde von *Landsberger et al.* [140] in ähnlichen Versuchen eine Änderung des Basiswinkels zwischen den Pyramidenhauptkanten gefunden.

Durch den Zusatz von Sauerstoff (O_2 -Bubbling), der als Oxidationsmittel wirkt, konnte in [55], [110] die Anzahl an pyramidenförmigen Strukturen reduziert werden, wobei sich die geometrische Gestalt nicht veränderte.

Auch durch eine Variation der Dotierung bzw. der Lösung in Abhängigkeit vom Hersteller konnte in [55] keine Verbesserung der Oberflächenqualität realisiert werden.

Die Ausbildung von Oberflächendefekten im μm -Bereich limitiert letztendlich die Güte des Ätzprozesses. In der Praxis gelten i.d.R. folgende allgemeine Aussagen:

- Der tzboden von Strukturen, welche in einer alkalischen Lösung auf (100)-Si geätzt wurden, ist unter den jeweilig gewählten Ätzbedingungen um mindestens eine Größenordnung rauer als die {111}-nahen Seitenflächen.
- Neben der möglichen Ausbildung von pyramidenartigen Strukturen, sind sehr flache Mulden bzw. wabenförmige Strukturen, deren Maschenweite unterschiedlich groß sein kann, typische Charakteristika {100}-orientierter Oberflächen
- Die Rauigkeit der {100}-Ebenen ist bei tieferen Ätztemperaturen größer als bei höheren.
- Mit sinkender Konzentration der alkalischen Lösung steigt die Rauigkeit und bestätigt damit die Beobachtungen andere Fachautoren, wie z.B. [55], [132] oder [148].

Die Ausbildung der in [Abbildung 4.16](#) gezeigten blasenförmigen Ätzdefekte ist auf die Agglomeration von Additivmolekülen bei einer Konzentration größer der kritischen Mizellenkonzentration (*engl.* critical micell concentration, CMC) zurückzuführen. In [55] konnte dieses Phänomen auch in reinen alkalischen Lösungen beobachtet werden und wurde durch starke thermische oder mechanische Belastung des Si-Materials begründet.



Abbildung 4.16: Morphologie einer {001}-Oberfläche nach Ätzung auf GM0 mit TMAH (25 wt.%) und 0.3 vol.% Tensid 3 bei 70°C. Die erhöhte Anzahl der blasenförmigen Anätzungen der Siliziumoberfläche sind auf die Adhäsion von Tensidagglomeraten zurückzuführen

4.4 Additivevaluierung I

Große qualitative Unterschiede im Hinblick auf die herstellbaren Strukturen treten bei den bisher erwähnten unmodifizierten Ätzlösungen im Wesentlichen nicht auf, wenn die Strukturen von den stabilen {111}-Ebenen gebildet werden. Allerdings unterscheiden sich die Chemikalien im Anisotropieverhältnis (Ätzratenverhältnis), was beim Entwurf der Ätzmasken, insbesondere bei der Auslegung von Kompensationsstrukturen für konvexe Ecken (s. [Abschnitt 3.3.6](#)), berücksichtigt werden muss.

Einen großen Einfluss, sowohl quantitativ auf die Ätzraten der verschiedenen Kristallorientierungen als auch qualitativ hinsichtlich der erreichbaren Oberflächengüte, haben dagegen additive Zusätze, die der Ätzlösung zugeführt werden. Der Einsatz von Additiven und oberflächenaktiver Substanzen (*engl.* surfactants) ist in der Literatur gut beschrieben [18], [27], [110], [133], [147], [Tab. D. 3 - Tab. D. 8](#).

Der Grund für die weit verbreitete Modifikation alkalischer Ätzlösungen mit Hilfe von Additiven und oberflächenaktive Substanzen ist die Reduzierung der Rauigkeiten und die damit resultierende Optimierung der Oberflächenqualität. Wie bereits gesehen können diese Maßnahmen nicht nur einen Einfluss auf die Oberflächenmorphologie ausüben, sondern auch die Anisotropie des Ätzprozesses verändern. Durch die oftmals hiermit verbundene Minimierung der Hartmaskenunterätzung kann die Konformität des Ätzprozesses somit erheblich gesteigert werden.

Besonders beliebt sind Additive in Form von Alkoholen, z.B. Isopropanol (IPA) [72], [133], [149], [150]. *Zubel et al.* haben in [18] den Einfluss weiterer Alkohole auf die Ätzrate verschiedener Kristallorientierungen näher untersucht. Die Modifikation von KOH- und TMAH-Ätzlösungen mit Alkoholen verbessert nicht nur die Oberflächengüte, sondern senkt auch die Ätzrate R_{110} soweit ab, so dass gilt $R_{100} > R_{110}$. [19] Ebenen des Typs {h+2 h+2 h}, {hh1} werden auf die gleiche Weise beeinflusst. [53] Der Effekt zeigt eine relative hohe Unabhängigkeit von der Konzentration der alkalischen Ätzlösung. Im Gegensatz zu den SM-terminierten Ebenen wird die Ätzrate von SD-terminierten Flächen vom Typ {h+2 h h}, {h11} inklusiv {100} nicht wesentlich beeinflusst.

Ursache für diese Art der Beeinflussung sind die unterschiedlichen Bindungskonfigurationen und Adsorptions-Affinitäten der Additivmoleküle an diesen spezifischen kristallographischen Oberflächen. [18]

Das Phänomen der stärkere Passivierung SM-terminierter Oberflächen im Vergleich zu SD-terminierten {100}-Oberflächen ist dabei nicht auf Alkohole beschränkt. Große Kationen und relativ komplexe, langkettige Additive (z.B. Tenside) zeigen ein sehr ähnliches Verhalten.

Bereits *Gonsalvez et al.* [53] haben durch den Einsatz von ellipsometrischen, IR-spektroskopischen Verfahren versucht den Adsorptionsmechanismus additiver Substanzen (hier: Triton X-100) auf der Siliziumoberfläche genauer aufzuklären. Dabei wirken adsorbierte Additivmoleküle als eine Art Filter bzw. Blockierer für reaktive Spezies, wie z.B. $(OH)^-$ oder H_2O . Die lokale Hinderung des Ätzangriffs modifiziert die Ätzrate und auch die Anisotropie des Prozesses. Die Struktur und Stärke der Adsorptionsschicht hängen im Wesentlichen von der Natur bzw. Art der Terminierung der Si-Oberfläche ab. Gleichzeitig nimmt die Dichte der Adsorptionsschicht mit der Konzentration des Additivs bis hin zum Maximum (CMC) zu.

Die Si-Oberfläche ist i.d.R. (H)-terminiert (s. [Abschnitt 3.3.2](#)) und damit hydrophob. Allerdings treten während der Ätzung der Oberfläche auch oxidierte, (OH)-terminierte, hydrophile Oberflächen auf. Mit sinkender (H)-Terminierungsdichte wird die Adsorption hydratisierter Additivmoleküle erleichtert. Dies erklärt insbesondere die stark sinkende Ätzrate {110}-orientierter Oberflächen selbst bei hohen Konzentrationen der alkalischen Grundlösung. Die Adsorptionsschicht weist an (H)-terminierten, hydrophoben Oberflächen die Natur eines Monolayers auf. Die Ausrichtung und Art der Adsorptionsschicht wird durch den polaren Charakter der einzelnen Molekülgruppen des Additivs bestimmt. Die hydrophilen Kettenanteile zeigen in Richtung der wässrigen Lösung. Je hydrophiler die Oberfläche, desto eher geht die Struktur der Adsorptionsschicht in eine Bilayer-Konfiguration über. Für die drei typischen Si-Oberflächen gilt für die Größe der (H)-Terminierungsdichte die Beziehung {100} > {110} > {111}, während für die Adsorptionsdichte die Beziehung sich umgekehrt verhält.

Im Unterschied zu Alkoholen kann der Einsatz von Tensiden i.d.R. auch zu einer Veränderung der {100}-Si-Ätzrate führen, wobei tendenziell das Si-Ätzratenverhältnis $R_{110} : R_{100}$ immer kleiner Eins ist [19], [27], [151].

Während anionische Tenside in KOH zu einer Steigerung die {100}-Ätzrate führen, senken kationische Substanzen diese [152], [153]. In TMAH Lösungen führen nicht-ionische Tenside meist zu einer Senkung der {100}-Ätzrate [27], [147], [151]. Dabei ist zu beachten, dass die Senkung der Ätzrate gleichzeitig zu einer Reduzierung der Wasserstoffbildung auf der Oberfläche führt. Die damit verbundenen Diffusionszeiten (Transport von Reaktanten und/oder Reaktionsprodukten) reduzieren mögliche Inhomogenitäten in der Ätzlösung und führen damit lokal zu einer homogenen Ätzrate.

Des Weiteren ist zu beachten, dass starke oberflächenaktive Eigenschaften eines Additivs für eine erhebliche Senkung der Oberflächenspannung an der Grenzfläche Feststoff/Lösung und auch an der Grenzfläche Gasphase/Lösung sorgen (s. [Abschnitt 4.9.1](#)). Aufgrund der Natur (s. [Abbildung 4.49](#)) der Additiv-Molekülstruktur wird die Oberflächenspannung durch die Bildung schwacher Bindungen zwischen H₂O und den hydrophoben Kettenanteilen des Moleküls beeinflusst. [27]

Mit sinkender Oberflächenspannung der Lösung steigt die Benetzbarkeit der Lösung auf der Substratoberfläche [18], während die Verweildauer von H₂-Bläschen und eventueller Reaktionsprodukte auf der Siliziumoberfläche reduziert werden. Dies führt letztendlich zu einer Minimierung der lokalen Mikromaskierung und damit zu einer höheren Oberflächengüte.

Neben den bisher beschriebenen oberflächenaktiven Substanzen in Form von Alkoholen und Tensiden ist in der Literatur auch der Einsatz von stark oxidierenden Substanzen weit verbreitet. Chemikalien wie z.B. KBrO₃, K₂CrO₄, Br₂, I₂ können nicht nur die Oberflächenmorphologie verbessern, sondern steigern in der Regel auch die Ätzraten bestimmter Kristallorientierungen, wie z.B. {100} [52].

[Tab. D. 3](#) - [Tab. D. 8](#) zeigen eine kurze aber nicht vollständige Zusammenstellung der in der Literatur untersuchten Ätzlösungen und Additive in Abhängigkeit von einigen Prozessparametern wie Substratorientierung, Konzentration und Temperatur. [Tabelle 4.4](#) gibt einen Überblick über die in dieser Arbeit zur Anwendung kommenden Additive, die sich prinzipiell in 3 Stoffgruppen unterteilen lassen:

- i) Alkohole
- ii) Tenside
- iii) Aromate und Oxidationsmittel

Tabelle 4.4: Additive zur gezielten Lösungsmodifikation von TMAH

		Verbindung	Abkürzung
Stoffklasse	Alkohol	Isopropanol	IPA
		1-Butanol	1-BuOH
		2-Butanol	2-BuOH
		iso-Butanol	iso-BuOH
		tert-Butanol	tert-BuOH
		1,2-Propandiol	-
		1,2,3-Propantriol	Glyzerin
		Monoethylenglykol	MonoEG
		Polyethylenglykol 600	PEG600
		Polyethylenglykol 1500	PEG1500
		1-Methoxy-2-propanol (19 wt.% in wässriger Lösung)	HogoMax
	Tensid	Polymerlösung (30% in wässriger Lösung)	Tensid 1
		Polymerlösung (10 wt.% in wässriger Lösung)	Tensid 2
		Polymerlösung (5 vol.% in wässriger Lösung)	Tensid 3
		Polymerlösung	Tensid 4
	Pyrazin & Oxidanz	Pyrazin	-
		Kaliumiodid-Jod	KI/I ₂
		Wasserstoffperoxid (35 wt.% in wässriger Lösung)	H ₂ O ₂

Eine detaillierte chemische Beschreibung der Substanzen inklusive einiger ihrer physikalischen Merkmale erfolgt im [Anhang C.2](#). Auch die zu den nachfolgenden Beschreibungen aufgenommenen Bilddaten sind dort zu finden.

4.4.1 Alkohole

Für die zum Einsatz kommenden Alkohole ist charakteristisch, dass mit steigender Länge der Alkylrest-Kette und damit verbundenem steigenden Molekulargewicht auch der Siede- und Schmelzpunkt steigt. Ursache hierfür sind die relativ stark anwachsenden intermolekularen Wechselwirkungen (van-der-Waals-Kräfte) zwischen den Alkoholmolekülen. Die bindenden Wechselwirkungen zwischen den unpolaren Alkylresten der Moleküle sind auch der Grund für die zunehmende Viskosität mit wachsendem Alkylrest. Hierdurch steigt gleichzeitig die Energie, die notwendig ist, ein Alkoholmolekül aus dem Verband in die Gasphase zu überführen. [154]

Aufgrund der relativ hohen Elektronegativität (EN) des Sauerstoffatoms ist die O-H-Bindung stark polarisiert, während die Bindung an das Kohlenstoffatom nur schwach ausgeprägt ist. Des Weiteren kommt es zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen (WBB) zwischen den polaren Molekülgruppen des Alkohols. Das positiv polarisierte Wasserstoffatom wird durch das Sauerstoffatom des Nachbarmoleküls (mit freiem Elektronenpaar und negativer Teilladung) elektrostatisch angezogen. Die Bildung und Auflösung der WBB erfolgen in flüssiger Phase kontinuierlich. [155]

Das Lösungsverhalten eines Alkohols wird ebenfalls weitgehend durch seine funktionelle OH-Gruppe bestimmt. Alkohole wie Methanol, Ethanol, 1-Propanol und 2-Propanol (Isopropanol) sind in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar [155]. Die Ausbildung von WBB ist dabei nicht nur auf die Alkoholmoleküle an sich beschränkt.

Die oftmals starke Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen resultiert aus der strukturellen Verwandtschaft zwischen einem polaren Wassermolekül und der polaren OH-Gruppe. Der in der Praxis typisch zu beobachtende Volumenverlust bei der Mischung von Ethanol mit Wasser beruht auf der Ausbildung der Bindungskräfte. In unpolaren Lösungsmitteln (z.B. Alkane) wird das Lösungsverhalten des Alkohols durch seinen unpolaren Alkylrest bestimmt. Im Allgemeine gilt somit die chemische Regel: "Ähnliches löst sich in Ähnlichem".

Da die Löslichkeit der Alkohole in alkalischen Lösungen begrenzt ist, kommen meist mit Alkohol gesättigte Lösungen zum Einsatz. Je geringer die Konzentration der Ätzlösung, desto höher ist der notwendige Anteil an Alkohol für die Realisierung der gewünschten Oberflächenmorphologie. Ein Zusammenhang zwischen Löslichkeit und Ätzzratenreduzierung (Dichte der Passivierung) ist dabei nicht auszuschließen [18].

[Abb. B. 1](#) - [Abb. B. 4](#) zeigt dies am Beispiel von Isopropanol. Bereits geringste Mengen Isopropanol (1 vol.%) können selbst in der Nähe seiner Siedetemperatur zu einer erheblichen Steigerung der Ätzkonformität führen. Die erhöhte Reaktionskinetik sorgt sowohl für ein verstärktes Pyramidenwachstum als auch für eine Riefenbildung an {110}-nahen Seitenflächen. Reduziert man die Temperatur der Lösung, lassen sich nahezu spiegelnde {110}-Flanken realisieren und auch die Dichte und Größe der oberflächigen Pyramiden erheblich reduzieren. Die Verbesserung der {110}-Oberflächenqualität resultiert dabei aus der erheblichen Reduzierung der Ätzrate, was sich direkt in der in [Abb. B. 2](#) gezeigten Wagenrad-Struktur widerspiegelt. Durch Erhöhung der TMAH- und/oder Isopropanolkonzentration sind sowohl pyramiden- als auch riefenfreie Oberflächen realisierbar ([Abb. B. 4](#)). Nachteilig ist die damit verbundene Reduzierung der Konformität des Ätzprozesses, die visuell besonders an den kreisförmigen Insel- und Lochstrukturen ersichtlich ist. Aufgrund des geringen Siedepunktes von ca. 82°C und der relativ hohen Empfindlichkeit gegenüber der TMAH-Grundkonzentration ist Isopropanol somit nur bedingt für die gesetzten Ätzanforderungen geeignet.

Das Phänomen der Ätzzratenreduzierung von Ebenen des Typs {110} und benachbarter Orientierungen, wie {331} und {441}, steigt i.d.R. aufgrund sterischer Effekte mit der Länge der Kohlenwasserstoffkette und auch mit der Größe/Form des Alkohol-Moleküls. Ein Nachweis kann mit Hilfe von isomeren Alkoholen erfolgen, die ein identisches Molekulargewicht aufweisen. Beispielsweise besitzt Butanol vier Isomere mit einer molekularen Masse von 74.12 g/mol. In Bezug auf ihre Siedepunkte (s. [Anhang C.2](#)) können diese jedoch deutliche Unterschiede zeigen.

Langgestreckte, unverzweigte Isomere weisen gegenüber verzweigten einen höheren Siedepunkt auf. Die Ursache hierfür liegt in der Ausbildung von sog. van-der-Waals-Kräfte, die umso stärker sind, je näher sich die einzelnen Atome in einem Molekül kommen. In verzweigten Alkylketten ist der Abstand der Kohlenstoffatome größer als in unverzweigten Ketten und damit sind die wirkenden intermolekularen Kräfte geringer. Auch der Einfluss der Verbindungen auf die Ätzeigenschaften der Lösung (Tabelle 4.7 - Tabelle 4.8) kann recht unterschiedliche sein.

Abb. B. 5 - Abb. B. 7 zeigen, dass 1-Butanol, 2-Butanol und iso-Butanol sehr gut hinsichtlich der erreichbaren Ätzkonformität sind. Leichte Unterschiede existieren dabei nur in der Qualität der {001}-Ebenen, da es bei 1-Butanol und iso-Butanol zu einer Ausbildung sehr kleiner Pyramiden mit geringer Dichte kommt. Dies lässt sich jedoch noch weiter optimieren. Im Gegensatz hierzu steht tert-Butanol. Während die Ätzraten der drei anderen Butanol-Isomere vergleichbar sind, zeigt tert-BuOH auf normalen Grundmaterial (GM0) starke Unterschiede hinsichtlich der Ätzkonformität (Abb. B. 8).

Besonders Kristallebenen vom Typ {133} zeigen eine erhöhte Ätzrate. Dies führt letztendlich zu einer verstärkten Unterätzung konvexer und auch konkaver Strukturen sowie zu einer verstärkten Riefenbildung an {110}-nahen Oberflächen. Die besonderen Ätzeigenschaften von tert-BuOH im Vergleich zu seinen Isomeren kann dabei nicht allein auf seine chemische Struktur zurückgeführt werden.

Abb. B. 9 zeigt, dass auch tert-Butanol eine hohe Konformität aufweisen kann, sofern die Ätzung auf gedrehtem Grundmaterial (GM1) mit einer anderen Dotierkonzentration erfolgt. Um zu klären in wie weit die Ätzeigenschaften der anderen Isomere von der Dotierkonzentration abhängig sind, wird im Nachfolgenden 2-Butanol näher betrachtet.

Im Gegensatz zu Isopropanol sinkt bei 2-BuOH die Ätzkonformität auf normalem Grundmaterial (GM0) mit steigender Temperatur der Ätzlösung (Abb. B. 10). Auch wenn die Siedetemperatur von 2-Butanol von 99°C eine Prozessierung bei höheren Temperaturen zulässt, verschlechtert sich die Qualität der {001}-Oberfläche und {110}-nahen Seitenflächen zunehmend mit steigender Temperatur und Ätztiefe. Selbst durch eine Erhöhung der TMAH- und/oder 2-Butanol-Konzentration kann die Qualität nicht an die gewünschten Anforderungen angepasst werden (Abb. B. 11). Somit sollten für die Ätzung mit 2-BuOH nur Temperaturen im mittleren Bereich um 70°C zur Anwendung kommen.

Ein Vergleich der Grundmaterialien GM0 und GM1 zeigt (Abb. B. 12 und Abb. B. 13), dass sich 2-Butanol auf gedrehtem Grundmaterial (GM1) hinsichtlich der Ätzkonformität und der Oberflächenmorphologie invers zu tert-BuOH verhält (Abb. B. 8 und Abb. B. 9). Sowohl ein starkes Pyramidenwachstum als auch starke Facettierung der {110}-nahen Seitenflächen sind auf GM1 unter Anwesenheit von 2-Butanol zu verzeichnen. Dies kann einen Hinweis geben, dass besonders in additivmodifizierten Lösungen die Dotierstoff- und/oder O₂-Konzentration der Substrate einen erheblichen Einfluss auf die Anisotropie und Qualität der Ätzung haben und ist dementsprechend bei der Lösungsentwicklung zu berücksichtigen.

Durch die Zugabe bereits geringer Mengen einer wässrigen 1-Methoxy-2-propanol-Verbindung mit dem Handelsnamen HogoMax lässt sich die Konformität und Oberflächenqualität der Ätzung bis zu einer Ätztiefe von 50µm erheblich steigern (Abb. B. 14). HogoMax ist eine wasserlösliche Verbindung welche i.d.R. als Schutzcoating für die Gewährleistung einer partikelfreien Oberfläche bei Vereinzelungsprozessen (Sägen/Lasern) genutzt wird [156]. Bei einer Ätztiefe von 75µm zeigen sich bereits erste Riefen an den {110}-nahen Seitenflächen, während die Oberflächen des Typs {111} weiterhin hochspiegelnd verbleiben. Das parallel auftretende erhebliche Wachstum recht unterschiedlich großer Pyramiden deutet auf eine zu hohe Reaktionskinetik hin und ist durch weitere Reduzierung der Ätztemperatur optimierbar.

Bei Verwendung mehrwertiger Alkohole wie 1,2-Propandiol oder Glycerin sind besonders die relativ hohen Siedepunkte der Verbindungen auffällig. Bei diesen Substanzen kommt es aufgrund der höheren Anzahl an Hydroxylgruppen zu mehr als nur einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen den einzelnen Molekülen. Beide Verbindungen zeigen sehr gute Ätzeigenschaften hinsichtlich der erreichbaren {001}- und auch {110}-Oberflächenqualität. Nachteilig sind die relativ hohe Unterätzung der Strukturen und die damit verbundenen geringe Konformität des Prozesses (Abb. B. 15 - Abb. B. 17). Auch eine Verringerung der Additivkonzentration (Abb. B. 18) zeigt keine Verbesserung hinsichtlich der erreichbaren Strukturtreue, sondern es kommt zusätzlich zu einer verstärkten Minderung der Oberflächengüte durch Pyramidenwachstum und Riefenbildung an den charakteristischen {001}- und {110}-Flächen.

Bessere Ätzeigenschaften zeigen Verbindungen der Ethylenglykol-Reihe, die ebenfalls zu der Familie der mehrwertigen Alkohole gehören. Die zähflüssigen, hochviskosen Flüssigkeiten weisen Siedetemperaturen von $\geq 197^\circ\text{C}$ auf und sind somit für eine Prozessierung bei hohen Ätztemperaturen geeignet. Durch Zugabe von Monoethylenglykol (MonoEG) kann eine ausreichend hohe Ätzkonformität erreicht werden (Abb. B. 19). Die prozessbedingten Rauigkeiten der Oberflächen lassen sich sowohl durch eine Variation der Additivkonzentration als auch der Ätztemperatur weiter optimieren.

Aufgrund der relativ hohen Molmasse von PEG600 und PEG1500 führen bereits geringste Mengen von 0.4 vol.% zur Ausbildung stark blasenförmiger Ätzdefekte auf den {001}-Oberflächen (Abb. B. 20). Durch weitere Reduzierung der Additivkonzentration kann sowohl die Art als auch die Dichte der Defektbildung erheblich minimiert werden. Besonders interessant bei der Verwendung der Polyethylenglykol-Verbindungen ist, dass selbst bei hohen Additivkonzentrationen eine sehr hohe, spiegelnde Oberflächengüte der {110}-Ebenen erreicht wird. Somit zeigt sich, dass besonders langkettige Additivmoleküle eine hohe Adsorptionsaffinität an SM-terminierten Oberflächen aufweisen, während sie in hoher Konzentration die Güte von SD-terminierten Flächen reduzieren. Durch weitere Reduzierung der PEG1500-Additivkonzentration unter Verwendung von gedrehtem Grundmaterial GM1 (s. Abb. B. 21 - Abb. B. 23) kann die erreichbare Oberflächenqualität erheblich gesteigert werden.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Temperatur den Ätzprozess auch unter Einfluss geeigneter Additive empfindlich beeinflussen kann. Bei Verwendung von PEG1500 scheinen Temperaturen $\geq 80^\circ\text{C}$ günstiger hinsichtlich der erreichbaren {001}-Oberflächengüte zu sein, während die Riefenbildung an {110}-nahen Seitenflächen zunimmt. Besonders bei Langzeitätzungen ist die Verwendung eines adäquaten Rücklaufkühlsystems immens wichtig, da es über die Zeit zu einem erheblichen Verlust an Wasser kommen kann, was wiederum zu unterschiedlichen Konzentrationsgradienten führt. Abb. B. 24 zeigt den zu Abb. B. 23 äquivalenten Versuch ohne Einsatz des Kondensationskühlers. Ein Verlust von bis zu 300ml Wasser während des gesamten Prozesses führt nicht nur zu einer erheblichen Riefenbildung an {110}-Flanken sondern auch zu einer starken pyramidenförmigen Defektdichte auf den {001}-Grundflächen.

Eine Kompensation des Wasserverlustes durch eine Zugabe von 60ml DI-Wasser (20°C) pro Stunde (sog. H₂O-Spiking) erzielt keine Verbesserung der Oberflächenqualität (Abb. B. 25). Dies ist ein Hinweis, dass bereits geringste lokale Abweichungen von der Konzentration und Temperatur der Ätzlösung einen erheblichen Einfluss auf die Prozessgüte in Anwesenheit eines Additivs ausübt. Bei Verwendung alkalischer Lösungen in ihrer reinen Form wird der Einfluss der Temperatur physikalisch gesehen als geklärt angesehen. Aufgrund der starken chemischen Natur des anisotropen nasschemischen Ätzprozesses ist die Ätzrate i.A. von der Temperatur abhängig. Dies zeigt sich vor allem dadurch, dass die Reaktionskinetik, d.h. die Reaktion der Lösungsmoleküle mit den Bindungen der Si-Atome, durch Energiezufuhr wesentlich beschleunigt werden kann.

Im Allgemeinen ist eine Steigerung der Ätzrate R mit steigender Temperatur zu verzeichnen. Die Temperaturabhängigkeit der Ätzrate kann über die sog. Arrhenius-Beziehung beschrieben werden (nach [157]):

$$\ln(R) = \ln(R_0) - \frac{E_a}{k_B \cdot T} \Leftrightarrow R = R_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{k_B \cdot T}} \quad (4.5)$$

$$\tan(\alpha) = -\frac{E_a}{R} \quad (4.6)$$

mit T : Temperatur (in K), R_0 : Vorfaktor (in $\mu\text{m/h}$), k_B : Boltzmannkonstante ($8.617 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$).

Die Aktivierungsenergie E_a beschreibt die Energie-Barriere, die überwunden werden muss, um ein Si-Atom von der Oberfläche zu lösen. Die Ermittlung der Energie E_a und Vorfaktors R_0 kann mit Hilfe der Ätzrate für unterschiedliche Temperaturen graphisch ermittelt werden. Hierzu wird die Ätzrate ($y = \ln(R)$) in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur ($x = 1/k_B T$) in einem halblogarithmischen Diagramm auftragen und über die Steigung der Gerade mit Hilfe von Gleichung 4.6 die Aktivierungsenergie berechnet. Mit Hilfe der Arrhenius-Beziehung lässt sich die Ätzrate für jede beliebige Temperatur berechnen.

Während höher indizierte Ebenen dem Modell für das Anisotropieverhältnis in Abhängigkeit von der Arrhenius-Beziehung nicht folgen, gilt das Modell für die drei Grundebenen (100), (110) und (111) als bestätigt. [52]

Das Modell erklärt jedoch nicht die in [Abbildung 5.11](#) dargestellten Ergebnisse bei konstanter Konzentration, bei denen allein über die Temperatur eine Veränderung des Anisotropieverhältnisses von (100):(110) mit gleichzeitiger Veränderung der Oberflächenspannung erreicht wird.

In [41] sind die Aktivierungsenergien für KOH (35-37 wt.%) und TMAH (22-25 wt.%) zusammengestellt. Anhand der in der Literatur zu findenden Daten existieren relativ große Unterschiede von bis zu 40% in der Ätzrate und der Aktivierungsenergie, was recht unterschiedliche Ursachen haben kann. Neben der Orientierung, Konzentration und Temperatur der Ätzlösung spielen viele weitere Parameter (s. [Abschnitt 4.3](#)) eine entscheidende Rolle im Ätzprozess.

Während für KOH ein Konsens der nahezu gleichen Aktivierungsenergie zwischen {100}- und {110}-Si von etwa 0.6eV existiert, kann die Aktivierungsenergie für {111}-Si zwischen 0.48eV und 0.71eV variieren. Auch für TMAH als Ätzlösung existieren relativ hohe Unterschiede in den Aktivierungsenergien unterschiedlicher Kristallorientierungen ([22] vs. [25] vs. [62]). Des Weiteren ist zu berücksichtigen, dass der Ätzprozess als eine Art Stufenätzprozess beschrieben werden kann und dass die Aktivierungsenergien für die Ablösung von Atomen an bestimmten Knotenpunkten (*engl.* kink sites) i.A. nicht mit den in der Literatur ermittelten Werten korrespondieren [41]. Diese Tatsache erklärt auch die recht unterschiedlichen Aktivierungsenergien an {111}-orientierten Oberflächen. Eine detailliertere Beschreibung der mathematischen Zusammenhänge zwischen Aktivierungsenergie und spezifischer Energiebarriere erfolgt in [158].

Mit den bisherigen Ergebnissen ist keine pauschale Aussage über eine optimale Ätztemperatur möglich; sie muss prinzipiell auf die Art des Additivs abgestimmt sein. Tendenziell sind für einfache, unverzweigte Alkohole Temperaturen um 70°C tendenziell günstig, während langkettige Alkohole mit hoher Molmasse auch bei höheren Temperaturen eine ausreichend hohe Oberflächenqualität gewährleisten können. Eine Bestätigung, dass allein die Siedetemperatur eines Additivs ein Indiz für die Auswahl eines optimalen Temperaturbereichs ist, fehlt bis heute. Des Weiteren kann aufgrund der meist unterschiedlichen Ätztiefen der Effekt der Lösungskontamination durch einen stetig steigenden gelösten Si-Anteil nicht ausgeschlossen werden. Hierfür wurde ein Ätzversuch durchgeführt, bei dem nach einer gewissen Zeit die Ätzlösung durch einen Neuansatz vollständig ersetzt wurde. [Abb. B. 26](#) zeigt die Ergebnisse der Ätzung nach dem ersten 420minütigen Ätzabschnitt bei 75°C. Während die Bodenflächen eine hohe schleierförmige Pyramidendichte aufweisen, sind die {110}-Flanken der Gräben noch nahezu riefenfrei.

Weitere 200min in einer neu angesetzten Ätzlösung zeigen nicht nur eine verstärkte Ausbildung großer Pyramiden auf der {001}-Oberfläche, sondern auch eine starke Riefenbildung auf den {110}-nahen Seitenflächen. Somit kann der Additivverbrauch während des Ätzprozesses und der gelöste Si-Anteil in der Lösung nicht allein Ursache für die verstärkte Riefenbildung mit steigender Ätztiefe sein. Eine Erklärung dieses Effektes können sowohl sterische als auch diffusionsbedingte Phänomene bei der Adsorption der Additivmoleküle an SM-terminierten Oberflächen sein.

Aufgrund der heute noch fehlenden insitu-Analytik lässt sich dies jedoch nicht weiter aufklären. Eine weitere plausible Erklärung ist die Veränderung des Grundmaterials und -dotierung ab einer Tiefe von $\geq 115\mu\text{m}$. Aufgrund der Materialspezifikation von GM1 folgt nach einer mit 120 Ohm·cm dotierten Epitaxieschicht, mit einer Dicke von $125\pm 10\mu\text{m}$, ein FZ-Material mit 30 Ohm·cm. Erfahrungen bzgl. der Ätzqualität auf diesem Material existieren nicht.

4.4.2 Tenside

Tenside gehören wie die Alkohole zu den oberflächenaktiven Substanzen (*engl.* surfactants). Es handelt sich hierbei um Chemikalien, die die Oberflächenenergie eines Festkörpers am Interface Festkörper/Gasphase bzw. Festkörper/Lösung nach Adsorption reduzieren. Hieraus resultiert eine homogenere Oberflächenbelegung der Lösung auf einem Festkörper. Die Ursache liegt vor allem daran, dass mit sinkender Oberflächenspannung die Kräfte zwischen den Wassermolekülen untereinander geschwächt bzw. vollständig gebrochen werden.

Der Anlagerungsprozess der oberflächenaktiven Moleküle ist besonders bei neubildenden Oberflächen, wie z.B. geätzte Oberflächen, entscheidend, so dass es für viele Applikationen wichtig ist zu klären, wie schnell diese Vorgänge ablaufen und wie stark dabei schon nach kurzer Zeit die Oberflächenspannung abgesenkt werden kann.

Diese Tatsache steht im Mittelpunkt der dynamischen Oberflächenspannungsanalyse (s. [Abschnitt 4.9.3.1](#)). Für dynamische Prozesse werden bevorzugt Tenside eingesetzt, die bereits nach kurzer Zeit ihre volle Wirksamkeit entfalten und die Oberflächenspannung stark absinken lassen. Für statische Prozesse werden hingegen Tenside eingesetzt, die erst nach einem längeren Zeitraum für die Absenkung der Oberflächenspannung sorgen.

Bei den Tensiden lässt sich prinzipiell zwischen 3 Arten unterscheiden:

- i) anionische,
- ii) kationische und
- iii) nicht-ionische Substanzen.

Anionische Verbindungen sind gewöhnlich Reaktionsprodukte einer organischen Säure oder Alkohols mit hoher molarer Masse sowie einer anorganischen Komponente wie z.B. NaOH oder Schwefelsäure. Die wasserunlösliche organische Komponente besitzt dabei eine negative Ladung, während die wasserlösliche (z.B. das Natrium-Ion) positiv geladen ist. Während anionische Substanzen eine stabile Schaumbildung gewährleisten können, haben sie den Nachteil, sehr empfindlich auf Mineralien und pH-Wert-Änderungen zu reagieren. [159]

Kationische Verbindungen entstehen im Wesentlichen aus der Reaktion zwischen halogenisierten Kohlenwasserstoffen und primären, sekundären oder tertiären Fettaminen. Während hier der wasserunlösliche Teil eine positive Ladung aufweist, ist der wasserlösliche Teil negativ geladen. Kationische, oberflächenaktive Substanzen reduzieren die Oberflächenspannung wässriger Lösungen immens; sie werden deshalb als Netzmittel in sauren Medien eingesetzt. Nachteilig ist jedoch, dass sie nahezu keine reinigende und oberflächenspannungssenkende Wirkung in alkalischen Lösungen aufweisen. [159]

Nicht-ionische Verbindungen sind die meist genutzten Vertreter der oberflächenaktiven Substanzen. Sie besitzen sowohl einen hydrophoben als auch einen hydrophilen Kettenanteil, wobei keine dieser Gruppen eine Ladung trägt, d.h. alle Kettenanteile sind ungeladen. Der Vorteil dieser Substanzen ist, dass sie unempfindlich auf Wasserhärte oder pH-Wert-Änderungen reagieren. Ihre Schaumbildungseigenschaften sind zusätzlich limitiert, was für viele nasschemische Anwendungen vorteilhaft sein kann, bei denen die typischen Diffusionsgradienten durch eine entsprechende Mediuamanregung eliminiert werden. [159]

Alle in dieser Arbeit verwendeten Tenside nach [Tabelle 4.4](#) sind typische Vertreter der nicht-ionischen Substanzgruppe.

Die charakteristische Gruppe dieser Verbindungen ist der hydrophobe Kohlenwasserstoffanteil, während der hydrophile Kopfanteil meist aus einer aromatischen Benzol- oder Polyethylenglykol-Gruppe gebildet wird (s. [Tab. C. 6](#)). Weitere Information bzgl. der typischen Vertreter sowie ihre chemische Struktur findet man in [159].

Der Einfluss der Tenside auf die Anisotropie, Konformität und Oberflächengüte des Ätzprozesses wird im Nachfolgenden vorerst anhand von zwei Tensidtypen näher untersucht.

Tensid 3 gehört zu der Stoffklasse der nicht-ionischen Tenside, welche häufig bei Versuchen zur Bestimmung der dynamischen Oberflächenspannung verwendet wird (s. [160]). Bei 20°C ist die Dichte mit $\rho = 1.07 \text{ g/cm}^3$ ähnlich der von Wasser ($\rho_w = 0.998 \text{ g/cm}^3$). Eine recht ähnliche Verbindung mit dem Handelsnamen *Triton-X-100* ist für die Anwendung in anisotropen nasschemischen Ätzprozessen bekannt und wurde vor allem von *Resnik et al.* [151] und *Gosálvez et al.* [59] auf seine Güte und Eigenschaften in alkalischen Lösungen näher untersucht.

[Abbildung 4.17](#) zeigt die in dieser Arbeit gewonnenen Resultate bei einer konstanten Tensid 3 Konzentration von 0.25 vol.% bei unterschiedlichen Ätztemperaturen.

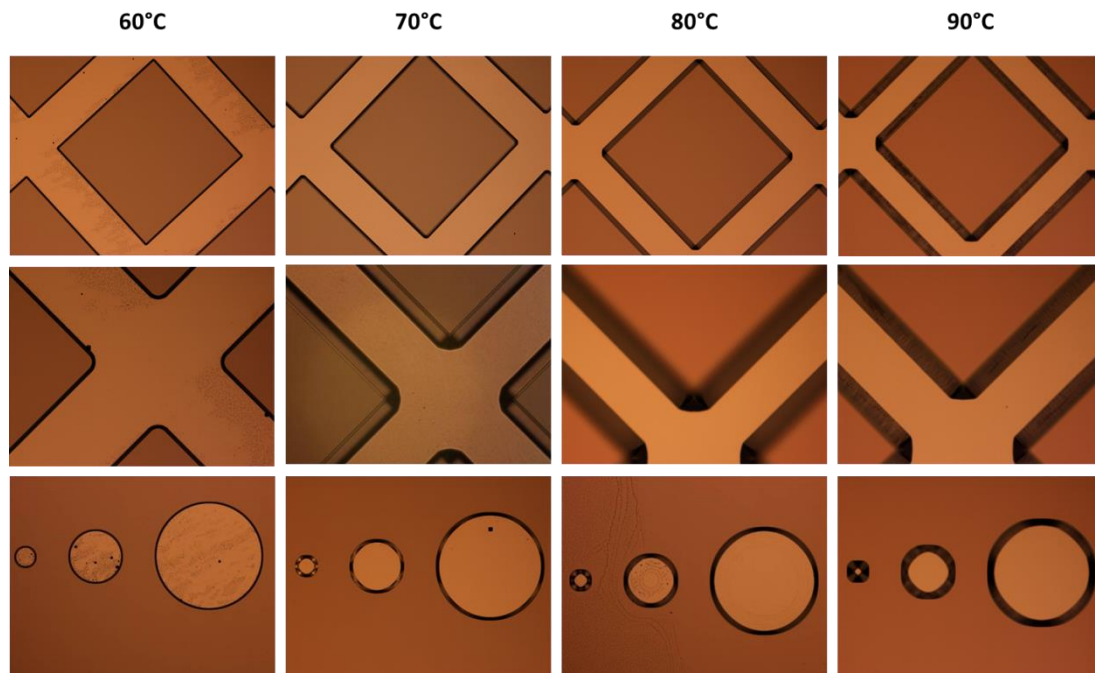


Abbildung 4.17: Ätzungen auf GM0 bei unterschiedlichen Temperaturen mit konstanter Additivkonzentration (Tensid 3) von 0.25 vol% und 25 wt.% TMAH, 200U/min, 180min

Während die {110}-Oberflächenqualität bis zu einer Temperatur von 80°C nahezu identisch ist, zeigen die Grabenseitenflächen bei einer Ätztemperatur von 90°C eine starke Riefenbildung. Da der geometrische Ursprung der Riefen sowohl an der Ober- als auch Unterseite der Flanke liegt, kann nicht allein die höhere Ätztiefe und ein eventueller Verbrauch der Additivs Ursache für die gezeigte Oberflächenmorphologie sein. Niedrige Temperaturen um 60°C zeigen schleierförmige Ablagerungen auf den {001}-Grundflächen. Ein nahezu optimales Ätzergebnis ist im Bereich zwischen 70°C und 80°C erreichbar.

Langzeitätzungen bei annähernd optimalen Ätztemperaturen zeigen bereits bei einer Ätztiefe von 70µm eine Verminderung der {001}-Oberflächenqualität ([Abb. B. 28](#)). Somit scheint neben der Temperatur der Ätzlösung auch die in jedem Zeitpunkt vorherrschende konstante Konzentration des eingesetzten Additivs von Bedeutung. Um den Effekt eines vorzeitigen Additivverbrauchs zu eliminieren, ist die Additivkonzentration auf das jeweilige Lösungssystem und die Ätztiefe zu optimieren.

Bereits geringe Konzentrationen an oberflächenaktiven Substanzen können die Oberflächenspannung der alkalischen Grundlösung stark reduzieren. Auch wenn i.A. davon ausgegangen wird, dass die entsprechenden Additivmoleküle keinen direkten Einfluss auf den chemischen Ätzmechanismus haben, können diese jedoch die Benetzungs- und Ätzeigenschaften spezifischer Kristallorientierungen stark beeinflussen.

In Hinblick auf die Additivkonzentration ist die sog. Mizellenkonzentration (s. [Abschnitt 4.9.1](#)) eine wichtige Kenngröße. Die kritische Mizellbildungskonzentration (*engl.* CMC, critical micell concentration) des Tensids 3 beträgt etwa 0.02 vol.%. Wird diese überschritten, können die sich ausbildenden Agglomerate zu unerwünschten Ätzeffekten führen.

Die Ergebnisse in [Abbildung 4.18](#) zeigen, dass eine hohe Tensid 3 Konzentration zu schleierförmigen Ablagerungen auf den {001}-Oberflächen führt. Die CMC ist jedoch bei allen Konzentrationen bereits bei weitem überschritten. Die Konformität und Ätzrate R_{100} und auch die Tendenz der Riefenbildung an den Strukturflanken zeigt eine relative Unabhängigkeit von der Additivkonzentration. Hinsichtlich der {001}-Oberflächenqualität liefern geringe Konzentrationen im Bereich um 0.1 vol.% somit ein nahezu optimales Ätzergebnis.

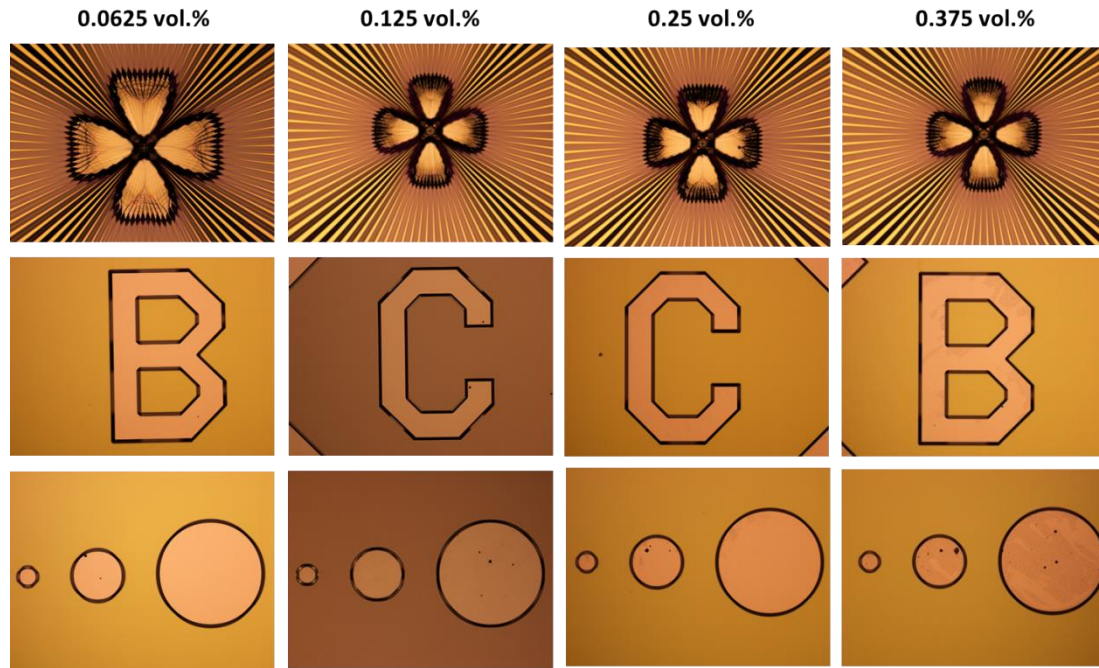


Abbildung 4.18: Ätzungen auf GM0 bei unterschiedlichen Additivkonzentration (Tensid 3) mit 25 wt.% TMAH, 200U/min, 70°C, 180min, Ätztiefe (32±1)µm

Abbildung 4.19 fasst die Einflusstendenzen der Temperatur und Additivkonzentration von Tensid 3 auf die Ätzprozessgüte kurz zusammen. Für die Festlegung eines optimalen Prozessfensters hinsichtlich Ober- und Seitenflächenqualität ist bezüglich der Ätztemperatur ein Kompromiss zu schließen.

Mit steigender Ätztemperatur steigt neben der Ätzrate auch die Tendenz der Riefenbildung an den {110}-orientierten Grabenflanken, während aus niedrigen Temperaturen eine erhöhte Defektdichte in Form von Ablagerungen und Pyramiden resultiert. Eine optimale Ätztemperatur zeigt sich somit im Bereich von 70-75°C.

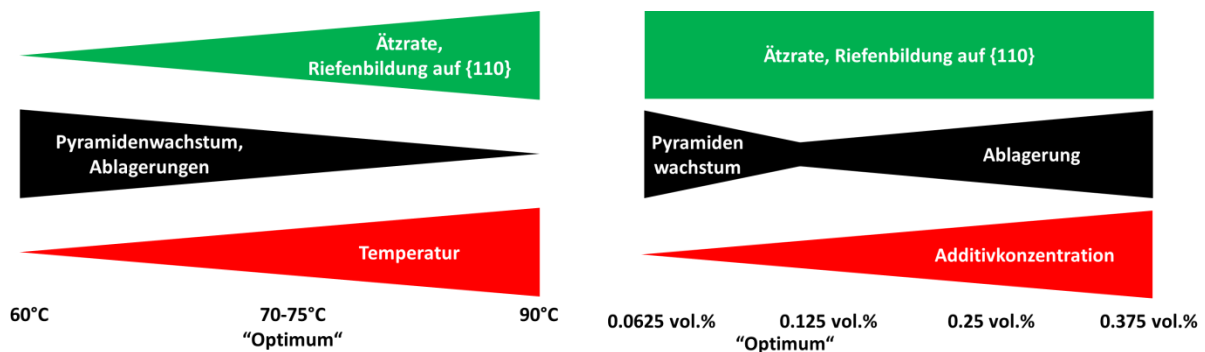


Abbildung 4.19: Einflusstendenzen der (links) Temperatur bei konstanter Additivkonzentration (Tensid 3) von 0.25 vol.% und (rechts) Additivkonzentration bei konstanter Temperatur von 70°C (rechts) auf die Ätzresultatgüte mit 25 wt.% TMAH, 200U/min, 180min

Tensid 1 ist ebenfalls eine nicht-ionische, oberflächenaktive Tensidverbindung. Es handelt sich dabei um eine Polymerlösung mit einer Konzentration von 30 wt.% in Wasser. Bei 20°C ist die Dichte mit $\rho = 1.02 \text{ g/cm}^3$ ähnlich der von Wasser ($\rho_w = 0.998 \text{ g/cm}^3$). Bereits in [161] wurde ein Additiv ähnlicher Stoffklasse näher untersucht.

Abbildung 4.20 zeigt die Ätzergebnisse bei unterschiedlichen Ätztemperaturen mit konstanter Tensid 1 Konzentration. Ähnlich wie bei Tensid 3 ist ein Anstieg der Oberflächenrauigkeiten mit steigender Temperatur und Ätztiefe zu verzeichnen.

Bereits bei Temperaturen von 80°C zeigen sich am Kopf der {110}-nahe Seitenflächen erste Riefen. Dies könnte auf einen gewissen Verbrauch des Additivs hinweisen, da die Kopfflanke am längsten der Ätzlösung ausgesetzt ist. Das Phänomen erklärt jedoch nicht die gleichbleibend gute Konformität des Ätzprozesses über den gesamten Temperaturbereich. Während eine Ätztemperatur von 90°C nicht die geforderten Anforderungen hinsichtlich der Defektfreiheit der {001}-Grundflächen erfüllt, sind bei einer Temperatur von 70°C alle Oberflächen nahezu spiegelnd realisierbar.

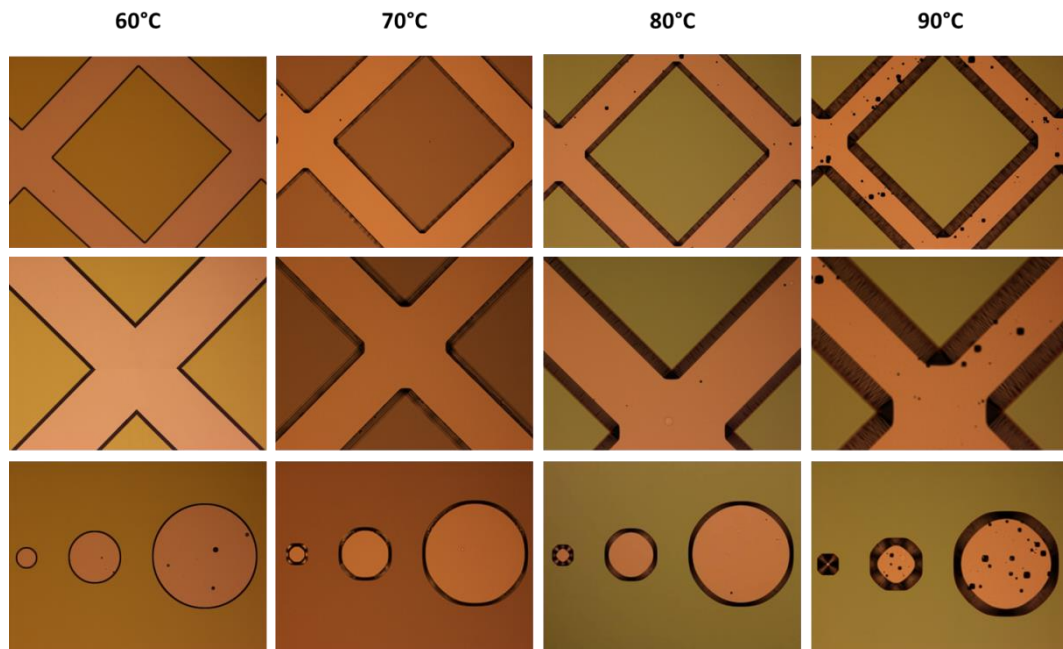


Abbildung 4.20: Ätzungen auf GM0 bei unterschiedlichen Temperaturen mit konstanter Additivkonzentration (Tensid 1) von 0.5 vol.%; 25 wt.% TMAH, 200U/min, 180min

Bei Variation der Additivkonzentration von Tensid 1 zeigt sich keine Veränderung hinsichtlich Ätzrate und Konformität des Prozesses ([Abbildung 4.21](#)). Bei einer Additivzugabe von 0.25 vol.% und 0.5 vol.% wirken die {110}-nahen Ebenen spiegelnder als im unteren bzw. oberen Konzentrationsbereich.

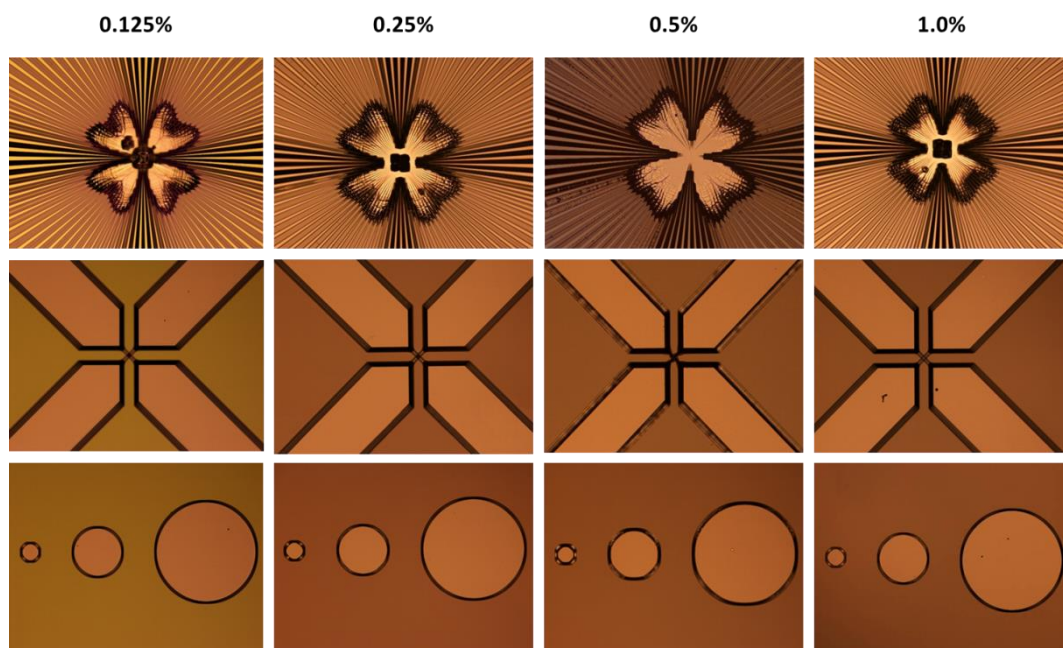


Abbildung 4.21: Ätzungen auf GM0 bei unterschiedlichen Additivkonzentrationen (Tensid 1); 25 wt.% TMAH, 200U/min, 70°C, 180min, Ätztiefe (30±1)µm

Genauer betrachtet erkennt man jedoch erste Riefen am Kopf der Flanken, so dass nur mit Hilfe einer längeren Ätzung eine Entscheidung über die optimale Additivkonzentration gefällt werden kann.

Abbildung 4.22 zeigt die Ergebnisse einer Langzeitätzung bei zwei unterschiedlichen Additivkonzentrationen im optimalen Temperaturbereich. Beide Konzentrationen zeigen nahezu spiegelnden {110}-Flanken. Bei einer Konzentration von 1.0 vol.% setzt die Riefenbildung sowohl am Kopf als auch am Fuß der {110}-Ebenen ein, während bei einer Zugabe von nur 0.125 vol.% nur kleine Facettierungen am Kopf der Seitenflächen erkennbar sind. Des Weiteren zeigen sich bei höheren Additivkonzentrationen die bereits beobachteten schleier- und blasenförmigen Ablagerungen aufgrund der Agglomerationsbildung bei Überschreitung der CMC.

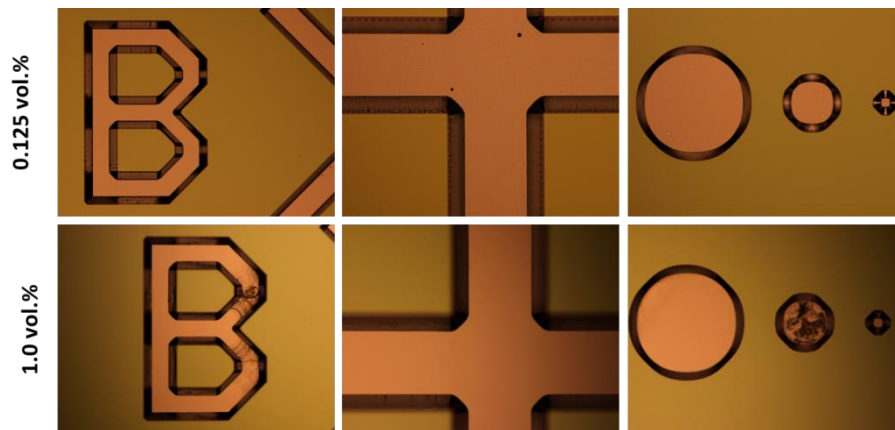


Abbildung 4.22: Langzeitätzung auf GM1 mit 25% TMAH, 70°C, 200 U/min, 420min, bei zwei unterschiedlichen Additivkonzentrationen (Tensid 1) zur Bestimmung der optimalen Konzentration, Ätztiefe identisch (75±1)µm

Somit stellt sich eine Additivkonzentration von ≤0.125 vol.% als optimal heraus.

Abbildung 4.23 fasst den Einfluss der Temperatur und Tensid 1 Konzentration auf den Ätzprozess kurz zusammen. Im Gegensatz zu Tensid 3 zeigt Tensid 1 in Abhängigkeit von der Additivkonzentration keine Tendenzen einer Pyramidenbildung. Auch die Ätzrate wird durch die Konzentration des Tensids in der Ätzlösung nur marginal beeinflusst. Diese Tatsache schafft gewisse Freiheitsgrade in der Prozessführung bei Verwendung von Tensid 1 als additiven Ätzzusatz.

Im Rahmen der Additivevaluierung wurden noch weitere Tensidverbindungen (s. Tabelle 4.4) auf ihre oberflächenaktiven Eigenschaften im nasschemischen Si-Ätzprozess getestet. Tensid 2 besitzt wie Tensid 1 eine recht ähnliche chemische Struktur mit leichten Unterschieden in der Länge der Ethyl-Gruppen (s. Tab. C. 6). Die Verbindung liegt dabei in einer 10 wt.% wässrige Lösung vor. Vergleicht man Abb. B. 29 und Abb. B. 30 zeigt sich ein nahezu identisches Ätzcharakteristikum, auch wenn Tensid 2 zu einer stärkeren Neigung der Defektformation auf den {001}-Grundflächen tendiert. Aufgrund der strukturellen Verwandtschaft zu Tensid 1 wird vorerst auf eine weitere Optimierung verzichtet.

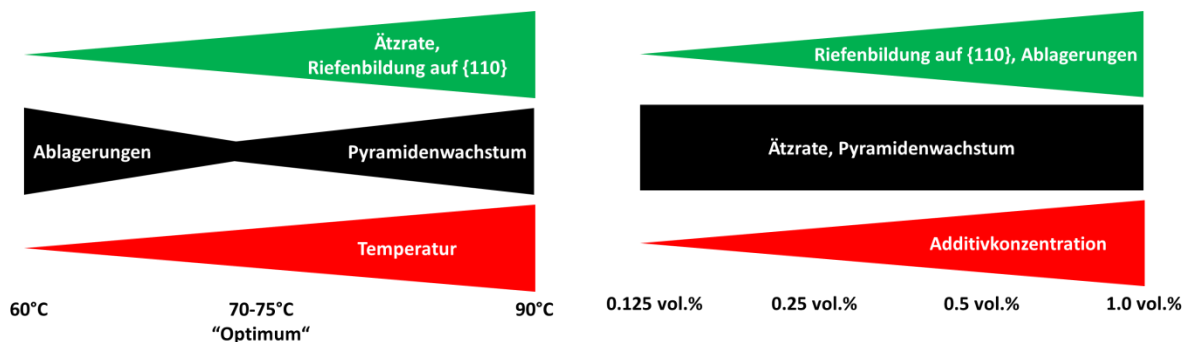


Abbildung 4.23: Einflusstendenzen der (links) Temperatur bei konstanter Additivkonzentration (Tensid 1) von 0.5 vol.% und (rechts) Additivkonzentration (Tensid 1) bei konstanter Temperatur von 70°C auf die Ätzresultatgüte mit 25 wt.% TMAH, 200U/min, 180min

Tensid 4 nimmt im Nachfolgenden eine Sonderrolle ein, da hiermit auch sehr tiefe Ätzungen bis zu 130µm defektfrei realisierbar sind, was bei den bisher untersuchten Additiven ein Problem darstellte. Die Dichte des Tensids liegt bei ca. 1.04 g/cm³.

Wie bereits erwähnt spielt die Konzentration des Additivs eine entscheidende Rolle in der realisierbaren Ätzprozessgüte. Tensid 4 besitzt eine kritische Mizellenkonzentration von etwa 0.02 vol.%. [Abb. B. 31](#) zeigt was geschieht wenn die CMC überschritten wird. Sehr hohe Additivkonzentrationen führen zur Ausbildung von Agglomeraten und oberflächigen Ablagerungen, die während der Ätzung zu einer Maskierung der Bodenoberfläche führen. Folge hieraus ist aufgrund der sehr hohen Konformität der Ätzlösung und der damit verbundenen geringen Unterätzung, dass die Defekte nicht die typische Geometrie einer Pyramide annehmen, sondern sich eher blasenförmige Strukturen bilden. Dieses Phänomen stützt die in [Abschnitt 4.3.8.4](#) dargelegte Hypothese zum Ursprung der Ätzdefekte durch eine temporäre, kreisrunde Mikromaskierung.

Unabhängig von der erheblich schlechteren Qualität der {001}-Oberfläche zeigen die Grabenseitenflächen vom Typ {110} bei einer Äztiefe von 75µm und einer Ätztemperatur von 90°C keinerlei Anzeichen von Defekten in Form von Riefen. Auch die Konformität des Ätzprozesses ist hervorragend. Durch Reduzierung der Additivkonzentration von 3.0 vol.% auf 0.17 vol.% kann die Dichte der oberflächigen Ätzdefekte weiter minimiert werden ([Abb. B. 32](#)). Die weitere Reduktion der Tensid 4 Zugabe auf 0.02 vol.% mit gleichzeitig leichter Senkung der Ätztemperatur auf 85°C führt nur noch zu einer sporadischen Defektbildung auf der {001}-Oberfläche. Die hohe Oberflächenqualität der {110}-nahe Seitenflanken wird nicht beeinflusst ([Abb. B. 33](#)).

Ein Einfluss des Grundmaterials auf die Ausbildung oberflächiger Defekte ist nicht auszuschließen. Der Wechsel auf das gedrehte Material GM1 mit gleichzeitiger Erhöhung der TMAH-Konzentration auf 25 wt.% führt zu nahezu defektfreien {001}- und auch {110}-Oberflächen. Die Tendenz der leichten Riefenbildung an den Grabenflanken resultiert dabei aus der leichten Fehljustage der Maskenöffnung zur <010>-Richtung und sinkt mit steigendem Justagewinkel ([Abb. B. 34](#)). Interessant ist das auf GM1 auch höhere Tensid 4 Konzentrationen von 0.1 vol.% zulässig ist. Erhöht man die Konzentration jedoch auf 0.4 vol.%, so kommt es wieder zu ersten Ablagerungen an den {110}-Flächen und damit zu einer verstärkten Riefenbildung ([Abb. B. 35](#)).

Eine Additivkonzentration von 0.2 vol.% gewährleistet bis zu einer Äztiefe von ca. 70µm eine hohe Konformität und eine defektfreie Oberflächenmorphologie der Gräben bei einer Ätztemperatur von 90°C ([Abb. B. 36](#)). Wird die Äztiefe auf 120µm erhöht kommt es aufgrund der erhöhten Reaktionskinetik zu einer verstärkten Riefenformation an den {110}-nahen Seitenflächen ([Abb. B. 37](#)). Eine Untersuchung des Temperatureinflusses scheint somit sinnvoll. Bei Äztiefen von ≥120µm kann des Weiteren ein Einfluss des Grundmaterials nicht ausgeschlossen werden.

Auf GM1 endet nach 120µm die Epitaxie, so dass die ursprünglichen Substrateigenschaften durchaus einen Effekt auf die Oberflächenmorphologie haben können. Erfolgt die Ätzung bei geringen Temperaturen von 60°C, dann ist nicht nur mit einer erheblichen Reduzierung der Ätzrate R_{100} zu rechnen, sondern auch mit dem Wachstum kleiner Pyramiden geringer Dichte ([Abb. B. 38](#)). Temperaturen von 70°C zeigen nahezu defektfreie Oberflächen. Die Ausbildung sehr präziser oktagonaler Pyramiden ist ein Zeichen für die gute Konformität des Ätzprozesses ([Abb. B. 39](#)). Erhöht man die Temperatur des Mediums auf 80°C, so erhält man bis zu einer Tiefe von etwa 80µm ein optimales Ätzergebnis ([Abb. B. 40](#)).

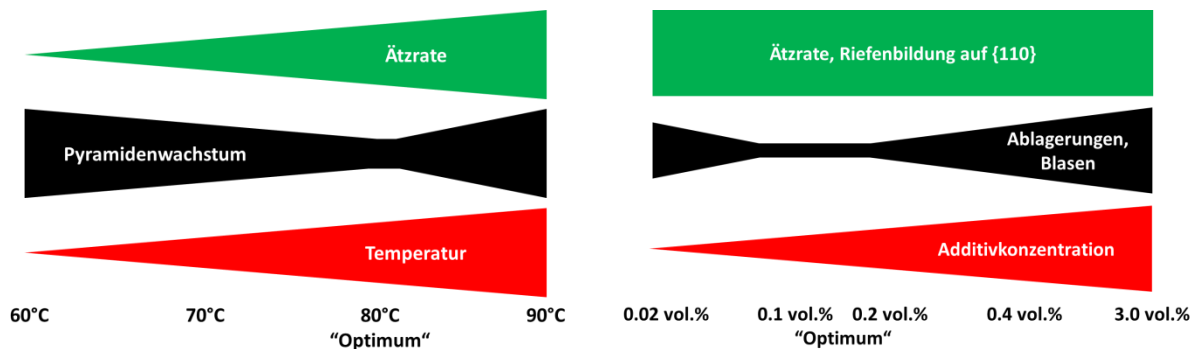


Abbildung 4.24: Einflusstendenzen der (links) Temperatur bei konstanter Additivkonzentration (Tensid 4) von 0.2 vol.% und (rechts) Additivkonzentration bei konstanter Temperatur von 70°C (rechts) auf die Ätzresultatgüte mit 25 wt.% TMAH, 200U/min

Abbildung 4.24 fasst den Einfluss der Temperatur und Tensid 4 Konzentration auf den Ätzprozess kurz zusammen.

Mit steigender Ätztiefe steigt auch wieder die Tendenz der Riefenbildung (Abb. B. 41). Somit ist zu vermuten, dass neben der Ätztemperatur, Lösungs- und Additivkonzentration noch weitere Faktoren den Prozess empfindlich beeinflussen können. Insbesondere kann ein Einfluss des Grundmaterials nicht ausgeschlossen werden. Eine detailliertere Untersuchung weiterer Faktoren erfolgt in Abschnitt 4.7.1 und Abschnitt 4.7.2.

4.4.3 Pyrazin und Oxidanzien

Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen oberflächenaktiven Substanzen zeigen bestimmte Aromate und Oxidationsmittel die Tendenz, dass sie die Ätzrate von {100}-Si steigern, während andere kristallographische Orientierungen weniger stark beeinflusst werden.

Pyrazin beispielsweise ist für dieses Phänomen bekannt, wird aber in der Regel wegen seinen aktiven Eigenschaften der Oberflächenoptimierung eingesetzt [89], [91], [92]. Über die Ursache der Wirkungsweise von Pyrazin im nasschemischen Ätzprozess ist nicht viel bekannt. Pyrazin stammt aus der Stoffgruppe der Heteroaromaten (Azabenzole) mit einer Summenformel von $C_4H_4N_2$ und einer Dichte von 1.03 g/cm^3 . Aufgrund seiner kompakten Struktur ist nicht von einer verstärkten Adsorption an SM-terminierten Ebenen auszugehen. In wie weit Pyrazin oberflächenaktive Eigenschaften aufweist wird in Abschnitt 4.9.8 geklärt. Bereits geringe Mengen von 0.14 vol.% Pyrazin führen zu einer erheblichen Steigerung der {100}-Ätzrate. Hierdurch kommt es auf einem (100)-orientierten Siliziumsubstrat zu einer verstärkten Unterätzung der Hartmaske in <010>-Richtung und damit zu einer starken Reduzierung der Ätzkonformität.

Die Gräben mit einer in <010>-orientierten Maskenöffnung werden von Seitenflächen aus einer Kombination von {110}- und {100}-Ebene gebildet (Abb. B. 42). Erhöht man die Ätztiefe, so kann die Präparation der {110}-Ebenen nahezu vollständig unterdrückt werden (Abbildung 4.25).

Neben Pyrazin können auch Oxidationsmittel für eine erhebliche Steigerung der {100}-Ätzrate sorgen. Typische Vertreter hierfür sind z.B. Wasserstoffperoxid (H_2O_2 , 35 wt.%) oder eine Lösung aus Jod (I_2) mit Kaliumiodid (KI) in Wasser, die aufgrund seines Erfinders *Jean Guillaume Lugol* auch Lugol'sche Lösung genannt wird. Den Substanzen ist gemein, dass eine Präparation der {110}-Ebenen nicht erfolgt (Tab. B. 17- Tab. B. 18).

Der Ätzprozess zeigt hinsichtlich der geringen Konformität als auch hohen Qualität der {001}-Oberflächen eine gewisse Unabhängigkeit von den Prozessbedingungen wie Lösungskonzentration und Ätztemperatur.

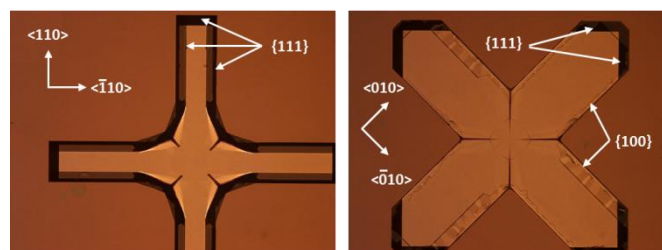


Abbildung 4.25: Ätzung auf GM0 mit 22 wt.% TMAH, 0.14 vol.% Pyrazin, 90°C, 200U/min, 120min, Ätztiefe $(111 \pm 1) \mu\text{m}$

Sowohl das hier untersuchte Pyrazin als auch die oxidierenden Verbindungen sind für die Realisierung eines mesaförmigen Randabschlusses somit nicht geeignet. Für die Generierung von vertikalen Strukturgeometrien, z.B. für die Erzeugung eines vertikalen Trenchabschlusses nach Abbildung 1.3, zeigen die Additive jedoch noch ein nicht ausgeschöpftes Anwendungspotential.

4.4.4 Fazit - Additivevaluierung I

Die bisherigen Untersuchungen zeigen einige potentiell gute Additivkandidaten, die eine defektfreie Realisierung eines von {110}-Ebenen begrenzten, mesaförmigen Randabschluss gewährleisten können.

Tabelle 4.5 fasst die Ergebnisse der bisherigen Additivevaluierung kurz nach einem Ampelsystem zusammen.

Tabelle 4.5: Additivbewertung I

Additiv	IPA	1-BuOH	2-BuOH	Iso-BuOH	tert-BuOH	HogoMax	1,2-Propandiol	Glyzerin	MonoEG	PEG600	PEG1500	Tensid 1	Tensid 2	Tensid 3	Tensid 4	Pyrazin	KI/I ₂	H ₂ O ₂
Konformität	gelb	grün	grün	grün	grün	gelb	rot	rot	grün	grün	grün	grün	grün	grün	grün	rot	rot	rot
Rauigkeit {111}	grün	grün	grün	grün	grün	grün	grün	grün	grün	grün	grün	grün	grün	grün	grün	grün	grün	grün
Rauigkeit {110}	grün	grün	gelb	grün	gelb	grün	grün	grün	gelb	grün	grün	grün	gelb	grün	grün	grün	grün	grün
Rauigkeit {001}	gelb	gelb	gelb	gelb	gelb	rot	gelb	grün	gelb	gelb	grün	grün	grün	grün	gelb	grün	grün	grün
Ätzrate	grün	grün	grün	grün	grün	grün	grün	grün	grün	grün	grün	grün	grün	grün	grün	grün	grün	grün
Bewertung	gelb	gelb	gelb	gelb	gelb	rot	rot	rot	gelb	gelb	grün	grün	gelb	grün	grün	rot	rot	rot

Legende

■ : unzureichend
■ : grenzwertig
■ : akzeptabel
■ : n.a.

Die Ergebnisse zeigen, dass besonders die Stoffgruppe der Tenside ein großes Potential aufweisen die Ätzprozessgüte gemäß den gesetzten Anforderungen zu optimieren. Auch einfache Alkohole sind tendenziell aufgrund ihrer guten Ätzkonformität hierfür geeignet.

Eine grenzwertige Gesamtbewertung der Additivqualität erfolgte i.d.R. bereits bei geringsten Abweichungen von den gewünschten Anforderungen des Ätzprozesses. Es ist zu berücksichtigen, dass selbst die in **Tabelle 4.5** gelb gekennzeichneten Additive eine ausreichend hohe Prozessgüte gewährleisten könnten, sofern eine entsprechende Optimierung bzgl. der Prozessparameter durchgeführt würde. Dabei muss die Additivart auf das zur Anwendung kommende Grundmaterial abgestimmt sein, da eine Abhängigkeit der Ätzergebnisse von der Dotierstoffkonzentration in dieser Arbeit bereits festgestellt wurde.

4.5 Maskenlayout "Grabenmaske"

Die bisher genutzte Multimaske ermöglicht aufgrund der unterschiedlichen integrierten Strukturgeometrien eine sehr einfache Beurteilung der Anisotropieeigenschaften der jeweiligen Ätzlösung. Allerdings zeigen sich auf Waferlevel lokal einige Inhomogenitäten bzgl. der Güte der Grabenseitenflächen. Während die Qualität der {111}-Ebenen nahezu unabhängig von den Prozessbedingungen ist, verändern sich die Homogenität der {110}-nahen Seitenflächen und die Unterätzung mit der Zeit. Dies zeigt sich besonders in den Strukturkavitäten deren Maskenöffnung im Vergleich zur eigentlichen Ätztiefe besonders groß ist. Diese Tatsache ist bereits ein Indiz, dass die für die reaktive Spezies zur Verfügung stehende Siliziumfläche (*engl.* open area) und der sich während der Ätzung lokal bildende höhere gelöste Si-Anteil die Güte des Ätzprozesses empfindlich beeinflussen kann.

Des Weiteren ist mit der bisher genutzten Maske eine Folgeprozessierung der zu realisierenden Diodenstruktur auf Waferlevel nach **Abbildung 4.1** nicht möglich, so dass in weiterer Folge eine zweite, chipangepasste "Grabenmaske" genutzt wird, deren Geometrien an die gewünschten Strukturanforderungen angepasst sind.

Abbildung 4.26 zeigt die zweidimensionale Darstellung des Maskenlayouts der im Folgenden verwendeten Grabenmaske.

Die Maskenöffnungen werden dabei senkrecht und parallel zum Flat ausgerichtet. Der Vorteil dieser einheitlichen Strukturorientierung ist besonders in Hinblick auf die Verfüllung (s. **Abschnitt 6.2.3**) der Kavitäten zu sehen, da so auch die Verfüllrichtung einheitlich verläuft.

Neben einer typisch rechtwinkligen Chipecke greift das Maskenlayout auch eine graduelle Verrundung der Ecke auf (Abbildung 4.26), die bereits in der Simulation gezeigt hat (Abbildung 4.27), dass hierdurch eine weitere Steigerung der effektiven Durchbruchspannung erreicht werden kann. Dabei werden sowohl kreisrunde Eckstrukturen als auch einfach- oder dreifachpolygone Geometrien mit unterschiedlichen Radien integriert. Aufgrund der recht unterschiedlichen Eigenschaften der zur Anwendung kommenden Ätzlösungen lassen sich jedoch noch keine Aussagen über die Konformität der Chipecke bzw. der geometriestimmenden Kristallfacetten treffen.

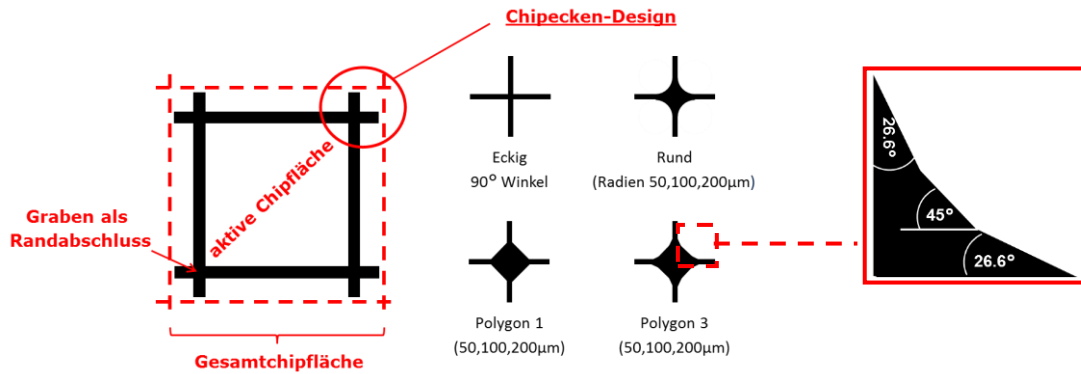


Abbildung 4.26: Maskenlayout ("Grabenmaske") mit unterschiedlichen Geometrien der Chipecke

Da als Substrate sowohl (100)-Si mit einem Flat in $\langle 110 \rangle$ -Richtung (GM0) als auch (100)-Wafer mit einem Flat in $\langle 010 \rangle$ -Richtung (GM1) zu Verfügung stehen, kann je nach Material der Randabschluss mit $\{111\}$ -nahen Seitenflächen oder mit $\{110\}$ -nahen Seitenflächen realisiert werden.

Da sich eine gewisse Unabhängigkeit der erreichbaren Qualität der $\{111\}$ -Ebenen von den Ätzbedingungen bereits gezeigt hat, wird für die weitere Prozessoptimierung nur das in Tab. C. 4 spezifizierte, gedrehte Grundmaterial (GM1) mit einem Hauptflat in $\langle 010 \rangle$ -Richtung verwendet. Dieses ist auf die weitere Prozessierung und die elektrischen Charakteristika des zu realisierenden Bauelementes nach Abbildung 4.1 angepasst.

Des Weiteren haben Simulationen gezeigt, dass ein Randabschluss mit einem 45° Winkel zur Oberfläche hinsichtlich der erreichbaren Durchbruchspannung effektiv besser geeignet ist, d.h. die Durchbruchspannung liegt ca. 17% höher (1045V/890V) als bei einem Abschluss mit einem Winkel von 55° , dessen Äquivalent die $\{111\}$ -Ebenen (54.7°) bilden.

Die prozessbedingte hohe Unterätzung der Hartmaske an den konvexen Ecken führt zur Realisierung von unterschiedlich facettierten, höher indizierten Ebenen mit höheren Flankenwinkeln. Diese Tatsache wird oftmals als eine Art Nachteil des nasschemischen Prozesses angesehen. Simulationen haben jedoch gezeigt, dass sich durch die lokale Erhöhung des Flankenwinkels an der Chipecke die Sperrfähigkeit steigern lässt. Die lokal konzentrierten Feldlinien werden aufgefächert, was zu einer Reduzierung der Feldstärke an der Chipkantenecke und damit zu einer Erhöhung der maximal zulässigen Durchbruchspannung U_{DB} führt.

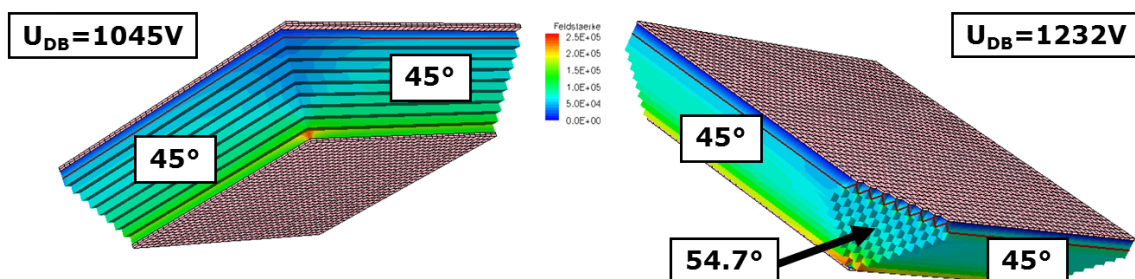


Abbildung 4.27: Simulation der lokalen Feldstärkenverteilung und Durchbruchspannung U_{DB} an einer Chipkante ohne Feldplatte. Der Flankenwinkel der Chipkante beträgt 45° mit perfekt konvexer Ecke (links) und facettierte Ecke (rechts)

Abbildung 4.27 zeigt Simulationsergebnisse einer lokalen Feldstärkenüberhöhung an einer Chipkantenecke, wobei die Kanten der Mesa-Struktur durch $\{110\}$ -Ebenen mit einem Winkel von 45° zur Oberfläche gebildet werden.

Durch die prozessbedingte Unterätzung der Maske kommt es an der Chipkantenecke zur Ausbildung einer facettierten $\{111\}$ -Ebene, die mit 54.7° einen um fast 10° höheren Winkel als die Kanten der Mesa-Struktur ausweist. Hieraus resultiert eine Steigerung der Sperrspannung um bis zu 200V. Wie bereits erwähnt lässt sich eine weitere Steigerung der Sperrfestigkeit durch eine graduelle Verrundung der Chipkantenecke erreichen. [162] Hierfür ist eine stetige Steigerung des Flankenwinkels mit steigender Wegstrecke bis zur Chipkantenecke Grundvoraussetzung für die lokale Auffächerung der Feldlinien.

Abbildung 4.28 zeigt eine mögliche Ausführungsform, bei der eine $\{311\}$ -Ebene, mit einem Winkel von 46.5° , direkt an die $\{110\}$ -Seitenflanke anschließt und letztendlich an der Chipkantenecke in eine $\{111\}$ -Ebene übergeht [166].

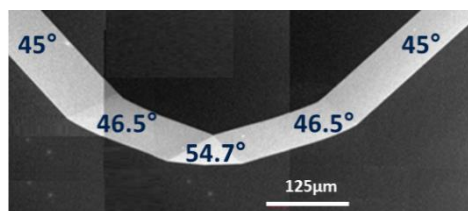


Abbildung 4.28: Graduelle Verrundung einer konvexen Chipecke zur Reduzierung einer lokalen Feldstärkenüberhöhung

4.6 Additivevaluierung II

Eine Bewertung der Additive erfolgte bisher rein qualitativ. Voruntersuchungen (s. Abschnitt 4.4) zeigten i.A. eine relativ hohe Unabhängigkeit von der Ätzrate R_{100} von der Additivkonzentration, während die Konzentration der TMAH-Grundlösung und die Ätztemperatur einen wesentlichen Einfluss auf die Ätzrate und die Oberflächenmorphologie ausübte.

Durch Ausnutzung spezieller Strukturgeometrien (z.B. Wagenrad, Insel- und Lockstrukturen) konnte die Unterätzung der Hartmaske und die damit verbundene Konformität des Ätzprozesses visuell kenntlich gemacht werden. Einige Additive (z.B. 2-Butanol, tert-Butanol, Tensid 4) zeigten bisher eine relativ hohe Abhängigkeit von der Art und Dotierung des Grundmaterials, was dazu führt, dass letztendlich keine pauschalen Angaben über ein optimales Additiv oder die dazu optimalen Prozessbedingungen gemacht werden können.

Die Entwicklung idealer Prozessparameter ist somit nach wie vor an die gewünschten Anforderungen hinsichtlich Geometrie, Strukturtreue und Oberflächengüte an das gegebene Grundmaterial anzupassen. Die nachfolgenden quantitativen Untersuchungen zielen wie bisher auf die Herstellung defektfreier $\{001\}$ -Bodenflächen und auf die Generierung spiegelnd glatter $\{110\}$ -Ebenen. Hierdurch werden besonders hohen Anforderungen an die Prozessbedingungen der Ätzung gestellt. Bei der Untersuchung werden jedoch nicht alle in Tabelle 4.4 angeführten Additive berücksichtigt. Des Weiteren haben Voruntersuchungen (Tabelle 4.5) gezeigt, dass in Abhängigkeit von der Lösungskomposition auch vertikale Strukturen bei entsprechender Maskenorientierung auf (100) -Si realisiert werden können. Dieses Phänomen wird in Kapitel 5 weiter ausgeführt.

Die Beschreibung der Einflussfaktoren Temperatur und TMAH-Konzentration erfolgt dabei anhand der ermittelten Messdaten. Die zu den Messdaten aufgenommenen Bilddaten sind im Anhang B zu finden. Während die Additivkonzentration je nach Stoffgruppe konstant gehalten wird, kann die TMAH-Grundlösung in einem Konzentrationsbereich zwischen 15 wt.% und 25 wt.% vorliegen. Hierdurch ist gleichzeitig eine Aussage über die Effektivität und Güte des Additivs hinsichtlich der erreichbaren Oberflächenqualität möglich. TMAH-Konzentrationen kleiner 15 wt.% sind aufgrund der starken Neigung zur oberflächigen Defektbildung eher ungeeignet für die gewünschten Anforderungen bzw. nur mit einem unverhältnismäßig hohen Additivanteil kontrollierbar.

Neben Ätzrate und Unterätzung werden vor allem die Art und Qualität der realisierten Oberflächen bewertet. Aufgrund der Ätztiefe und der teilweise relativ rauen Oberflächenmorphologie des Ätzbodens mit Strukturhöhen von mehr als 1 µm kann eine oberflächige Untersuchung mit Hilfe der Atomkraftmikroskopie (*engl.* atomic force microscopy, AFM) nicht durchgeführt werden. Auch Messungen mit Hilfe der Profilometrie liefern aufgrund starker Schwankungen der mittleren Rauigkeit in Abhängigkeit vom Ort und der gewählten Scanlänge keine aussagekräftigen Messwerte. Da auch die Vermessung der Rauigkeiten der Strukturseitenflanken mit diesen Methoden nicht möglich ist, kann vorerst nur eine qualitative optische Beschreibung der Oberflächen erfolgen. Dies ergibt jedoch keinerlei Nachteile in Hinblick auf die gesetzten Anforderungen und Ziele.

Aufgrund der Tatsache, dass auch Alkohole mit niedrigen Siedepunkten (z.B. IPA) verwendet werden und dass die bisherigen Ergebnisse zeigen, dass bei hohen Temperaturen um 90°C i.d.R. eine relativ raue, mit Riefen und Pyramiden belastete Oberfläche resultiert, wird eine entsprechende Quantifizierung der Parameter "Ätzrate" und "Unterätzung" nur bei Temperaturen bis maximal 80°C durchgeführt. Die Ätzdauer richtet sich neben der angestrebten Ätztiefe von mindestens 20µm nach der zur Anwendung kommenden Ätztemperatur. Aufgrund der Tatsache, dass der Einfluss der Ätztemperatur in additivmodifizierten Ätzlösungen nicht eindeutig geklärt ist, werden die Zeiten der folgenden Ätzungen konstant gehalten. Wenn nicht anders erwähnt, gelten die in [Tabelle 4.6](#) aufgeführten Bedingungen.

Tabelle 4.6: Ätzzeiten in Abhängigkeit von der Ätztemperatur

Ätztemperatur	Ätzzeit
60°C	180min
70°C	120min
80°C	60min

Dabei wird die Ätztiefe des Grabens nach der Ätzung mit einem der in [Abschnitt 3.3.7.1](#) erwähnten Verfahren ermittelt. Die Unterätzung in <010>-Richtung wird unter der Annahme, dass die Maskenkante während der Ätzung nicht weiter angegriffen wird, mit Hilfe einer geeigneten Software aufgenommen. Mit [Gleichung 3.21](#) ergibt sich hiermit die Unterätzung U_c in Prozent. Bei der Vermessung der Unterätzung ist eine maximal Abweichung von ±6% möglich und erklärt damit Werte für Maskenunterätzungen >100%.

Des Weiteren zeigen die Daten hinsichtlich Unterätzung und Ätzrate nicht immer eindeutige Tendenzen bzw. eindeutige Abhängigkeiten von der Konzentration und/oder Temperatur der Ätzlösung. Ursache des Phänomens ist die geringe Statistik aufgrund der eingeschränkten Probenanzahl von maximal 3 Proben pro Prozessbedingung. Für vielversprechende Additive ist somit im Anschluss eine weitere Optimierung der Prozessparameter notwendig, um eine hohe Güte und Reproduzierbarkeit des Ätzprozesses zu gewährleisten.

Die Beschreibung der {001}-Oberflächenmorphologie erfolgt nach einer subjektiven Skala in fünf unterschiedlichen Stufen. Während in Stufe 1 die Oberfläche keinerlei Defekte in Form von Pyramiden oder Ablagerungen zeigt, steigt mit zunehmender Stufe die Anzahl und Dichte der Pyramiden. Stufe 5 bildet dabei eine Art Sonderfall. [Abbildung 4.29](#) zeigt Beispiele unterschiedlicher {001}-Oberflächenmorphologien, mit denen eine entsprechende Einteilung möglich ist.

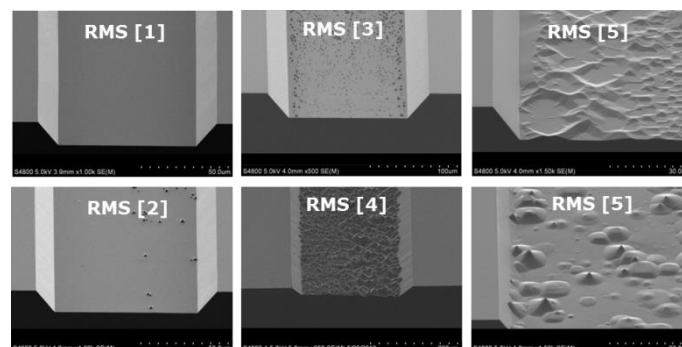


Abbildung 4.29: Beispiele unterschiedlicher {001}-Oberflächenmorphologien auf GM0

Der Einsatz unterschiedlicher oberflächenaktiver Substanzen kann zur Ausbildung unförmiger, mit Blasen oder Waben behafteten Oberflächen führen. Die sehr geringe Uniformität der {001}-Ätzung ist somit mit der geringsten Qualitätsstufe zu bewerten (Stufe 5).

Die quantitative Additivevaluierung wird im Nachfolgenden beispielhaft anhand einer reinen TMAH-Grundlösung näher erörtert (Abbildung 4.30). Weitere Mess- und Bilddaten der Ätzergebnisse von TMAH unter Einfluss der in Tabelle 4.4 aufgeführten Additive sind im Anhang B (Abb. B. 46 - Abb. B. 62) zu finden und werden in Tabelle 4.7 - Tabelle 4.10 zusammengefasst.

Mit steigender Ätztemperatur bzw. sinkender TMAH-Konzentration kann mit einem Anstieg der Ätzrate von bis zu 12.6 $\mu\text{m/h}$ gerechnet werden. Während TMAH-Konzentrationen bis 20 wt.% relativ raue und stark mit Pyramiden belastete {001}-Oberflächen erzeugen, sind diese bei einer Konzentration von 25 wt.% über den gesamten Temperaturbereich (60-80°C) defektfrei (Abbildung 4.30).

Sehr interessant ist die Entwicklung der Grabenseitenflächen für Maskenöffnungen, die in Richtung <010> orientiert sind. Wie bereits in Abschnitt 4.3.7 gezeigt ist die in <010>-Richtung sich bildende Flankenengeometrie abhängig von den Ätzratenverhältnissen unterschiedlicher kristallographischer Orientierungen. In Abhängigkeit von den Ätzbedingungen können sowohl senkrechte {100}-Ebenen, um 45° zur {001}-Oberfläche geneigte {110}-Ebenen, als auch eine Kombination beider Typen die Geometrie der Grabenflanke bestimmen. Nimmt man nun zusätzlich die optische Qualität dieser speziellen Ebenen mit auf, so kann eine subjektive Bewertung der Flankenstruktur in vier Stufen erfolgen.

Stufe 1 beschreibt eine zur Oberfläche exakt um 90° ausgerichtete Flanke vom Typ {100}. Eine Aussage über die Oberflächenmorphologie der Ebene kann mit Hilfe der Auflichtmikroskopie nicht erfolgen. Untersuchungen (s. Abschnitt 5.2.2) haben jedoch gezeigt, dass die Qualität der Ebenen relativ unabhängig von den Prozessbedingungen und i.d.R. sehr hochwertig ist.

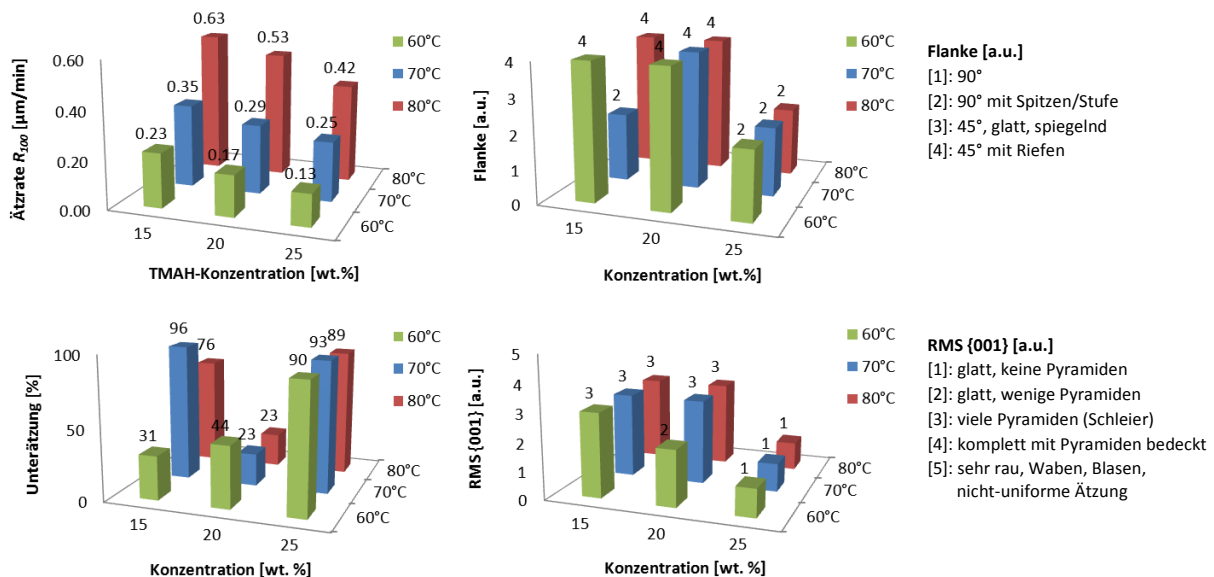


Abbildung 4.30: Bewertung der Ätzrate, Unterätzung, Rauigkeit und Ebenenpräparation auf GM1 unter Anwendung einer rein wässrigen Ätzlösung bei unterschiedlichen TMAH-Konzentrationen und Temperaturen

Eine Kombination der {100} und {110}-Ebene fällt in Stufe 2. Während im oberen Teil der Grabenflanke die {100}-Ebene dominiert, bildet sich am Fuß meist eine um 45° geneigte Stufe vom Typ {110}. Auch die Ausbildung vereinzelter Spitzen am Flankenboden ist denkbar.

Gilt $R_{100} > R_{110}$ so werden in <010>-Richtung nur Ebenen des Typs {110} gebildet. Je nach Ätzbedingung kann die Oberfläche glatt (Stufe 3) oder durch Riefen (Stufe 4) gekennzeichnet sein.

Abbildung 4.31 zeigt Beispiele der unterschiedlichen Flankenengeometrie in <010>-Richtung, nach der eine entsprechende Einteilung möglich ist.

Während prinzipiell bis 20 wt.% TMAH die Grabenflanke durch Ebenen des Typs {110} gekennzeichnet ist, zeigt sich bei 25 wt.%, unabhängig von der Ätztemperatur, eine Unterdrückung der Präparation der {110}-Ebenen (Tab. B. 1).

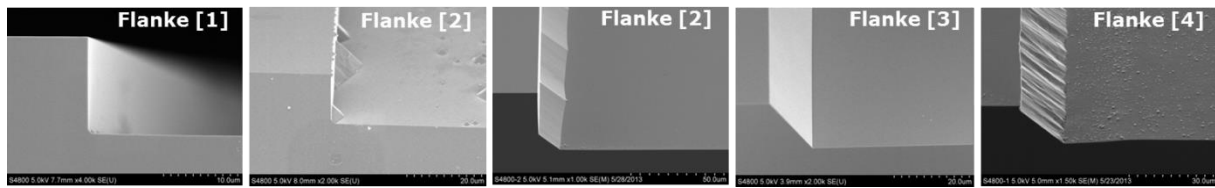


Abbildung 4.31: Beispiele unterschiedlicher Flankengeometrien bei der Grabenätzung auf GM1 in <010>-Richtung

Dies Resultat bestätigt somit die Angaben in der Literatur [128], dass für TMAH-Konzentrationen >20 wt.% gilt $R_{110} > R_{100}$. Aufgrund der erhöhten {110}-Ätzrate und der damit verbunden hohen Unterätzung der Hartmaske von annähernd 100%, werden die Seitenflächen ausschließlich von {100}-Ebenen gebildet. Die Ätzung bei 70°C mit 15 wt.% TMAH zeigt eine Kombination beider Ebenen.

Konventionsmäßig fällt eine solche Geometrie in Stufe 2 der Flankenbewertung, da i.d.R. 80% der Flanke von {100}-Ebenen gebildet werden, während am Flankenboden eine 45° Stufe ({110}-Ebene) den Übergang zur {001}-Ebene bildet. Die {110}-Flanken erscheinen insgesamt stark facettiert. Für die Herstellung defektfreier, mesaförmiger Grundstrukturen ist somit der Einsatz reiner TMAH-Lösungen nicht geeignet.

Tabelle 4.7 – Tabelle 4.10 fasst die im Anhang B aufgeführten Ergebnisse einer TMAH-Lösung unter Einfluss der in Tabelle 4.4 aufgeführten Additive in Abhängigkeit von den unterschiedlichen Prozessbedingungen für die Parameter Ätzrate, Unterätzung, {001}-Oberflächenrauigkeit und Flankengeometrie in <010>-Richtung kurz zusammen.

Tabelle 4.7: Zusammenfassung der Additivevaluierung II für die Gruppe der einwertigen Alkohole (10 vol.%)

	Additiv (10 vol.%)	IPA			1-BuOH			2-BuOH			iso-BuOH			tert-BuOH		
	TMAH-Konzentration [wt.%]	15	20	25	15	20	25	15	20	25	15	20	25	15	20	25
60°C	Ätzrate [$\mu\text{m}/\text{min}$]	0.20	0.15	0.13	0.18	0.15	0.13	0.20	0.15	0.12	0.20	0.15	0.12	0.20	0.16	0.12
	Flanke	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	3	3	4
	Rauigkeit auf {001}	1	2	1	2	2	1	2	1	1	3	2	1	3	3	4
	Unterätzung in <010> [%]	101	31	94	64	73	94	53	59	103	55	59	103	33	38	94
70°C	Ätzrate [$\mu\text{m}/\text{min}$]	0.32	0.28	0.23	0.29	0.28	0.23	0.27	0.25	0.23	0.33	0.27	0.22	0.29	0.26	0.20
	Flanke	4	4	4	4	4	3	3	4	3	4	4	3	3	4	3
	Rauigkeit auf {001}	3	3	1	2	2	1	2	1	1	3	1	1	3	1	1
	Unterätzung in <010> [%]	4	45	91	47	41	89	35	40	75	33	43	91	17	24	58
80°C	Ätzrate [$\mu\text{m}/\text{min}$]	0.55	0.52	0.35	0.47	0.42	0.40	0.48	0.45	0.42	0.48	0.42	0.37	0.53	0.37	0.33
	Flanke	4	4	3	4	4	3	3	3	3	3	4	3	4	4	3
	Rauigkeit auf {001}	3	3	1	1	2	1	3	2	2	2	1	1	3	2	2
	Unterätzung in <010> [%]	23	11	40	31	32	86	26	63	54	43	27	80	13	24	49

Legende:

Flanke [a.u.]

- [1]: 90°
- [2]: 90° mit Spitzen/Stufe
- [3]: 45°, glatt, spiegelnd
- [4]: 45° mit Riefen

RMS {001} [a.u.]

- [1]: glatt, keine Pyramiden
- [2]: glatt, wenige Pyramiden
- [3]: viele Pyramiden (Schleier)
- [4]: komplett mit Pyramiden bedeckt
- [5]: sehr rau, Waben, Blasen, nicht-uniforme Ätzung

	: unzureichend
	: grenzwertig
	: akzeptabel

Tabelle 4.8: Zusammenfassung der Additivevaluierung II für die Gruppe der mehrwertigen Alkohole (10 vol.%)

	Additiv (10 vol.%)	1,2Propandiol			Glyzerin			MonoEG			PEG600			PEG1500		
	TMAH-Konzentration [wt.%]	15	20	25	15	20	25	15	20	25	15	20	25	15	20	25
60°C	Ätzrate [$\mu\text{m}/\text{min}$]	0.20	0.15	0.11	0.21	0.17	0.14	0.21	0.15	0.13	0.13	0.10	0.08	0.11	0.10	0.09
	Flanke	4	3	4	3	3	4	4	3	3	4	3	3	3	3	3
	Rauigkeit auf {001}	3	3	2	4	4	3	4	4	3	2	2	1	2	2	3
	Unterätzung in <010> [%]	75	14	101	12	5	92	42	14	105	73	34	62	45	59	41
70°C	Ätzrate [$\mu\text{m}/\text{min}$]	0.36	0.28	0.23	0.37	0.32	0.26	0.37	0.30	0.23	0.21	0.15	0.14	0.19	0.17	0.16
	Flanke	4	3	4	3	4	4	4	4	3	4	3	3	3	3	3
	Rauigkeit auf {001}	3	3	2	3	4	3	4	4	2	2	2	1	3	5	3
	Unterätzung in <010> [%]	91	11	99	99	13	30	37	13	106	37	13	106	34	21	25
80°C	Ätzrate [$\mu\text{m}/\text{min}$]	0.57	0.52	0.38	0.62	0.53	0.42	0.60	0.52	0.43	0.33	0.28	0.25	0.25	0.28	0.32
	Flanke	3	4	3	3	4	3	4	4	3	4	3	3	3	3	3
	Rauigkeit auf {001}	3	3	1	3	4	3	3	4	2	2	2	1	5	5	3
	Unterätzung in <010> [%]	103	23	94	89	8	31	94	9	100	21	19	22	19	19	15

Tabelle 4.9: Zusammenfassung der Additivevaluierung II für die Gruppe der Tenside (0.5 vol.%)

	Additiv (0.5 vol.%)	Tensid 1			Tensid 2			Tensid 3			Tensid 4		
	TMAH-Konzentration [wt.%]	15	20	25	15	20	25	15	20	25	15	20	25
60°C	Ätzrate [$\mu\text{m}/\text{min}$]	0.17	0.16	0.15	0.08	0.14	0.12	0.12	0.16	0.13	0.08	0.08	0.14
	Flanke	4	4	4	3	3	3	3	3	3	4	3	3
	Rauigkeit auf {001}	5	2	1	5	5	1	5	5	2	5	5	3
	Unterätzung in <010> [%]	17	32	36	43	20	30	36	28	28	67	57	39
70°C	Ätzrate [$\mu\text{m}/\text{min}$]	0.32	0.26	0.23	0.15	0.26	0.23	0.16	0.26	0.23	0.11	0.15	0.25
	Flanke	4	4	4	3	3	3	3	3	3	4	3	3
	Rauigkeit auf {001}	5	2	1	5	5	2	5	5	2	5	5	2
	Unterätzung in <010> [%]	16	18	33	34	14	22	52	21	23	72	52	36
80°C	Ätzrate [$\mu\text{m}/\text{min}$]	0.50	0.45	0.38	0.25	0.45	0.40	0.37	0.45	0.43	0.17	0.49	0.42
	Flanke	4	4	3	3	3	3	3	3	3	4	4	3
	Rauigkeit auf {001}	5	2	2	5	5	3	5	5	2	5	5	1
	Unterätzung in <010> [%]	14	17	22	15	14	20	10	12	20	68	20	24

Legende:**Flanke [a.u.]**

[1]: 90°

[2]: 90° mit Spitzen/Stufe

[3]: 45°, glatt, spiegelnd

[4]: 45° mit Riefen

RMS {001} [a.u.]

[1]: glatt, keine Pyramiden

[2]: glatt, wenige Pyramiden

[3]: viele Pyramiden (Schleier)

[4]: komplett mit Pyramiden bedeckt

[5]: sehr rau, Waben, Blasen, nicht-uniforme Ätzung

	: unzureichend
	: grenzwertig
	: akzeptabel

Tabelle 4.10: Zusammenfassung der Additivevaluierung II für die Gruppe der Aromaten und Oxidationsmittel (0.5 vol.%)

	Additiv (0.5 vol.%)	Pyrazin			KI/I ₂			H ₂ O ₂			TMAH 25 wt.%		
	TMAH-Konzentration [wt.%]	15	20	25	15	20	25	15	20	25	15	20	25
60°C	Ätzrate [µm/min]	0.26	0.19	0.15	0.24	0.17	0.14	0.09	0.08	0.08	0.23	0.17	0.13
	Flanke	2	2	1	1	1	1	1	1	1	4	4	2
	Rauigkeit auf {001}	2	2	1	5	3	3	2	2	1	3	2	1
	Unterätzung in <010> [%]	91	98	98	92	93	89	86	112	83	31	44	90
70°C	Ätzrate [µm/min]	0.45	0.33	0.27	0.45	0.33	0.31	0.18	0.15	0.15	0.35	0.29	0.25
	Flanke	2	2	1	1	1	1	1	1	1	2	4	2
	Rauigkeit auf {001}	2	2	1	5	3	3	2	1	1	3	3	1
	Unterätzung in <010> [%]	98	101	94	100	102	96	90	94	87	96	23	93
80°C	Ätzrate [µm/min]	0.77	0.60	0.47	0.80	0.60	0.53	0.35	0.30	0.30	0.63	0.53	0.42
	Flanke	2	2	1	1	1	1	1	1	1	4	4	2
	Rauigkeit auf {001}	2	2	1	5	2	1	1	1	1	3	3	1
	Unterätzung in <010> [%]	99	95	93	94	96	100	92	89	89	76	23	89

Legende:**Flanke [a.u.]**

[1]: 90°

[2]: 90° mit Spitzen/Stufe

[3]: 45°, glatt, spiegelnd

[4]: 45° mit Riefen

RMS {001} [a.u.]

[1]: glatt, keine Pyramiden

[2]: glatt, wenige Pyramiden

[3]: viele Pyramiden (Schleier)

[4]: komplett mit Pyramiden bedeckt

[5]: sehr rau, Waben, Blasen, nicht-uniforme Ätzung

	: unzureichend
	: grenzwertig
	: akzeptabel

4.6.1 Fazit – Additivevaluierung II

Die bisherigen Ergebnisse zeigen, dass selbst unter den Additiven, die eine hohe Konformität (geringe Unterätzung) gewährleisten können, erhebliche Unterschiede bezüglich Ätzrate und Oberflächengüte existieren. Die [Tabelle 4.7](#) - [Tabelle 4.10](#) fassen die Resultate der zweiten Additivevaluierung kurz zusammen. Dabei kann die Ätzrate der Lösungen im Grunde vernachlässigt werden, da vorerst nur eine hohe Qualität der Strukturzeugung zu gewährleisten ist. Hinsichtlich der Unterätzung in <010>-Richtung werden alle Werte >50% als kritisch bewertet, wobei eine geringe Rauigkeit in Form von Defekten (Stufe 2) noch akzeptiert wird.

Sowohl rein wässrige TMAH-Lösungen als auch mit Oxidationsmittel und Pyrazin modifizierte Lösungen sind nicht geeignet, die in [Abschnitt 4.1.1](#) gewünschten Anforderungen hinsichtlich der Flankenart und -qualität zu erfüllen. Auch bei der Verwendung einfacher Alkohole zeigt sich oftmals nur ein sehr limitiertes Prozessfenster.

Besonders Alkoholmoleküle mit langen Kohlenwasserstoffketten (großer Alkylgruppe) und tensidförmige Verbindungen scheinen für die additive Anwendung im nasschemischen Siliziumätzprozess geeignet. Aufgrund der bisher nur geringen Ätztiefe der Gräben lassen sich noch keine konkreten Aussagen über die Oberflächengüte bei entsprechender Grabentiefe von ca. 120µm machen. Die teilweise erheblichen Unterschiede zu den Ergebnissen aus der ersten Evaluierungsphase machen eine weitere Optimierung der Prozessparameter somit unerlässlich.

[Tabelle 4.11](#) zeigt in Abhängigkeit vom Additiv eine Zusammenstellung der bisher ermittelten Prozessparameter, die ein annähernd optimales Ätzergebnis gewährleisten können.

Tabelle 4.11: Zusammenfassung der optimalen Prozessparameter vielversprechender Additiver zur TMAH-Modifikation

Additiv	Additiv-Konzentration [vol.%]	TMAH-Konzentration [wt.%]	Ätztemperatur [°C]
<i>IPA</i>	10	25	80
<i>1-BuOH</i>	10	25	70-80
<i>2-BuOH</i>	10	20-25	70-80
<i>iso-BuOH</i>	10	15-25	80
<i>tert-BuOH</i>	10	25	70-80
<i>PEG600</i>	10	20 (25)	60-80 (80)
<i>PEG1500</i>	10	15-20	60
<i>Tensid 1</i>	0.5	25	80
<i>Tensid 2</i>	0.5	25	70-80
<i>Tensid 3</i>	0.5	25	60-80
<i>Tensid 4</i>	0.5	25	70-80

4.7 Additivevaluierung III – Tiefenoptimierung

Die in [Abbildung 4.1](#) dargestellte Diodenstruktur benötigt einen mesaförmigen Randabschluss in der Vertikalen. Dabei bestimmt in der Regel die Spannungsklasse die entsprechende Chipdicke bzw. in diesem Fall die Ätztiefe des Grabens. Für die Bewertung der Güte des Additivs hinsichtlich seiner Eigenschaften für tiefe Ätzungen sind Ätztiefen von $>>70\mu\text{m}$ notwendig. Diese wurden jedoch bisher nur selten überschritten. Bereits einige Ergebnisse aus der Additivevaluierung I ([Abschnitt 4.4](#)) haben gezeigt, dass es bei Langzeitätzungen mit Ätztiefen bis $120\mu\text{m}$ zu einem Anstieg der Rauigkeit der prägnanten Oberflächen kommen kann. Im Nachfolgenden wird deshalb eine Ätztiefe von $110\mu\text{m}$ bis $130\mu\text{m}$ für die Strukturzeugung anvisiert.

Neben der Qualität der erzeugten Oberflächen wird auch auf die Geometrie der Chipecken geachtet. Da scharf strukturierte Kanten für eine Feldstärkenüberhöhung im Randbereich sorgen und damit die effektiv erreichbare Durchbruchspannung des Bauelements reduzieren, wird i.d.R. eine graduelle Verrundung der Chipecke gewünscht. Hierfür wurden nach [Abbildung 4.26](#) unterschiedliche Chipecckendesigns in das Layout der Grabenmaske integriert.

Im Nachfolgenden werden einige wenige Additive aus [Tabelle 4.11](#) hinsichtlich ihrer Einsatzfähigkeit und Güteeigenschaften näher untersucht.

Die alkoholische Verbindung tert-Butanol zeigte bisher ein Optimum bei einer TMAH-Konzentration von 25 wt.% und einer Ätztemperatur von 70-80°C. Eine entsprechende Langzeitätzung bei diesen Prozessparametern bestätigte eine sehr konstante Ätzrate. Nachteilig ist jedoch der Anstieg der Unterätzung in $\langle 010 \rangle$ -Richtung um einen Faktor 2 ([Abb. B. 63](#)).

Neben einer verstärkten Defektbildung auf der $\{001\}$ -Grundfläche in Form von Pyramiden zeigt sich eine erhebliche Riefenbildung an $\{110\}$ -orientierten Seitenflächen. Des Weiteren ist aufgrund der hohen Unterätzung von 42% die Facettierung der Chipecken stärker ausgeprägt. Besonders an der polygonen Eckstruktur des Chips 9 erkennt man eine Reihe von Stufen ([Abb. B. 63](#)). Der Einsatz von tert-BuOH liefert ohne weitere Konzentrationsoptimierung des Additivs somit nicht die gewünschte Ätzqualität.

Während der Einsatz von Tensid 1 bei einer TMAH-Konzentration von 25 wt.% und 80°C zu einer starken Riefenbildung an $\{110\}$ -nahen Oberflächen führt ([Abbildung 4.32](#)), zeigt sich die $\{001\}$ -Oberfläche nahezu defektfrei. Pyramiden sind nur vereinzelt mit sehr geringer Dichte und Größe auf der Oberfläche wahrnehmbar. Auch die Unterätzung in $\langle 010 \rangle$ -Richtung reduziert sich um bis zu 5%. Ursache hierfür kann der steigende gelöste Si-Anteil mit steigender Ätztiefe (s. [Abschnitt 4.7.2](#)) und die daraus resultierende Veränderung der Konzentration in Richtung 20 wt.% TMAH sein.

Da die hier vorliegende $\{110\}$ -Oberflächengüte nicht die gesetzte Qualitätsanforderung erfüllt, wird die Ätztemperatur auf 70°C reduziert, um so einen selektiveren Ätzabtrag bei verminderter Reaktionskinetik zu gewährleisten. [Abb. B. 64](#) zeigt, dass hierdurch keine Verbesserung der $\{110\}$ -Oberflächenqualität erreicht werden kann. Nachteilig durch die Reduzierung der Ätztemperatur zeigt sich der leichte Anstieg der Unterätzung um 2% sowie eine Defektbildung durch oberflächige Ablagerungen in den Eckbereichen.

Wird ohne Wasserrückführung (Kühler) geätzt, erhöht sich die Unterätzung um weitere 3% bei einer leicht höheren Ätzrate ([Abb. B. 65](#)).

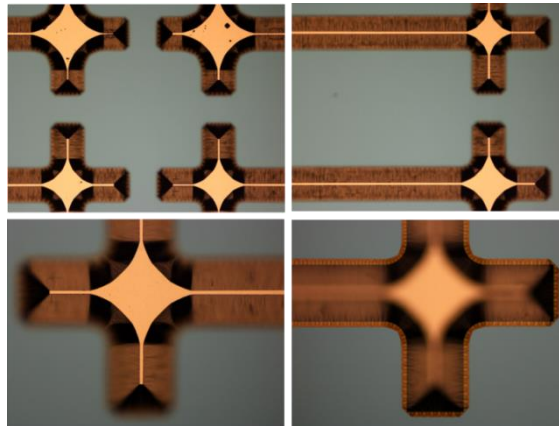


Abbildung 4.32: Ätzergebnis auf GM1 mit 25% TMAH, 0.125 vol.% Tensid 1, 80°C, 200U/min, 6h, Ätztiefe (139±3)µm, Unterätzung 24µm (17%)

Durch eine weitere Reduzierung der Ätztemperatur auf 60°C kann eine Riefenbildung an den {110}-nahen Oberflächen ebenfalls nicht unterdrückt werden ([Abb. B. 66](#)). Ein weiterer Anstieg der Unterätzung auf bis zu 23% ist ebenfalls hinsichtlich der Strukturtreue des Ätzprozesses ungünstig.

Während lokal inhomogen geätzte Bereiche durch tensidförmige Ablagerungen nicht erkennbar sind, kommt es zu einem geringen Anstieg der Pyramidenformation auf der {001}-Grundfläche. Insgesamt ist Tensid 1 ohne weitere Optimierung einzelner Prozessparameter hiermit nicht für Ätztiefen $\geq 120\mu\text{m}$ geeignet.

Ähnlich wie Tensid 1 zeigt auch Tensid 3 in der zweiten Evaluierungsphase nahezu optimale Ergebnisse im Konzentrationsbereich um 25 wt.% TMAH. Der wesentliche Vorteil gegenüber Tensid 1 ist jedoch die relative Unabhängigkeit der Flankengüte, Unterätzung und {001}-Oberflächenrauigkeit von der Temperatur.

Bei Verwendung von Tensid 3 liefern nach [Abb. B. 58](#) Ätztemperaturen im Bereich zwischen 60°C und 80°C nahezu optimale Ergebnisse. Eine optimale Additivkonzentration von ≤ 0.125 vol.% konnte bereits in [Abschnitt 4.4.2](#) bestimmt werden.

Die erste Ätzung mit 25 wt. % TMAH, 0.125 vol.% Tensid 3 bei 70°C zeigte erneut die immense Bedeutung der Rückführung von Wasser, das während des Ätzprozesses durch Verdunstung dem Lösungssystem verloren geht. Eine 12 stündige Ätzung bei 70°C führte zu einem Wasserverlust von etwa 600ml eines insgesamt mit 8 Liter angesetzten Lösungsvolumens. Die hieraus resultierende Veränderung der TMAH-Konzentration zu höheren Konzentration führte wiederum zu einer verstärkten Agglomeratbildung auf der {001}-nahen Oberfläche und damit zu einer erheblichen Ätzdefektbildung in den Eckbereichen der Kreuzungen ([Abb. B. 65](#)). Die {110}-nahen Seitenflächen zeigen dennoch eine recht akzeptable Oberflächenqualität.

Während eine Riefenformation nicht erkennbar ist, sind die leicht matten Flanken noch weiter optimierbar. Mit einem entsprechenden Kondensationskühler kann die blasenförmige Defektbildung in den Eckbereichen vollständig unterdrückt werden ([Abb. B. 67](#)).

[Abbildung 4.33](#) zeigt das zweidimensionale Layout der unterschiedlichen Chipeckegeometrien und die dazugehörige dreidimensionale Strukturzeugung in der Tiefe bei einer annähernd optimalen Oberflächengüte. Aufgrund der sehr geringen Unterätzung der Hartmaske und der damit verbunden hohen Konformität der Ätzung ist an den konvexen Ecken bei einer Ätztiefe von 128µm nahezu keine Facettierung erkennbar. Mit den auf diese Art erzeugten Eckgeometrien kann eine Bewertung der Effektivität, die lokale Feldstärkenüberhöhung zu limitieren, nur mit Hilfe von elektrischen Messungen oder Simulationen (s. [Abbildung 4.27](#)) erfolgen.

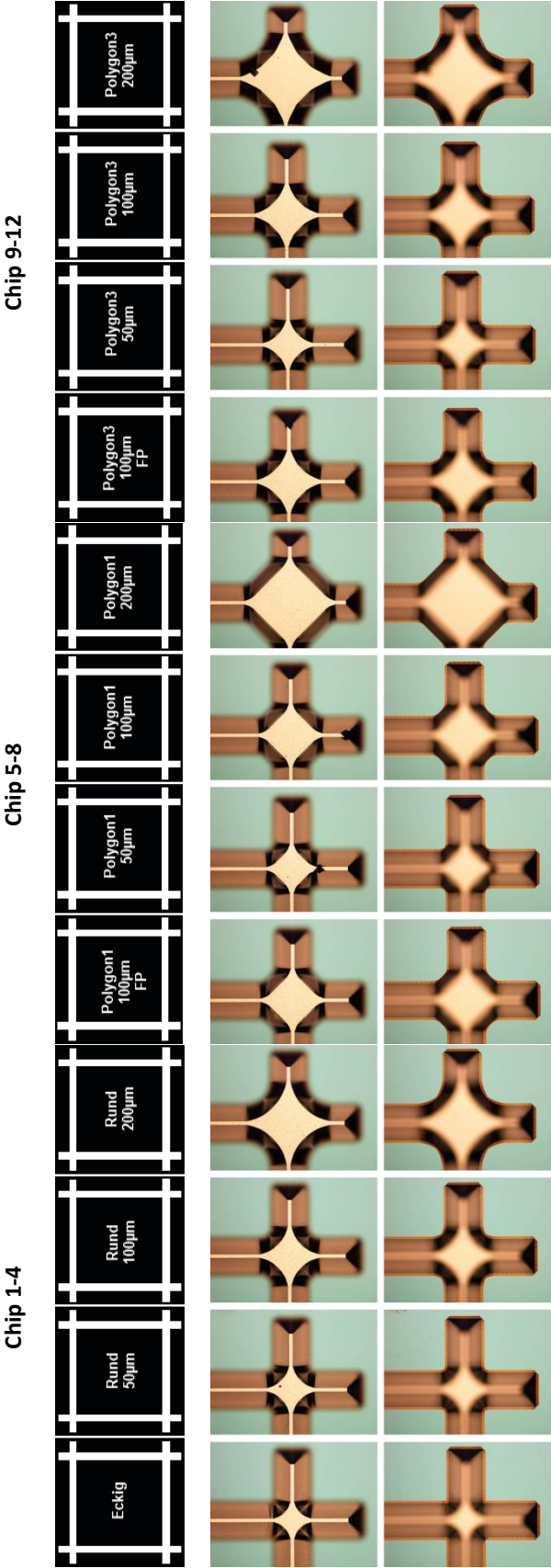


Abbildung 4.33: Wafer #20 – Ätzergebnis auf GM1 mit 25% TMAH, 0.25 vol.% Tensid 3, 75°C, 200U/min, 8h, Ätztiefe 128µm, Unterätzung 21µm (16%)

Sofern das Pyramidenwachstum nur auf die freien Kreuzungsflächen beschränkt ist und nicht für eine Störung der Randabschlussmorphologie sorgt, kann dieses prinzipiell vernachlässigt werden, da diese Oberflächen keine aktiven Funktionen ausüben und spätestens bei der Chipvereinzelung verworfen werden.

Aufgrund der sonst üblichen Tendenz der Defektformation im Randbereich zweier Chipstrukturen wäre eine vollständige Unterdrückung der Pyramidenausbildung wünschenswert. Des Weiteren zeigen sich erste Riefen am Fuß der {110}-nahen Seitenflächen.

Durch Reduzierung der Ätztemperatur auf 60°C kann die Riefenbildung vollständig eliminiert werden. Die Grabenflanken wirken spiegelnd und sind vollkommen defektfrei (Abb. B. 68). Gleichzeitig zeigt sich jedoch eine erhöhte Defektbildung in Form von blasenförmigen Geometrien auf der {001}-Grundfläche.

Auch die Unterätzung in <010>-Richtung steigt mit sinkender Ätztemperatur um bis zu 5% auf insgesamt 26%. Hierdurch kann eine verstärkte Facettierung der Chipecken auftreten und sich negativ auf die elektrische Performance auswirken.

Eine Erhöhung der Ätztemperatur auf 75°C führt letztendlich zu der gewünschten Qualität der {110}- und {001}-Oberflächen (Abb. B. 69 - Abb. B. 70 bzw. Abbildung 4.33). Wie bereits erwähnt ist das nur noch sehr geringe Wachstum kleiner Pyramiden im Kreuzungsbereich als unkritisch anzusehen.

Die mit steigender Temperatur verbundene Reduzierung der Unterätzung auf nur noch 18% ist besonders hinsichtlich der erreichbaren Strukturtreue vorteilhaft. Auch die Reproduzierbarkeit und Langzeitstabilität der Lösung ist gegeben.

Die in Abb. B. 70 dargestellten Ergebnisse resultieren aus einer zweiten Anwendung einer bereits gebrauchten Lösung. Aufgrund des bereits in der Lösung vorhandenen höheren gelösten Si-Anteils von ca. 0.6g/l ergibt sich letztendlich eine geringe Unterätzung von nur noch 16%, ohne dabei die Qualität der Oberflächen stark zu beeinflussen. Die Kontrolle des sporadischen Auftretens einzelner Pyramiden am Flankenfuß der Gräben ist jedoch hinsichtlich der Ausbeute wichtig.

Als letztes Additiv wird Tensid 4 auf seine Einsatzfähigkeit gemäß den gesetzten Anforderungen an Oberflächenqualität und Konformität bewertet. Bereits in der ersten Evaluierungsphase hatte die Substanz eine relativ hohe Qualität der Strukturgenerierung gezeigt. Eine Optimierung der TMAH-Konzentration, Prozesstemperatur und Additivkonzentration erfolgte bereits in vorherigen Abschnitten. Die Anwendung von 25 wt.% TMAH bei 80°C stellte sich in der 2. Evaluierungsphase als optimal heraus, während mit dem hier zu Verfügung stehende GM1 eine Additivkonzentration von 0.2 vol.% (Abb. B. 40) eine ausreichend hohe Oberflächenqualität bis zu einer Ätztiefe von 78µm liefern konnte.

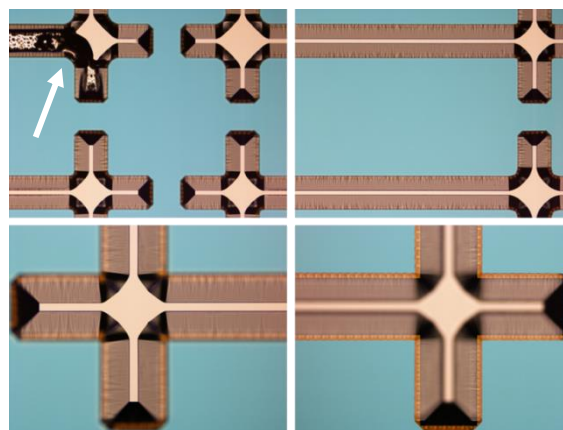


Abbildung 4.34: Wafer #03 – Ätzergebnis auf GM1 mit 25 wt.% TMAH, 0.2 vol.% Tensid 4, 80°C, 200U/min, 380min, Ätztiefe (131±2)µm, Unterätzung 24µm (18%)

Erste Ätzungen bei 80°C mit 25 wt. TMAH und 0.2 vol.% Tensid 4 zeigen bei einer Ätztiefen von etwa 131µm nicht nur eine leichte Riefenbildung an {110}-orientieren Seitenflächen, sondern teilweise auch eine erhebliche Defektbildung in Form von blasenförmigen Anätzungen (Abbildung 4.34).

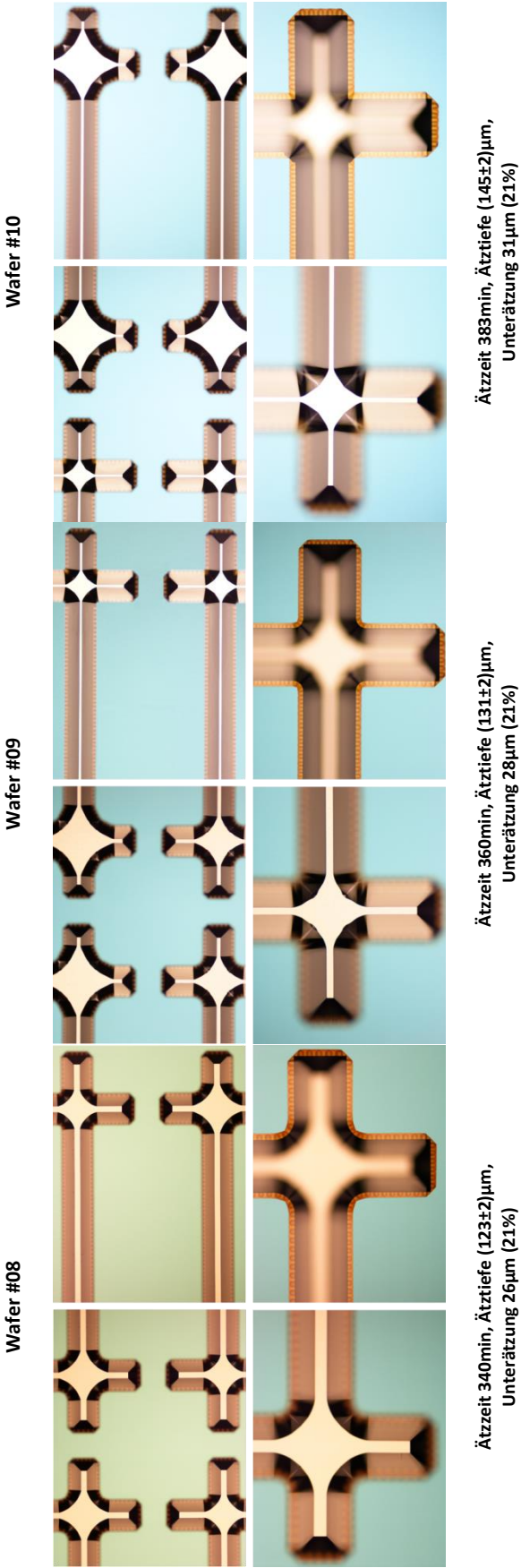


Abbildung 4.35: Test auf Reproduzierbarkeit der Langzeitätzung auf GM1 mit 25 wt. % TMAH, 0.1 vol.% Tensid 4, 80°C, 200U/min für leicht unterschiedliche Ätzzeiten

Dies bestätigt, dass eine Additivkonzentration von 0.2 vol.% die kritische Mizellenkonzentration (lt. Hersteller ~0.02 vol.%) bereits bei weitem überschritten und die dadurch sich bildenden Agglomerate die Ursache für die hier vorliegende Oberflächenmorphologie ist.

Wird die Tensid 4 Konzentration auf 0.1 vol.% reduziert, lassen sich vollkommen defektfreie Oberflächen erzeugen (Abbildung 4.35). Sowohl die {001}-Grundfläche als auch die Grabenseitenflächen des Typs {110} sind dabei nahezu spiegelnd.

Vergleicht man Abbildung 4.34 mit Abbildung 4.35, so ist ersichtlich, dass durch die Reduzierung der Additivkonzentration die Ätzrate R_{100} um etwa 10% gesteigert werden kann. Gleichzeitig erhöht sich jedoch die Unterätzung der Strukturen um bis zu 3%.

Auch die Reproduzierbarkeit des Ätzprozesses ist gegeben, wobei eine maximale Äztiefe von etwa 145µm keinen wesentlichen Einfluss auf die Qualitätsgüte des Ätzresultats ausübt.

Weitere Einflussgrößen wie die Mediumanregung oder Langzeitstabilität der Lösung bzw. Einfluss des gelösten Si-Anteils auf die Ätzresultatgüte wurden bisher noch nicht berücksichtigt. Bei der mehrfachen Verwendung einer bereits gebrauchten Ätzlösung (s. Abb. B. 70) hatte sich gezeigt, dass die Unterätzung bei sonst identischen Prozessparametern sinkt, weshalb die Vermutung eines Effekts durch den bereits in der Lösung vorhandenen Anteil an Silizium aufkommt.

Im Nachfolgenden wird am Beispiel von Tensid 4 der Einfluss des gelösten Si-Anteils und der Lösungsanregung experimentell näher untersucht. Zur vollständigen Prozesscharakterisierung werden ebenfalls die Reproduzierbarkeit, Batch-Tauglichkeit und Quellen möglicher Kontaminationen bewertet.

4.7.1 Mediumanregung

Die Ätzrate und der Charakter (isotrop/anisotrop) eines nasschemischen Ätzprozesses wird im Wesentlichen von der Diffusion und der Kinetik der Oberflächenreaktion bestimmt. Ist die atomare Reaktion auf der gesamten Oberfläche schnell, so wird die Ätzrate durch die Versorgung der Oberfläche mit reaktiven Spezies bzw. durch den Abtransport der Reaktionsprodukte von der Oberfläche bestimmt (Abbildung 4.36). Die hierfür erforderliche Zeitspanne wird i.A. durch die Diffusion beschrieben. Alle Oberflächenatome lösen sich mit der gleichen Rate. Der Prozess ist nicht sensitiv gegenüber bestimmten Orientierungen oder Bindungskonfigurationen, so dass der diffusionskontrollierte Ätzprozess i.A. isotrop ist. Ein wesentliches Merkmal des isotropen Prozesses ist die Realisierung runder Profilgeometrien (s. Abbildung 3.7). [41]

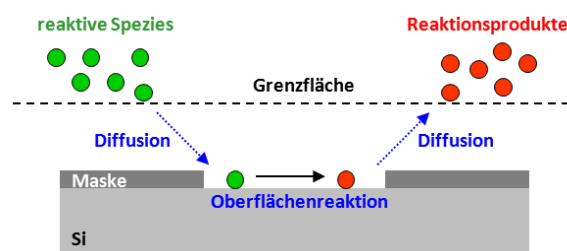


Abbildung 4.36: Schematische Darstellung der Diffusions- und Reaktionsvorgänge an der Grenzfläche Si/Lösung

Bei Prozessen, die durch die Reaktionskinetik bestimmt werden, existieren Unterschiede in der Auflösungsrate bestimmter Atomgruppierungen. Diese sog. orientierungsabhängige Ätzrate ist die Grundlage für die nasschemische anisotrope Ätzung von Silizium, die i.A. reaktionskontrolliert ist. Dennoch kann auch bei diesen Prozessen die Diffusion den Ätzcharakter stark beeinflussen. Inhomogenitäten in der Ätzlösung können sowohl zu unerwünschten Effekten wie eine Veränderung der lokalen Ätzrate als auch zu Unterschieden in der Oberflächenmorphologie führen. Dies konnte bereits in [164] experimentell und mit Hilfe der Simulation bestätigt werden.

Ursprung der diffusionsbedingten Inhomogenitäten ist z.B. eine lokale Verarmung der Konzentration und/oder Veränderung der Temperatur aufgrund unterschiedlicher Temperaturgradienten.

Die Generierung eines homogenen Lösungssystems, bei denen konzentrations- und oder temperaturbedingte Diffusionseffekte teilweise oder sogar vollständig kompensiert werden, ist mit Hilfe einer entsprechenden Lösungsanregung möglich.

Je nach Art und Stärke der Medium-Anregung unterscheidet man typischerweise zwischen

- Anregung mit Hilfe von mechanischen Rührsystemen [106], [152], [165];
- Anregung mit Hilfe von Ultraschall [103], [104], [105], [106];
- Anregung mit Hilfe von Mikrowellen [107], [108], [109];
- Anregung mit Hilfe von Lösungsumwälzsystemen [48].

Eine adäquate Anregung des Ätzmediums gewährleistet die Eliminierung der durch Diffusion und Konvektion auftretenden Konzentrations- und Temperaturgradienten und unterstützt gleichzeitig die Desorption der Reaktionsprodukte (H_2 , Silikate) von der Waferoberfläche.

In dieser Arbeit werden typische Diffusionseffekte bei der Auswertung der Ergebnisse vernachlässigt, da die Ätzungen i.d.R. unter mechanischem Rühren erfolgen. Ebenso werden einige Testversuche mit Hilfe der Ultraschallanregung durchgeführt, um die in Literatur angegebenen Aussagen einer oberflächigen Güteoptimierung zu verifizieren.

Dabei ist zu beachten, dass die hier genutzten alkalischen Lösungen aufgrund ihres hohen Wasseranteils eine ähnliche Viskosität wie Wasser besitzen.

Für ein homogenes Lösungssystem, dessen Temperatur- und Konzentrationsverteilung über lange Zeit als stabil angesehen werden kann, genügt i.d.R. eine mechanische Anregung (Magnetrührer).

Abbildung 4.37 zeigt am Beispiel einer mit Tensid 4 modifizierten TMAH-Lösungen den Einfluss der Anregung auf die Oberflächenqualität und Unterätzung der Hartmaske in <010>-Richtung. Vor allem Rührgeschwindigkeiten im mittleren Drehzahlbereich zwischen 100U/min und 200U/min haben sich als optimal erwiesen.

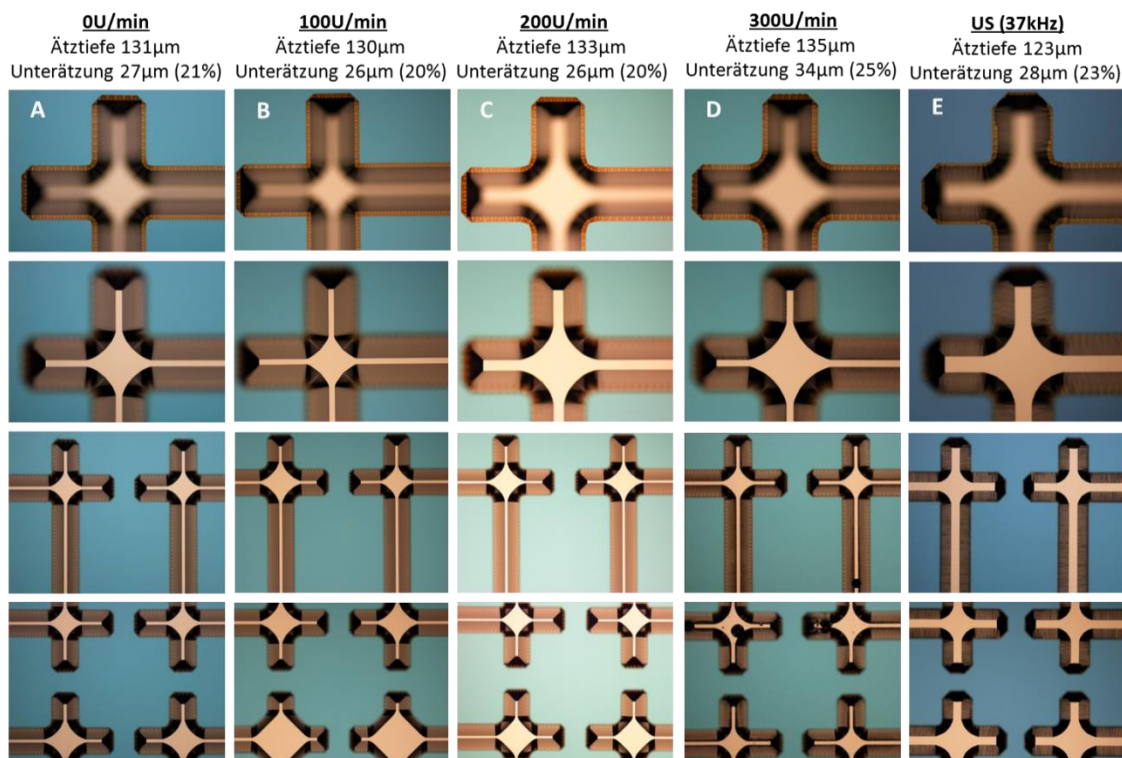


Abbildung 4.37: Unterätzung und Ätzdefekte vs. Anregung beim bisherigen Zielprozess auf GM1 mit 25 wt.% TMAH, 0.1 vol.% Tensid 4, 80°C, 360min

Keine Anregung (0U/min) oder zu hohe Geschwindigkeiten ($\geq 300\text{U/min}$) führen zu einer erhöhten Unterätzung in $\langle 010 \rangle$ -Richtung und einer Reduzierung der Oberflächengüte der Seitenflanken durch eine Riefenausbildung. Die Zugabe von Additiven, insbesondere Tenside, kann die Homogenität der Lösung stark verändern. Dies ist besonders bei Überschreitung der kritischen Mizellenkonzentration (CMC) visuell ersichtlich. Große Aggregationen an Mizellen können zu Defekte in Form von blasenförmigen Strukturen auf der Oberfläche führen (Abbildung 4.37, Gruppe D). Während bei 100U/min es nur vereinzelt zu einer Ätzdefektbildung durch Agglomerate auf der $\{001\}$ -Bodenoberfläche kommt, zeigen sich diese bei 300U/min verstärkt. Die Ätzung unter Ultraschall (US) (Abbildung 4.37, Gruppe E) führt zu einer erheblichen Riefenbildung an den $\{110\}$ -orientierten Ebenen und zu einer inhomogenen Unterätzung der Hartmaske.

Durch Rühren kann die Homogenität der Mischung, die sich durch eine gleichmäßige Trübung der Lösung mit fein verteilten Additivtröpfchen zeigt, für eine gewisse Zeit gesteigert werden. Bei längerem Rühren erhält man statt einer homogen getrübbten Lösung oftmals emulsionsartigen Phasen in der Lösung, die zu den besagten Ätzdefekten führen.

Untersuchungen (Abbildung 4.38) haben gezeigt, dass für ein Gemisch aus TMAH und Tensid 3 sich die Homogenität der Lösung mit Hilfe einer Ultraschallanregung auch über lange Zeiträume aufrechterhalten lässt. Die höhere Energie, die durch den Ultraschall in das Lösungssystem eingebracht wird, führt zu einer feineren Verteilung (kleinere Tröpfchengröße) des Additivs und damit zu einer stabilen Trübung. Hierdurch lassen sich die oberflächlichen Ätzdefekte erheblich reduzieren. Bereits in [103], [105], [106] konnten mit Hilfe der Ultraschallanregungen ähnliche Ergebnisse erzielt werden. Ursache hierfür ist, dass Flüssigkeiten und Additive durch innere Anziehungskräfte (Kohäsion) zusammengehalten werden, deren Größe die Zugfestigkeit der Flüssigkeit bestimmt. Ultraschall pflanzt sich in flüssigen Medien in Form einer Längswelle (Longitudinalwelle) fort. Infolge des Schallwechseldruckes kommt es dabei zu Verdichtungen und Verdünnungen. Die Zugkräfte in der Verdünnungsphase der Schwingung können die Flüssigkeit zerreißen. [166]

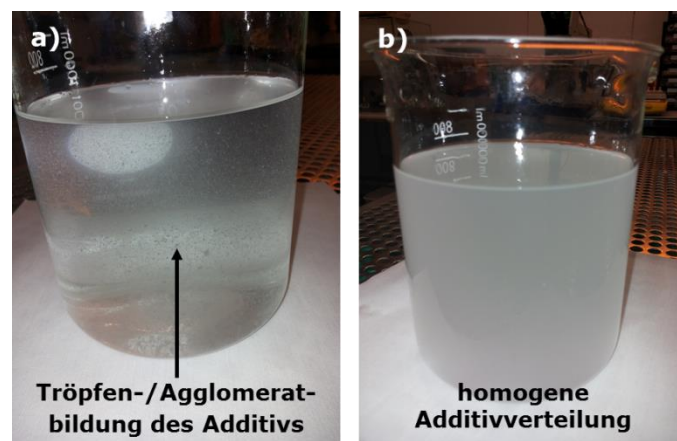


Abbildung 4.38: Untersuchung der Additivverteilung (Tensid 3, 0.1 vol.%) innerhalb der Ätzlösung (25 wt.% TMAH) mit a) mechanischer Anregung, b) US-Anregung

Gleichzeitig werden die zeitnahe Ablösung des sich beim Ätzen bildenden Wasserstoffs und die Ablagerungen größerer Agglomerationsteilchen des Additivs unterstützt. [103], [105], [106]

Die Effektivität der Ultraschallbehandlung hängt von einigen Parametern ab, wie:

- äußeren Druck;
- Temperatur;
- Schallfrequenz;
- Viskosität der Flüssigkeit;
- Festkörperoberfläche.

Die Güte der geätzten Oberfläche unter Ultraschall hängt im Wesentlichen von der Betriebsfrequenz ab.

Für die Realisierung hochglanzpolierter, fehlerfreier Proben ist grundsätzlich eine höhere Ultraschallfrequenz (z.B. 40 kHz) und geringere Leistungsdichte zu wählen, um Schäden an der Oberfläche bei längeren Betriebszeiten zu vermeiden. [166]

Während die {001}-Oberfläche durch die Mediumanregung mit Ultraschall defektfrei realisierbar ist, kommt es zu einer erheblichen Riefenbildung und einem inhomogenen Si-Abtrag (Lochfrass) an den {110}-orientierten Seitenflächen (Tab. B. 24). Ursache für die Riefenbildung könnte die Störung der Additivadsorption an den SM-terminierten Oberflächen sein. Im Nachfolgenden wird auf den Einsatz von Ultraschall für die Mediumanregung während des Ätzprozesses verzichtet, da hiermit nicht die geforderte Oberflächenqualität erreicht werden kann.

4.7.2 Ätzzeit und gelöste Si-Anteil

Auch wenn mit Angaben der Ätzrate, z.B. in $\mu\text{m}/\text{min}$ i.A. eine zeitlich konstante Materialabtragsgeschwindigkeit angenommen wird, ist dies in der Realität oftmals nicht gerechtfertigt. Die Rate der lateralen Unterätzung (R_U oder R_{lat}) (Gleichung 3.25), die Tiefenätzrate R_{hkl} (Gleichung 3.26) und die Rauigkeit der Oberflächen steigt i.A. mit der Ätzzeit. [59].

Auch bei den bisher mit Tensid 4 optimierten Ätzlösungen ist ein leichter Anstieg der Ätzrate von bis zu 5% pro Stunde (ca. $1.1\mu\text{m}/\text{h}$) festzustellen (Abb. B. 59). Die Veränderung der lateralen Unterätzung in <010>-Richtung liegt bei etwa 1.7% pro Stunde. Das Anisotropieverhältnis R_{110}/R_{100} steigt somit aufgrund des stärkeren Anstiegs von R_U .

Die Ergebnisse der ersten Additivevaluierung (s. Abschnitt 4.4) zeigen des Weiteren eine erhebliche Zunahme der Rauigkeit der präparierten Oberflächen mit steigender Ätzzeit und -tiefe. Besonders die verstärkte Riefenbildung an den {110}-nahen Seitenflächen ist dabei zu beobachten.

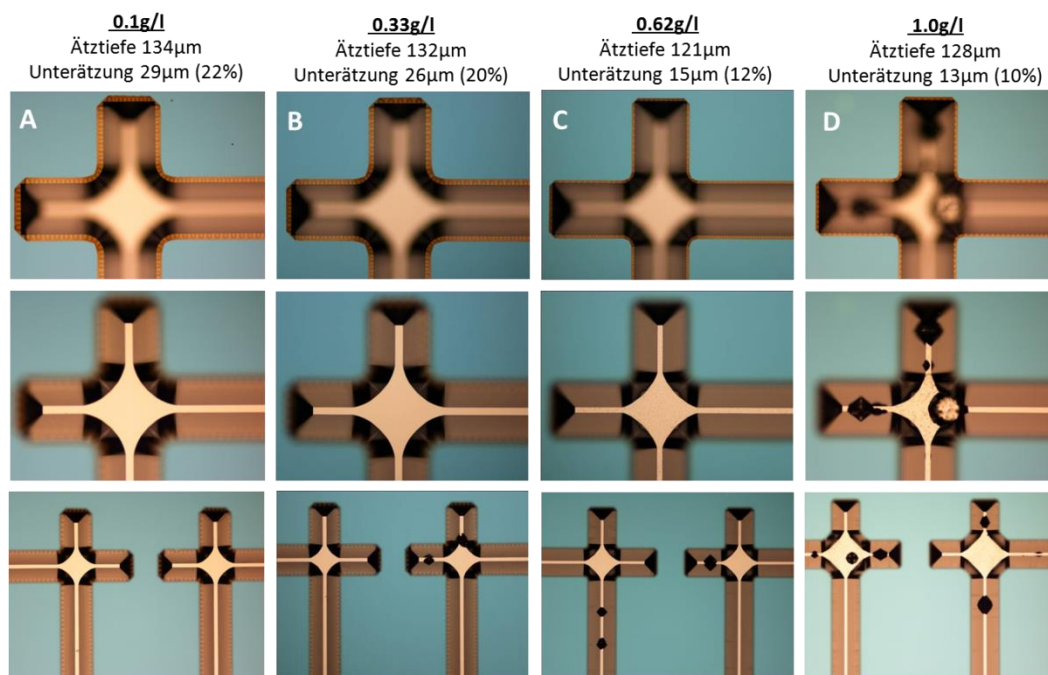


Abbildung 4.39: Unterätzung und Ätzdefekte vs. gelöste Si-Anteil beim bisherigen Zielprozess auf GM1 mit 25 wt.% TMAH, 0.1 vol.% Tensid 4, 80°C, 200U/min, 360min

Während in [55] Untersuchungen an {111}-nahen Seitenflächen gezeigt haben, dass die Rauigkeit an der oberen Kante eines V-Grabens am größten ist und in die Tiefe hin abnimmt, zeigen die hier durchgeführten Experimente (s. Abb. B. 34 und Abb. B. 37), dass der die Morphologie bestimmende Riefenursprung sowohl am Fuß als auch am Kopf (s. Abb. B. 41) der 45° Flanke entstehen kann.

Bei einer konstanten Additivkonzentration sollte der obere Anteil der {110}-Ebenen stärker durch die Additivmoleküle belegt sein als der Anteil, der sich mit steigender Ätztiefe kontinuierlich vergrößert. Mit steigender Ätzzeit kann es jedoch zu einer Veränderung der Additiv- und Lösungskonzentration kommen. Können Diffusionseffekte für den adäquaten Austausch aktiver (OH^- , H_2O) und passiver (Additiv) Spezies ausgeschlossen werden, so lassen die am Kopf der {110}-Flächen entstehenden Riefen nur den Schluss zu, dass sich das Additiv kontinuierlich verbraucht und somit die reduzierende Wirkung auf die Ätzrate permanent schwindet. Hiermit ist eine Aussage über die Adsorptionseffektivität und Langzeitstabilität des verwendeten Additivs möglich.

Laut [55] kann keine signifikante Veränderung der Rauigkeit des Ätzbodens mit der Ätzzeit beziehungsweise Ätztiefe festgestellt werden. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass dort nur reine alkalische Lösungen (KOH) zum Einsatz kamen. Eigene Untersuchungen mit additivmodifizierten TMAH-Lösungen zeigen, dass mit Anstieg des gelösten Si-Anteils die Tendenz zur Defektbildung ebenfalls steigt (Abbildung 4.39). Hierfür wird vor dem eigentlichen Ätzprozess eine adäquate Menge Silizium des gleichen Grundmaterials (Blindscheibe) in der Ätzlösung gelöst. Anschließend erfolgt die Ätzung der Gräben unter standardisierten Bedingungen. Durch die entsprechende Vormodifizierung der Ätzlösung mit Silizium scheint ein entsprechendes Limit mit der anschließenden Grabenätzung schnell erreicht.

Während ein Si-Anteil von 0.1g/l zu Beginn der Ätzung keinerlei Auswirkungen auf die Qualität der Oberflächen und Unterätzung in <010>-Richtung zeigt, steigt das Pyramidenwachstum bereits bei einer Si-Konzentration von 0.33g/l. Während sich mit steigendem Silizium-Anteil die Ätzrate R_{100} nur geringfügig zu kleineren Werten verschiebt, kommt es ab einem Wert von 0.62g/l fast zu einer Halbierung der Unterätzung.

Die Versuchsreihe zeigt ein Minimum der lateralen Unterätzung bei 10% mit einem ursprünglichen gelösten Si-Anteil von 1g/l. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass der Si-Anteil bei der Grabenätzung über den ursprünglichen Wert der Lösung kontinuierlich mit der Ätzzeit steigt.

Abbildung 4.40 zeigt die entsprechende Veränderung des Wafergewichts durch die Grabenätzung in einer mit Silizium unmodifizierten Lösung und den daraus resultierenden Anstieg des gelösten Si-Anteils mit der Ätzzeit.

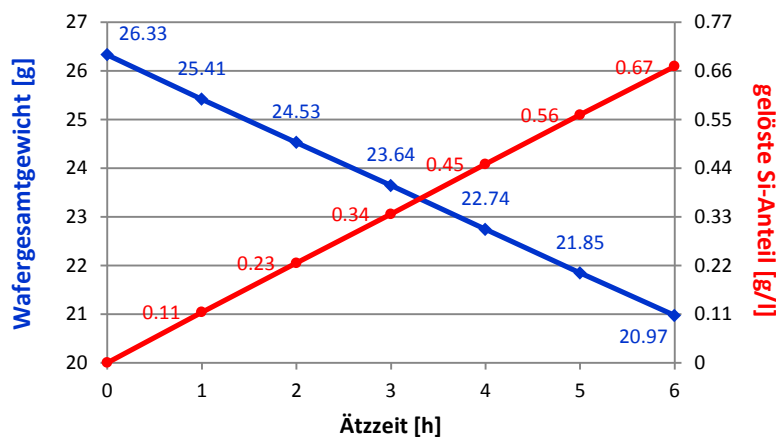


Abbildung 4.40: Veränderung des Wafergewichts und gelöste Si-Anteils in einer Ätzlösung mit 25 wt.% TMAH, 0.1 vol.% Tensid 4, 80°C, 200U/min in Abhängigkeit von der Ätzzeit

Aufgrund der kontinuierlichen Minimierung der eigentlichen Ätzfläche (open area) durch das Zusammenlaufen der {110}-Ebenen wäre eine gewisse Reduzierung der Siliziumauflösung mit steigender Ätztiefe zu erwarten. Sehr interessant ist, dass bei einer Einzelwaferprozessierung und den hier vorliegenden Ätzbedingungen und Layout mit steigender Ätztiefe der Anteil an Silizium, der sich pro Stunde im Ätzmedium löst, nahezu konstant bei ca. 0.11g/l liegt.

Ursache für die in Abbildung 4.39 dargestellte Minimierung der Unterätzung sowie die verstärkte Defektbildung in Form von Pyramiden und blasenförmigen Anätzungen ist die Veränderung der Lösungskonzentration durch Senkung des pH-Werts [28] mit steigendem gelösten Si-Anteil in der Ätzlösung.

Da pro abgelöstes Si-Atom vier $(\text{OH})^-$ Ionen verbraucht werden ([Gleichung 3.12](#)), kommt es lokal zu einer Verschiebung zu niedrigeren TMAH-Lösungskonzentrationen. Die Veränderung tritt dabei umso schneller ein, je größer die freien Ätzflächen auf dem Substrat sind. Dies erklärt auch einige Ergebnisse aus der ersten Additivevaluierungsphase, da hier ein Maskenlayout (Multimaske) genutzt wurde, bei der die Freiflächen (open area) um einen Faktor 2 größer waren. Bereits [Abb. B. 59](#) hat gezeigt, dass bei 80°C in Anwesenheit von Tensid 4 eine Reduzierung der lateralen Unterätzung durch Reduzierung der TMAH-Konzentration möglich ist.

Im Gegensatz zu den in [52] und [28] gemachten Beobachtungen, dass die {100}-Ätzrate mit steigendem Si-Anteil steigt, wurde in [97] eine sinkende Ätzrate mit einem Si-Anteil von ≥ 1.0 wt.% festgestellt.

Eigene Untersuchungen (vgl. [Abbildung 4.39](#)) zeigen ebenfalls eine leichte Senkung der {100}-Ätzrate. Dieses Phänomen ist relativ ungewöhnlich, da ein Anstieg des Si-Anteils lokal zu einer Reduzierung der Lösungskonzentration führen sollte und damit für einen Anstieg der Ätzrate. Dies lässt nur den Schluss zu, dass die Löslichkeit der Reaktionsprodukte, z.B. Silikate, in niedrig konzentrierten TMAH-Lösungen schwächer ausgeprägt ist als bei höheren pH-Werten, und dass durch die Wechselwirkung mit den Additivmolekülen die Ätzrate lokal reduziert wird.

Die nachfolgende Versuchsreihe hinsichtlich Langzeitstabilität und Reproduzierbarkeit zeigt, dass die Ätzlösung ein gewisses Regenerationspotential aufweist, so dass eine teilweise nur lokale Veränderung der Lösungskonzentration nicht auszuschließen ist.

[Abbildung 4.41](#) zeigt das Ätzresultat eines unter Standardbedingungen geätzten Siliziumsubstrats in einer frisch angesetzten Ätzlösung. Sowohl die Ätzrate, laterale Unterätzung als auch Defektfreiheit der präparierten Oberflächen entsprechen den Ergebnissen der Vorevaluierung.

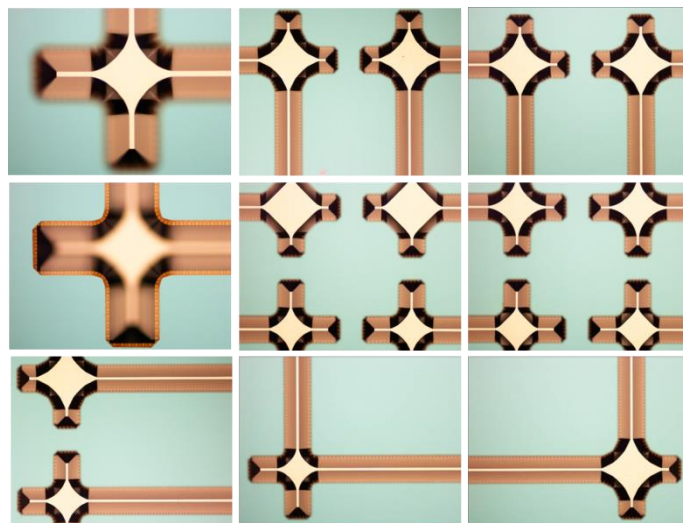


Abbildung 4.41: Unterätzung und Defektdichte vs. gelöstem Si-Anteil beim bisherigen Zielprozess auf GM1 mit 25 wt.% TMAH, 0.1 vol.% Tensid 4, 80°C, 200U/min, 360min; Einzelwaferprozessierung (Wafer #25); ohne Cross-Kontamination durch Halter aus Teflon, der gelöste Si-Anteil steigt mit 0.11g/l pro Stunde; die finale laterale Unterätzung beträgt 28µm (21%) bei einer Ätztiefe von $(133 \pm 3)\mu\text{m}$

Anschließend wird die Ätzlösung nicht verworfen, sondern 16h in einem geschlossenen Ätzgefäß bei Raumtemperatur gelagert. Erfolgt nun eine weitere Ätzung in der bereits mit 0.66g/l Silizium angereicherten Ätzlösung, so kann im Vergleich zu den in [Abbildung 4.39](#) dargestellten Ergebnissen (Gruppe C) keine Veränderung der Oberflächenqualität festgestellt werden ([Abbildung 4.42](#)).

Allein die verminderte Unterätzung von nur 4% (anstelle von 10%) zeigt, dass die Ätzlösung bereits mit Si angereichert ist, jedoch innerhalb der 16h eine Art "Regeneration" stattgefunden hat. Dabei beinhaltet die Regeneration der Ätzlösung im Wesentlichen die vollständige Auflösung der sich während des Ätzprozesses bildenden Reaktionsprodukte.

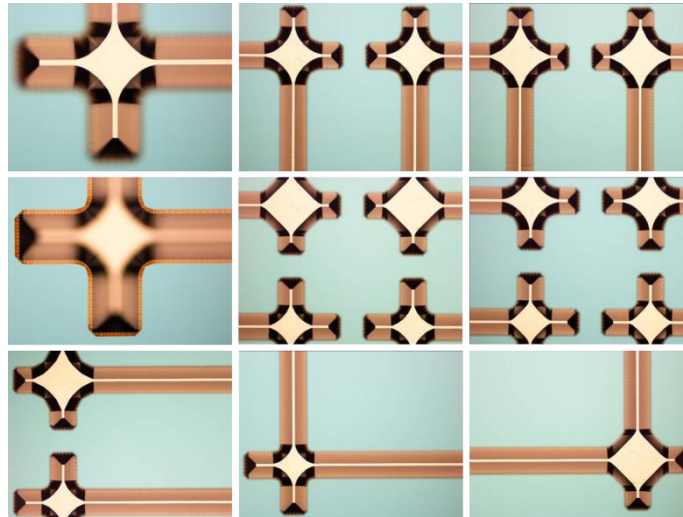


Abbildung 4.42: Unterätzung und Defektdichte vs. gelöstem Si-Anteil beim bisherigen Zielprozess auf GM1 mit 25 wt.% TMAH, 0.1 vol.% Tensid 4, 80°C, 200U/min, 360min; Einzelwaferprozessierung (Wafer #26); gleiche Ätzlösung wie Wafer #25 nach 16h Lagerung, Teflonhalter, gelöstem Si-Anteil steigt mit 0.1g/l pro Stunde; bereits 0.66g/l Si in Lösung durch Wafer #25 vorhanden, die finale laterale Unterätzung beträgt 23µm (17%) bei einer Ätztiefe von (132±3)µm

Im Gegensatz zur sequentiellen Ätzung der Substrate in der gleichen Lösung, stellte sich das Phänomen der lokalen Konzentrationsveränderung bei der parallelen Prozessierung zweier Substrate (*engl.* batch processing) als sehr kritisch heraus.

Da davon auszugehen ist, dass das gelöste Silizium erst nach einer gewissen Zeit vollständig in die Lösung übergeht, führt der lokale Anstieg ungelöster Silikatpartikel zu einer erheblichen Reduzierung der Oberflächengüte und Unterätzung in <010>-Richtung. Die verstärkte Ausbildung blasenförmigen Ätzstrukturen auf der {001}-Grundfläche sind in [Abbildung 4.43](#) deutlich zu erkennen.

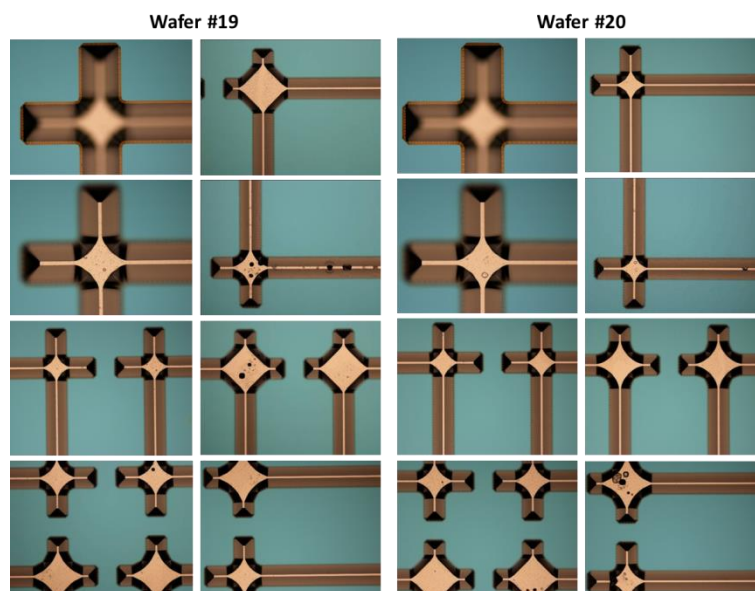


Abbildung 4.43: Unterätzung und Defektdichte vs. gelöstem Si-Anteil im Durchsatztest beim bisherigen Zielprozess auf GM1 mit 25 wt.% TMAH, 0.1 vol.% Tensid 4, 80°C, 200U/min, 360min; Stellung der Wafer (#19 & #20) in eine Teflonhorde mit Vorderseite zu Vorderseite (Distanz 30mm); der gelöste Si-Anteil steigt mit 2x 0.1g/l pro Stunde; die finale laterale Unterätzung beträgt 19µm (15%) für Wafer #19 und 23µm (18%) für Wafer #20 bei einer identischen Ätztiefe von (131±2)µm

Um die Diffusion der Reaktionsprodukte und einen adäquaten Mediumaustausch zu gewährleisten, werden die Substrate bereits mit einem Abstand von ca. 30mm in der Horde angeordnet. Übliche Abstände liegen jedoch in einem Bereich von 5mm.

Aufgrund der Tatsache, dass die beiden zu ätzenden Oberflächen sich parallel gegenüberstehen, kann es zwischen beiden Substraten sowohl zu einer Ausbildung einer Verarmungszone reaktiver Spezies als auch zu einer Anreicherung an Silikatprodukten kommen (Abbildung 4.44).

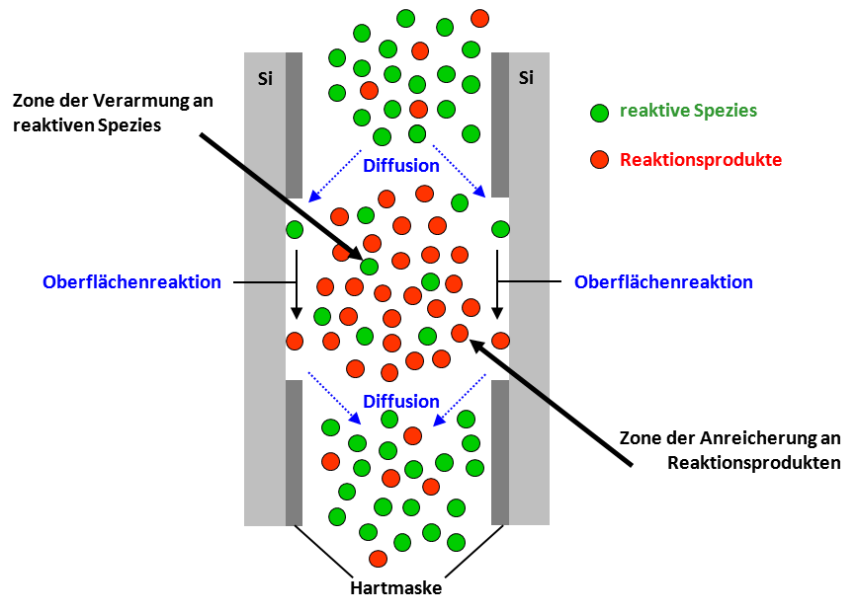


Abbildung 4.44: Ausbildung unterschiedlicher Konzentrationsgradienten von reaktiven Spezies und Reaktionsprodukten in Abhängigkeit vom Abstand der Maskenöffnungen

Die hieraus resultierende lokale Konzentrationsveränderung führt dann zu der erhöhten Defektbildung und zu Unterschieden in der lateralen Unterätzung. Somit bestimmt die Diffusion in diesem Bereich das Ätzresultat.

Eine Reduzierung der Diffusionseffekte und Dichte der oberflächigen Defektbildung (Abbildung 4.45) kann durch eine Prozessierung der Substrate mit einem Abstand von 30mm Rücken an Rücken erfolgen.

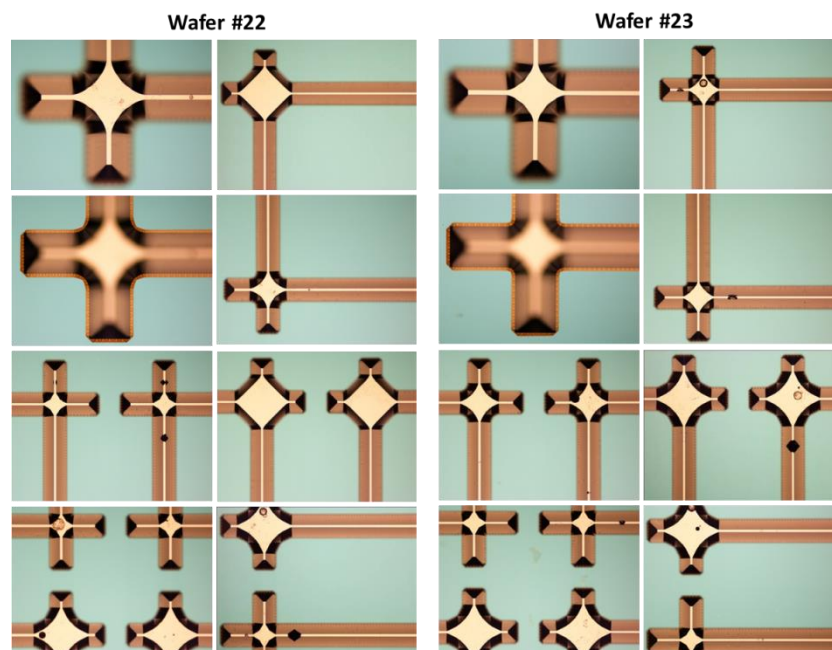


Abbildung 4.45: Unterätzung und Defektdichte vs. gelöstem Si-Anteil im Durchsatztest beim bisherigen Zielprozess auf GM1 mit 25 wt.% TMAH, 0.1 vol.% Tensid 4, 80°C, 200U/min, 360min; Stellung der Wafer (#22 & #23) in der Horde mit Rückseite zu Rückseite (Distanz 30mm); der gelöste Si-Anteil steigt mit 2x 0.1g/l pro Stunde; die finale laterale Unterätzung beträgt bei beiden Substraten 21µm (16%) bei einer identischen Ätztiefe von (128±3)µm

Die Rückseiten sind dabei mit einer geeigneten Passivierung geschützt. Aber auch hier zeigt sich bereits die Formation einzelner Pyramiden und Blasen. Die laterale Unterätzung der Hartmaske zeigt sich hingegen unbeeinflusst.

Aus strömungs- und diffusionstechnischer Sicht müsste eine Reduzierung des Substratabstands auf $\approx 0\text{ mm}$ (Rückseite-an-Rückseite) eine Verbesserung der Oberflächenqualität gewährleisten können. Dies ist jedoch nur bedingt der Fall. Im Vergleich zu einer Prozessierung von Vorderseite zu Vorderseite (analog [Abbildung 4.43](#)) ist durchaus eine leichte Verbesserung der Oberflächengüte wahrnehmbar. Das Auftreten von blasenförmigen Clustern in den Eckbereichen ist nicht gegeben. Ätzdefekte sind in Form von pyramidenartigen Strukturen auf der {001}-Grundfläche erkennbar. Diese nehmen allerdings im Vergleich zu einer Prozessierung von Einzelscheiben in ihrer Häufigkeit zu ([Abbildung 4.46](#)).

Grund hierfür sollte nach wie vor die temporär höhere Anreicherung der Lösung mit Silikaten nach [Gleichung 3.14](#) bzw. die verzögerte Auflösung dieser sein. Selbst die mechanische Anregung der Ätzlösung kann das Vorherrschen unterschiedlicher Konzentrationsgradienten nicht unterbinden. Somit muss die Lösung bereits mit Silikaten gesättigt sein, die letztendlich zu einer Verminderung der Oberflächengüte führen. Gleichzeitig kann eine zusätzliche Adsorption und damit temporäre Maskierung der Siliziumoberfläche mit Silikaten ebenfalls nicht ausgeschlossen werden, wobei der Einfluss auf die Aktivität der reaktiven Spezies ($(\text{OH})^-$, H_2O) dominierend sein müsste.

Die leicht höhere laterale Unterätzung zeigt eine tendenziell homogenere Verteilung der Silikate und damit eine Reduzierung unterschiedlicher Konzentrationsgradienten.

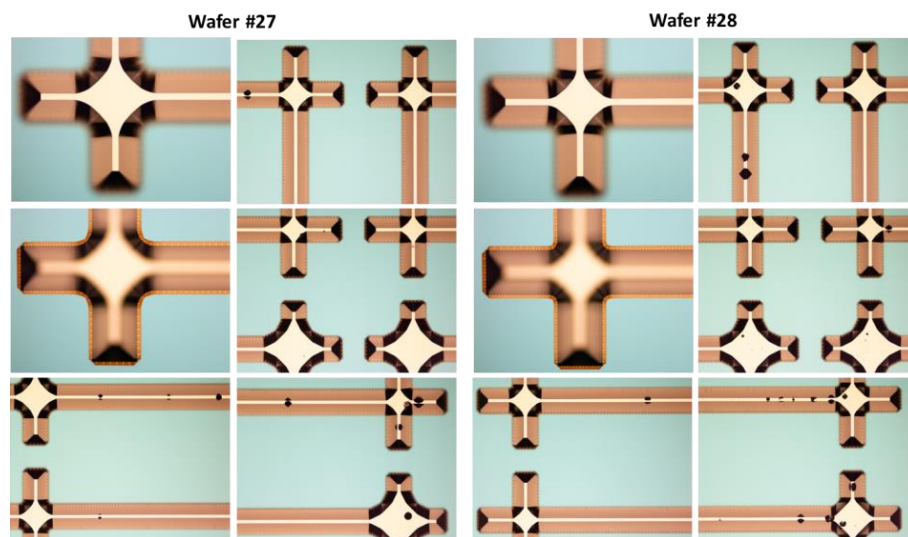


Abbildung 4.46: Unterätzung und Defektdichte vs. gelöste Si-Anteil im Durchsatztest beim bisherigen Zielprozess auf GM1 mit 25 wt.% TMAH, 0.1 vol.% Tensid 4, 80°C, 200U/min, 360min; Stellung der Wafer (#27 & #28) in Halter aus Teflon mit Rückseite zu Rückseite (Distanz $\approx 0\text{ mm}$); der gelöste Si-Anteil steigt mit $2 \times 0.1\text{ g/l}$ pro Stunde; die finale laterale Unterätzung beträgt bei beiden Substraten $23\mu\text{m}$ (18%) bei einer identischen Ätztiefe von $(128 \pm 3)\mu\text{m}$

4.7.3 Einfluss der Lösungskontamination

Die Nutzung von nasschemischen anisotropen Ätzprozessen für die Herstellung von MEMS und Bauelementen in der Leistungselektronik auf Silizium Basis ist heute mit stetig steigenden Anforderungen an Präzision und Reproduzierbarkeit verbunden.

Neben den bereits beschriebenen Einflussfaktoren von zusätzlichen Additiven und den mit der Ätzzeit steigenden Si-Anteil in der Lösung können ursprünglich vorhandene, weitere Fremdstoffe und Kontaminationen zu starken Schwankungen in der Ätzrate und dem Anisotropieverhältnis führen. [52] Besonders bei Mikrostrukturen zeigen schwankende Prozessparameter äußerst nachteilige Konsequenzen.

Auch wenn für handelsüblich erworbene Ätzchemikalien der Reinheitsgehalt und Fremdstoffanteil für viele Zwecke ausreichend genau spezifiziert ist, zeigen sich durch das prozessbedingte Handling in der Fertigung des Öfferns unreproduzierbare Zustände. Die Ursache hierfür sind im Wesentlichen Konzentrationsveränderungen der Lösung, z.B. aufgrund einer zeitlichen und/oder umwelttechnischen Alterung (Verlust an Wasser, Verbrauch an Additiven, steigender O_2 - und/oder Si-Anteil) [52].

Die heutige Mikrosystemtechnik profitiert bei ihrer Substratwahl vor allem durch die meist sehr genauen Spezifikationen von Verunreinigungen der Siliziumsubstrate aus der Mikroelektronik, so dass metallische Substratverunreinigungen nur noch eine untergeordnete Rolle spielen.

Die Angaben der Spezifikationswerte von Verunreinigungen in alkalischen Ätzlösungen liegen von Seiten des Herstellers oftmals weit außerhalb der Spezifikationen, die für den Einsatz der Lösungen in der Mikrosystemtechnik und Halbleitertechnologie notwendig wären. Schwankungen in den Garantiewerten führen somit letztendlich zu Schwankungen in der Reproduzierbarkeit der Ätzergebnisse. Da bisher ein sog. Standard für die Ätzlösung noch nicht definiert wurde, bleibt dem Anwender oftmals die Qual der Wahl aus recht unterschiedlichen auf dem Markt erhältlichen Lösungen zu wählen. Diese Tatsache gilt analog für die Auswahl von Additiven.

In [52] wurden der Einfluss von Metallen in der Ätzlösung, Sauerstoff im Silizium und die Stresseffekte von Nitrid auf das Anisotropieverhältnis und die Rauigkeit der Ätzung näher untersucht. Auch Untersuchungen von *Campbell et al.* [110] haben gezeigt, dass Kontaminationen in KOH drastische Auswirkungen auf die Anisotropie und Oberflächenmorphologie geätzter Silizium-Proben haben können.

Die Rauigkeit steigt mit steigender Kontamination von Cu, Fe und Zn, während mit Zugabe von $FeCl_3$ die Ätzrate R_{110} sich verdoppelt.

Aus der Elektrochemie ist bekannt, dass Edelmetalle eine Senkung der Überspannung beim Zusammenschluss von Wasserstoffatomen zu H_2 -Molekülen induzieren. Daher wird vermutet, dass Metalle nicht direkt in die chemische Reaktion des Ätzens eingreifen, sondern eher einen Einfluss auf die Reaktionskinetik durch ihre katalytische Wirkung haben. Durch die Veränderung der Überspannung an H-Atomen auf der Si-Oberfläche kommt es zu einer unterschiedlich stark beschleunigten Synthese der H_2 -Moleküle, was die Gesamtreaktion in Abhängigkeit vom Metall hemmt oder verstärkt. [52]

Die Zugabe von Al/Cu [52] und die daraus resultierende verstärkte Wasserstoffbildung an der Grenzfläche Si/Lösung führen durch eine verstärkte Pyramidenbildung zu einer Degradation der Oberflächengüte und bestätigen somit die Theorie der wasserstoffinduzierten Mikromaskierung (s. [Abschnitt 4.3.8.4](#)).

Aber nicht nur Metalle können zu einer Kontamination der Ätzlösung führen, sondern alle Materialien, die für eine Prozessierung auf Waferebene erforderlich sind und mit dem Ätzmedium in Berührung kommen. Aus diesem Grund wurden bisher für die Ätzapparatur (s. [Abbildung 4.2](#)) nur Materialien wie Quarzglas, Borofloatglas oder Teflon verwendet, die leicht zu reinigen sind und erfahrungsgemäß nicht mit der Ätzlösung reagieren.

Da eine entsprechende Lieferung der TMAH-Lösungen in HD-PE-Kanister (*engl.* HD-PE = high density polyethylene) erfolgt, sollte gezeigt werden, dass auch dieses Material einen Einfluss auf die Ätzresultatgüte ausüben kann.

[Abbildung 4.47](#) zeigt die Ergebnisse zweier Einzelwaferprozessierungen bei standardisierten Ätzbedingungen mit einem Waferhalter aus HD-PE, der während der Ätzung in Kontakt mit der Lösung steht.

Bereits leichte Verfärbungen des Halters nach dem ersten Ätzdurchgang (Wafer #21) sind ein Indiz der Reaktionsfähigkeit des Materials mit der Ätzlösung. Hierdurch zeigt sich bereits eine erhöhte Defektformation durch die Ausbildung pyramiden- und blasenförmiger Strukturen.

Nach Austausch des Ätzmediums und einem zweiten Durchlauf verstärkte sich das Defektwachstum auf den {001}-orientierten Oberflächen, so dass eine entsprechende Wechselwirkung zwischen Ätzlösung und bereits angegriffenem Substrathalter aus HD-PE nicht ausgeschlossen werden kann. Eine Veränderung der lateralen Unterätzung und der Ätzrate R_{100} zeigte sich hingegen nicht.

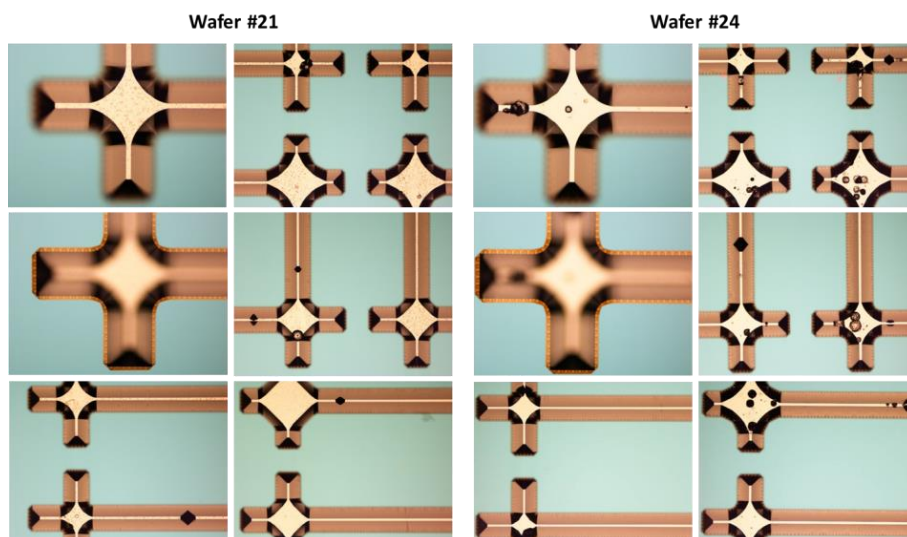


Abbildung 4.47: Unterätzung und Defektdichte vs. gelöste Si-Anteil beim bisherigen Zielpzess auf GM1 mit 25 wt.% TMAH, 0.1 vol.% Tensid 4, 80°C, 150U/min, 360min; Einzelwaferprozessierung; Cross-Kontamination durch Halter aus HD-PE, der gelöste Si-Anteil steigt mit 0.1g/l pro Stunde; die finale laterale Unterätzung beträgt 23µm (18%) bei einer Ätztiefe von (127±3)µm (Wafer #21) bzw. 24µm (18%) bei einer Ätztiefe von (132±3)µm (Wafer #24)

4.8 Fazit – Additivevaluierung I-III

Der allgemeine chemische Mechanismus der Si-Kristallauflösung mit Hilfe von rein alkalischen Lösungen wird heutzutage oftmals als nahezu aufgeklärt angesehen. Die unterschiedlichen Modellvorstellungen wurden bereits in [Abschnitt 3.3.3](#) und [3.3.4](#) näher erläutert. Bei der Beschreibung des Einflusses von Additiven auf die Ätzrate und Oberflächenmorphologie unterschiedlicher Kristallebenen versagen jedoch viele Modelle.

Die bisherige Evaluierung unterschiedlicher Substanzen hat gezeigt, dass je nach Art der Verbindungen diese recht unterschiedlichen Einfluss auf das Ätzresultat ausüben. Auch ein Einfluss des Grundmaterials bzw. der Dotierstoffkonzentration konnte unter Anwesenheit bestimmter Alkohole nachgewiesen werden. Für die Realisierung einer mesaförmigen Randstruktur mit Seitenflächen, die 45° zur Oberfläche ausgerichtet sind, zeigen vor allem zwei Verbindungen aus der Prozessgruppe der Tenside die erforderliche Oberflächenqualität für Ätztiefen von bis zu 130µm. [Tabelle 4.12](#) fasst die optimalen Prozessparameter in Abhängigkeit vom Additiv kurz zusammen.

Tabelle 4.12: Optimale Prozessbedingungen für die Realisierung einer 45° zur Oberfläche ausgerichteten Mestastruktur hoher Güte mit einer Strukturhöhe von bis zu 130µm

TMAH-Konzentration [wt.%]	Additiv & Konzentration [vol. %]	Ätztemperatur [°C]	Anregung [U/min]	Unterätzung in <010> [%]
25	Tensid 3 0.125	75	200	18
25	Tensid 4 0.1	80	200	21

Während bei einem Einzelwaferprozess die Reproduzierbarkeit der Ätzung und die Langzeitstabilität der Ätzlösung gegeben sind, zeigt die Prozessierung mehrerer Substrate nicht die erforderliche Oberflächenqualität der Strukturen. Besonders die hohe Empfindlichkeit des Ätzresultats gegenüber dem gelösten Si-Anteil wirft weitere Fragen zum Ätzmechanismus auf sowie über Möglichkeiten einer besseren Quantifizierung als auch eines Monitorings (Überwachung) des Ätzprozesses.

Aufgrund der heute noch nicht ausgereiften insitu-Analytik zur Bestimmung der oberflächigen Reaktionen und Produktbildung bei der nasschemischen Ätzung von Silizium existieren bisher nur einige Hypothesen, in wie weit die unterschiedlichen Additiven eine aktive Rolle im Ätzmechanismus spielen. Um die Aussagen über den Additiveinfluss auch quantitativ belegen zu können, besteht im Grunde nur die Möglichkeit die Ätzlösung genauer zu spezifizieren. Eine Quantifizierung der Lösung bedeutet dabei nicht nur den Einfluss eines Additivs auf Ätzrate, Unterätzung und Oberflächenmorphologie zu bestimmen, sondern auch eine Art Kontrollgröße bereitzustellen, mit der eine kontinuierliche Überwachung des Ätzprozesses möglich ist. Dies ist besonders aus prozessintegrativen Gesichtspunkten für die Nutzung nasschemischer Ätzprozesse in der Fertigung von besonderer Bedeutung, um eine hohe Wirtschaftlichkeit und Güte (Ausbeute) gewährleisten zu können.

Im Nachfolgenden werden deshalb kurz einige messtechnische Möglichkeiten diskutiert, mit denen eine Quantifizierung und Überwachung des Ätzprozesses bzw. der Ätzlösung möglich ist.

4.9 Analytik

Die Voruntersuchungen mit den in [Tabelle 4.5](#) und [Tabelle 4.7 - Tabelle 4.10](#) dargestellten Ergebnissen geben bereits eine gewisse Richtung für die Auswahl geeigneter Additive für nasschemische Ätzprozesse vor. Die experimentelle Untersuchung und Optimierung einer Ätzlösung erfolgte jedoch bisher mehr qualitativ als quantitativ. Auch wenn heute die Entwicklung neuer Prozesse mit Hilfe des sog. "Trial-and-Error"-Prinzips noch durchaus legitim und der Lerneffekt bei einer solchen Herangehensweise nicht zu unterschätzen ist, stellt es dennoch keine wissenschaftliche Methode dar.

Viele heute gut charakterisierte Mechanismen waren Ergebnisse von Zufällen in experimentellen Untersuchungen mit unterschiedlichen Zielen [167]. Nachteil an dieser Art der Vorgehensweise ist der erhebliche Zeitverlust und die damit entstehenden wirtschaftlichen Kosten. Eine Quantifizierung der Einflussgrößen, insbesondere der Einfluss eingesetzter Additive, wäre nicht nur für die Entwicklung einer den Anforderungen entsprechenden Ätzlösung hilfreich, sondern ist auch in Hinblick auf die Prozessintegration und -führung ein wichtiger Faktor. Eine nähere Beschreibung der heute eingesetzten Messmethoden für die Kontrolle nasschemischer Prozesse erfolgt in [Abschnitt 4.9.7](#). Insgesamt sind die heutigen Möglichkeiten einer qualitativ hochwertigen Lösungscharakterisierung bzw. einer in-situ Analyse der Oberflächenreaktionen stark limitiert. Auch die Empfindlichkeit der analytischen Messmethoden gegenüber geringen Mengen von additiven Zusätzen ist i.d.R. nur selten gegeben. [Tabelle 4.13](#) zeigt eine kurze aber nicht vollständige Übersicht über denkbare Methoden zur Lösungscharakterisierung. Die Vor- und Nachteile sowie die Bewertung der Messmethoden erfolgt dabei mit Hilfe der Angaben aus der Literatur und mit Hilfe persönlicher Erfahrungen.

Die Bestimmung der Dichte, Viskosität, Farbe oder Siedepunkt der Lösung ist ohne weiteres mit einer geeigneten Messtechnik in hoher Präzision möglich. Leider liefern die Messwerte i.d.R. nahezu keine Informationen über die chemisch-physikalischen Zusammenhänge geringster Additivmengen in einer alkalischen Lösung, die wie bereits gezeigt, einen erheblichen Einfluss auf das Ätzresultat ausüben können.

Da die Konzentrationsstabilität der Grundlösung und der eingesetzten additiven Substanzen von besonderer Bedeutung für die Güte des Ätzresultats ist, sind Methoden zur Bestimmung der Ionen-Konzentration durchaus geeignet eine quantitative Aussage über die Qualität eines Lösungsgemisches zu geben. Selbst durchgeführte pH-Wert-Messungen mit einer Sonde zeigen jedoch beim Einsatz alkalischer Lösungen mit pH-Werten ≥ 12 nur eine sehr geringe Reproduzierbarkeit. Aufgrund des apparativen Aufbaus der Sonden altern diese zusätzlich bei hohen Messtemperaturen relativ schnell. Des Weiteren zeigen auch bei niedrig konzentrierten Lösungen, dass geringe Mengen an Additiven nahezu keinen Einfluss auf den pH-Wert ausüben. Aufgrund dieser unzureichenden Präzision der elektronischen Messung kann eine adäquate Bestimmung der Ionenkonzentration nur mit Hilfe der Titration erfolgen. Hierfür wird die alkalische Lösung mit einer geeigneten sauren Maßlösung neutralisiert. Der Endpunkt kann dabei über einen Farbumschlag einer Indikatorlösung ermittelt werden. Aus der notwendigen Menge der Maßlösung errechnet sich die Lösungskonzentration. Auch die Konzentration nicht-ionische Tenside kann mit einem Aktivator in einen pseudoionischen Komplex überführt werden, der wiederum durch ein Titrimittel bis zum Farbumschlag ausgefällt wird [168]. Während die Genauigkeit dieses Verfahrens durchaus hinreichend ist, kann hiermit ebenfalls keine insitu-Analyse unter Prozessbedingungen durchgeführt werden. Über die Möglichkeit einer Aussage über den Einfluss alkoholmodifizierte Lösungen auf den pH-Wert ist nichts bekannt.

Tabelle 4.13: Methoden zur Charakterisierung einer Ätzlösung

Methode / Messung	Vorteil	Nachteil	subjektives Aussagepotential	Referenz
Dichte, Viskosität, Siedepunkt, Farbe	schnell, einfach	Informationsgewinn limitiert; geringen Mengen von Additive haben nahezu keinen Einfluss	--	[169]
pH (Sonde/Titration)	Informationen über die $(OH)^{-}$ Konzentration (Veränderung/Variation)	Quantifizierung von pH-Werten >12 mit pH-Sonde zeigt nur geringe Reproduzierbarkeit; Alternativ: Titration; geringe Mengen an Additive haben nahezu keinen Einfluss	-	[169], [170], [171]
Redox-Potential	Information über das Passivierungspotential unterschiedlicher Ebenen	zeigt nur eine geringe Reproduzierbarkeit	-	[172], [173]
elektrische Leitfähigkeit	Information über die Ionen-Konzentration	geringe bis keine Reproduzierbarkeit bei konzentrierten (>>2 wt.%) Säuren/Laugen	-	[174], [175], [176]
Zeta-Potential	Informationen über Ionenkonzentration/ Adsorptionsvorgänge an Oberflächen	Quantifizierung von pH-Werten >12 bei höheren Prozesstemperaturen nicht möglich	+	[177], [178], [179]
O ₂ -/H ₂ -Konzentration	O ₂ -Konzentrationsmessung schnell und einfach	hoher Messaufwand zur Bestimmung der H ₂ -Konzentration / Einfluss von O ₂ auf Ätzergebnis unbekannt	+	[110], [180], [181], [182]
Fotometrische Methoden	mit diversen Wellenlängen einsetzbar und kombinierbar	aufwendige Apparatur und Kalibration	-	[183], [184]
Spektroskopie	schnell, einfach	Überlappung der Vibrationsfrequenzen chemisch ähnlichen Substanzen; aufwendig, teuer	++	[184], [185], [186]
Chromatographie	schnell, präzise	ex-situ; aufwendig	++	[186], [187]
Oberflächen-spannung	schnelle, einfache in-situ Methode zur Bestimmung der oberflächenaktiven Eigenschaften	Information über die Effizienz der Additivpassivierung unterschiedlicher Ebenen limitiert	++	[188]
Voltametrie	Bestimmung von Diffusions-Koeffizienten elektroaktiver Spezies/Reaktionsprodukten	Berücksichtigung eines weiteren (elektrischen) Parameters; elektr. Einfluss auf Additive unbekannt	-	[189], [190], [102]

Die Messung der spezifischen elektrolytischen Leitfähigkeit, die von der Ionen-Konzentration der gelösten Salze und Alkalien in der Lösung abhängt, kann eine quantitative Aussage über den Lösungszustand liefern. Nachteilig bei dieser Messmethode zeigt sich vor allem die Reproduzierbarkeit für TMAH-Lösungskonzentrationen >>2 wt.%, wobei jedoch ein Einfluss geringer Additivmengen erkennbar ist. Kommerziell erhältliche Messgeräte sind jedoch nicht in der Lage stark alkalische Lösungen reproduzierbar zu quantifizieren.

Der Parameter des Redox-Potentials ist bisher in der Fachwelt des anisotropen Ätzens von Silizium nicht für eine quantitative Beschreibung der Lösungscharakteristik vermerkt. Die Messung des Reduktions-/Oxidationspotentials eines Stoffes kann eventuell eine Aussage über die Art und Stärke seiner Adsorption an unterschiedlichen Kristallebenen liefern. Des Weiteren kann man davon ausgehen, dass bei einem konstanten Redoxpotential die Lösungseigenschaften ebenfalls konstant sind. Ergebnisse aus eigenen Voruntersuchungen zeigen, dass stark oxidierende Substanzen (z.B. KI/I_2 oder H_2O_2) zu einer erheblichen Steigerung der {110}-Ätzrate führen. Bei Existenz vorhandener Grenzwerte könnte eine Art Steuerung der Selektivität einzelner Ebenen über den Parameter des Redox-Potentials erfolgen. Mit dem vorhandenen Messequipment konnte eine reproduzierbare Messung des Redoxpotentials selbst bei reinen alkalischen Lösungen nicht gewährleistet werden, so dass der Parameter vorerst nicht weiter untersucht wird.

Das Zeta-Potential beschreibt i.d.R. eine bestimmte Oberflächenladung, die sich in Gegenwart einer wässrigen Lösung an der Grenzfläche zwischen einem Festkörper und einer umgebenden Flüssigkeit ausbildet. Ursache für die Potentialbildung sind negative Ionen, die an einer hydrophoben Oberfläche adsorbieren oder reaktive Gruppen, die an einer hydrophilen Oberfläche dissoziieren. Dabei erfolgt die Messung des Zeta-Potentials in der Regel über die Messung eines Strömungspotenzials bzw. eines Strömungsstroms. Hierfür wird eine Festkörperoberfläche unter einem definierten Druck mit einer wässrigen Lösung überströmt. Eine genauere Beschreibung der Messmethode erfolgt in [191]. Wesentlicher Vorteil des Verfahrens ist, dass durch Variation des pH-Werts der wässrigen Lösung das Gleichgewicht von Dissoziation und Adsorption beeinflusst wird. Dabei führt die Dissoziation funktioneller Oberflächengruppen zur Ausbildung von Oberflächenladungen, deren Anzahl mit dem pH-Wert variiert. Hiermit ist eine qualitative Aussage sowohl über die Chemie dieser funktionellen Gruppen als auch über das chemische Verhalten der Oberfläche möglich. Die Abhängigkeit des Zeta-Potentials vom pH-Wert ist dabei gleichzusetzen mit der Abhängigkeit von der Leitfähigkeit der Lösung.

Die Zugabe von Additiven (Salze aus mehrwertigen Ionen, anionische, kationische oder nicht-ionische Tenside) kann weitere Aussagen über die selektive Wechselwirkung dieser Substanzen mit der Festkörperoberfläche liefern und hiermit z.B. die Adsorptionsvorgänge von oberflächenaktiven Substanzen an bestimmten kristallographischen Orientierungen aufklären. Nachteile der Messmethoden zeigen sich vor allem darin, dass kommerziell verfügbare Messgeräte i.d.R. für einen pH-Wert zwischen 2 und 12 und Temperaturen von maximal 30°C ausgelegt sind. Somit ist ausschließlich eine exsitu-Analyse von niedrig konzentrierten Ätzlösungen möglich. pH-Glaselektroden können bis zu einem Temperaturbereich von maximal 80°C eingesetzt werden. Die Reproduzierbarkeit der Messung hoch konzentrierter, alkalischer Lösungen zeigt sich in eigenen Untersuchungen als unzureichend, so dass dieses Verfahren zur Lösungscharakterisierung nicht weiter verfolgt wurde.

Der Einfluss der O_2 - und H_2 -Konzentration in einem alkalischen Lösungssystem auf das Ätzresultat ist bis heute nicht eindeutig geklärt. Aufgrund der Tatsache, dass während der Reaktion von Silizium mit den reaktiven Spezies der Lösung ($(\text{OH})^-$, H_2O) Wasserstoff entsteht, lässt sich dieser nicht aus dem Ätzsystem entfernen. Das typische Wachstum oberflächiger Ätzdefekte (z.B. Pyramiden) und die daraus resultierende Morphologie spezieller Kristallorientierungen (z.B. {001}) wird oftmals der Wasserstoffentwicklung zugeschrieben, die lokal zu einer Mikromaskierung führen kann (s. [Abschnitt 4.3.8.4](#)). Im Gegensatz zu kommerziell verfügbaren Messgeräten und Sonden, die präzise die O_2 -Konzentration in flüssigen Medien bestimmen können, existiert soweit bekannt keine direkte Messmethode für die Konzentrationsmessung von Wasserstoff.

Eine indirekte Messung kann über eine

- Widerstandsänderung infolge der Wasserstoffbelegung;
- Änderung der Wärmeleitfähigkeit infolge eines Wasserstoffdurchtritts;
- Erfassung der Temperaturerhöhung bei katalytischer Oxidation des Wasserstoffs;
- Erfassung einer Druckerhöhung infolge eines Wasserstoffdurchtritts;
- Messung des elektrochemischen Potentials, z. B. an einer Normalwasserstoffelektrode;
- photometrische Messung der optischen Wasserstoffabsorption;
- UV-, VIS-, IR- oder Ramanspektroskopie;

erfolgen.

Aufgrund der kontinuierlichen Bildung von Wasserstoff während des Ätzprozesses und dem relativ hohen apparativen Aufwand für deren Bestimmung scheint die Messgröße der Wasserstoffkonzentration vorerst nicht geeignet, eine adäquate Aussage über den Lösungszustand zu liefern. Die Messung der O_2 -Konzentration und der Einfluss auf das Ätzresultat wird in [110] näher beschrieben. Aus dem Bereich der elektrochemischen Ätzmethoden ist bekannt, dass auch Sauerstoff einen relativ starken Effekt bei der Aufnahme der Strom-Spannungskennlinien bei Anlegung externer Potentiale an die zu ätzenden Oberflächen ausüben kann [192]. Dies erschwert oftmals die Interpretation der aufgenommenen Messwerte, so dass meist unter Ausschluss der äußeren Atmosphäre geätzt wird.

Die Voltametrie ist eine Sammelbezeichnung für verschiedene elektroanalytische Methoden zur qualitativen und quantitativen Analyse einer Probe, mit der man die chemische Zusammensetzung von Stoffgemischen anhand des spannungsabhängigen Stromverlaufs bestimmen kann. Hierdurch kann i.d.R. ein besseres Verständnis für die Aufklärung von Reaktionsmechanismen gewährleistet werden. Bei dem Verfahren handelt es sich um eine Art Elektrolyse in Flüssigkeiten oder Gasen, die Informationen über eine stoffspezifische Spannung liefert, bei der chemische Bestandteile durch die sich bildenden Stoffverteilung beschleunigt werden. Ist das angelegte elektrische Feld ausreichend hoch um Moleküle, Atome oder Ionen innerhalb einer Doppelschicht zu oxidieren oder zu reduzieren, so kommt es zu einer Durchtrittsreaktion von Elektronen durch die Grenzfläche zwischen Elektronenleiter und Elektrolyt. Typisches Kennzeichen dieses Phänomens ist ein plötzlicher Stromanstieg.

Elektrochemische Methoden zur Charakterisierung des Ätzmechanismus von Silizium sind in der Literatur relativ gut dokumentiert [56], [102], [189], [190]. Nachteil der Methode ist, dass nicht nur ein weiterer Einflussparameter bei der Ätzung berücksichtigt werden muss, sondern der heute noch nicht aufgeklärte Einfluss der elektrischen Größe auf die in der Ätzlösung vorhandenen oberflächenaktiven Substanzen.

Die Chromatographie und Spektroskopie bei unterschiedlichen Wellenlängen des Lichts (UV, VIS, IR) sind in der heutigen Zeit die führenden Messmethoden, wenn es darum geht die Konzentration einer Lösung, eines Additivs oder die einer Kontamination zu bestimmen (s. [Tabelle 4.13](#)). Neben der HPL-Chromatographie (*engl.* High Performance Liquid Chromatographie, HPLC), bei der die Bestandteile der Lösungsprobe auf einer Säule getrennt und anschließend detektiert werden, kommen für die Analyse von Flüssigkeiten vor allem die Fluoreszenz-, Absorptions- und/oder Reflektionsspektroskopie zum Einsatz.

Auf eine detaillierte Beschreibung der heute bekannten (mehr als 25) und teilweise recht unterschiedlichen Spektroskopieverfahren wird an dieser Stelle verzichtet, da allen Verfahren nicht nur ein erheblich aufwendiger und kostspieliger Messaufbau gemein ist, sondern gleichzeitig keine Aussage über die Eigenschaften der Festkörperoberfläche in der Lösung zulassen.

Die Wissenschaft, die sich mit den chemischen und physikalischen Eigenschaften von Oberflächen beschäftigt, nimmt technologisch gesehen immer mehr an Bedeutung zu. Durch Ausnutzung fundamentaler Prinzipien der Oberflächentechnologie und moderner analytischer Techniken ist ein besseres Verständnis der komplexen chemisch-physikalischen Zusammenhänge möglich, dass die Entwicklung und Modellierung von Prozessen vereinfacht. Da die Phänomene an einer Grenzfläche Festkörper/Flüssigkeit ähnlich oder sogar identisch zu denen an einer Grenzfläche Gas/Flüssigkeit sind, kommt es heute in der nasschemischen Verfahrenstechnik zu einer verstärkten Wiederbelebung von Analysemethoden, deren Ursprung in der traditionellen Oberflächenspannungsmessung liegt. Auch in dieser Arbeit wird die Oberflächenspannung zur Quantifizierung der Lösungskomposition verwendet.

Für ein besseres Verständnis wird im Folgenden der Parameter der Oberflächenspannung inklusive der entsprechenden Einflussfaktoren näher erläutert. Anschließend werden neben der ausführlichen Beschreibung der in dieser Arbeit zum Einsatz kommenden Blasendruckmethode auch kurz weitere Verfahren zur Messung der Oberflächenspannung vorgestellt, wobei für eine detailliertere Beschreibung auf die entsprechende Fachliteratur verwiesen wird, z.B. [193], [194], [195], [196].

4.9.1 Ober- und Grenzflächenspannung

Die Ausbildung einer Grenzfläche oder auch Phase in einer Flüssigkeit basiert auf der Tatsache der intermolekularen Wechselwirkung zwischen den Flüssigkeitsmolekülen und den Molekülen einer nicht löslichen, gasförmigen oder flüssigen Substanz.

Auch die kugelsymmetrische Umlagerung eines Moleküls im Inneren einer Flüssigkeit wird bestimmt durch die anziehenden Wechselwirkungen (van-der-Waals-Kräfte) der Flüssigkeitsmoleküle untereinander (Kohäsion). Die auf das innere Molekül wirkende Anziehungskraft ist dabei gleich Null. Das Molekül befindet sich kräftefrei im Gleichgewicht, da es auf allen Seiten von Nachbarn umgeben ist und sich infolgedessen die Kräfte gegenseitig aufheben (Abbildung 4.48, links).

Bei Betrachtung eines Moleküls an einer Phasengrenze bzw. Flüssigkeitsoberfläche führt das einseitige Fehlen von Molekülen zu einer resultierenden Kraft, die ins Innere der Flüssigkeit (senkrecht zur Oberfläche) gerichtet ist (Abbildung 4.48, rechts). Die Wechselwirkungen mit der Gasphase sind i.d.R. nur schwach ausgeprägt. Diese Kraft, die auf ein Molekül in der Phasengrenze ausgeübt wird, ist die Ursache, dass alle kondensierten Phasen eine messbare Oberflächenspannung haben. Die Oberflächenspannung ist ein Maß für die Anziehungskräfte zwischen den Flüssigkeitsmolekülen.

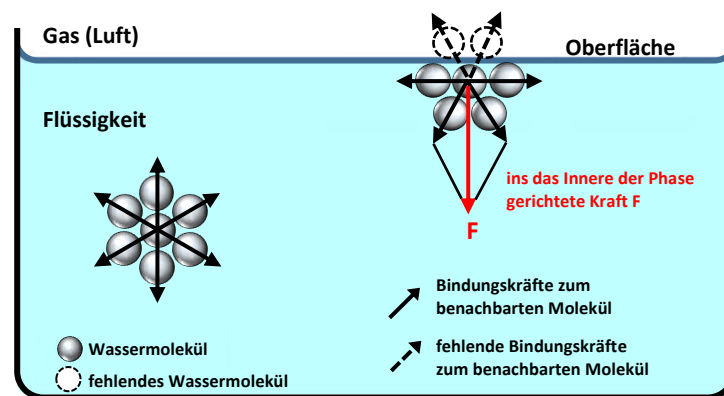


Abbildung 4.48: Intermolekulare Wechselwirkung zwischen Molekülen an der Grenzfläche Flüssigkeit/Gas (nach [197])

An Festkörperoberflächen bewirken diese Molekularkräfte, dass die Oberfläche einer Flüssigkeit möglichst gering ist. Sie sind die Ursache dafür, dass alle Flüssigkeiten, auf die kein äußerer Zwang ausgeübt wird, Kugelgestalt annehmen (energetisch geringstes Verhältnis von Oberfläche zu Volumen).

Für die Verformung ∂A der Ober- oder Grenzfläche wird Energie benötigt, wobei die dafür zu verrichtende Arbeit als Grenz- oder Oberflächenspannung σ bezeichnet wird [198]. Bei konstantem Druck p , konstanter Temperatur T und gleicher Stoffmenge n ist sie gleich der Änderung der Gibbs Energie ∂G , die auch als freie Enthalpie bezeichnet wird. Es gilt

$$\sigma = \left. \frac{\partial G}{\partial A} \right|_{p, T, n} \quad (4.7)$$

Die Oberflächenspannung ist für die typischen Phänomene wie Benetzung, Adhäsion und Adsorption an Grenzflächen entscheidend. Ihr wurde bereits schon im frühen 19. Jh. von namhaften Wissenschaftler wie Gay-Lussac, Gauss, Gibbs, Röntgen, Schrödinger, Kelvin, Rayleigh, Laplace, Pascal, Young u.a. einige Bedeutung beigemessen. Sie wird i.A. in mN/m angegeben.

Synonyme, teilweise veraltete Begriffe, sind (spezifische) Oberflächentension [dyn/cm], Kapillarität, Kapillaritätskonstante [erg/cm²], (spezifische) (freie) Oberflächenenergie [mJ/m²].

4.9.2 Parameterabhängigkeit der Oberflächenspannung

Die Oberflächenspannung einer wässrigen Lösung hängt sowohl von deren Komposition als auch von deren chemisch-physikalischen Parametern wie Temperatur und Stoffkonzentration (z.B. CMC-Wert) ab.

Wasser weist bei Raumtemperatur typischerweise eine Oberflächenspannung von 72.7mN/m auf. Dieser hohe Wert resultiert aus der Polarität des Moleküls und den kohäsiven Wasserstoffbindungen zwischen den Wassermolekülen. [199]

Um die Oberflächenspannung zu senken und damit die Grenzflächen- und Benetzungseigenschaften des Wassers bzw. der wässrigen Lösung zu verbessern, werden in der industriellen Fertigung, z.B. in Reinigungs- und Galvanikbäder, gezielt unterschiedliche Additive mit oberflächenaktiven Eigenschaften eingesetzt.

Weitere Einflussfaktoren auf die Oberflächenspannung sind:

- die zeitliche Veränderung der Lösung;
- die Umgebungsabhängigkeiten (Druck, Atmosphäre);
- die Oberflächenbeschaffenheit des Substrats;
- die Viskosität.

Im Nachfolgenden werden die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Temperatur und der Konzentration näher beschrieben, da anderen Faktoren i.d.R. als konstant angenommen werden können bzw. durch die entsprechende Messmethode berücksichtigt werden.

4.9.2.1 Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung

Die Oberflächenspannung σ von Flüssigkeiten ist von der Temperatur abhängig. Für reine, unmodifizierte Lösungen fällt diese i.d.R. nahezu linear mit der Temperatur T_L (in K) der Lösung. Eine mathematische Beschreibung kann mit Hilfe der Gleichung von Eötvös [200] erfolgen:

$$\sigma \cdot V_{mol}^{2/3} = k_E \cdot (T_K - T_E - T_L) . \quad (4.8)$$

Dabei bezeichnet V_{mol} das molare Volumen; die Eötvös-Konstante k_E beträgt $2.1 \times 10^{-7} \text{ J/K mol}^{-2/3}$; T_K steht für die kritische Temperatur der Flüssigkeit; T_E ist eine stoffspezifische konstante Temperatur, die für die meisten Stoffe einen Wert von ca. 6 K aufweist [194]. Nach Gittens [201] kann beispielsweise für Wasser die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung beschrieben werden durch

$$\sigma = 75.59 - 0.1413 \cdot T_W - 0.0002985 \cdot T_W^2 \quad (4.9)$$

mit T_W = Wassertemperatur in °C.

Somit ist die Angabe der Flüssigkeitstemperatur mit dem Oberflächenspannungsmesswert entscheidend, um quantitativ einen adäquaten Vergleich zwischen unterschiedlichen Lösungen gewährleisten zu können.

4.9.2.2 Konzentrationsabhängigkeit der Oberflächenspannung

Nicht nur die chemische Natur der Lösung bzw. des Additivs hat einen Einfluss auf die Oberflächenspannung sondern auch die Konzentration. Die Oberflächenspannung einer reinen Lösung ist unabhängig von ihrem Oberflächenalter. Wird hingegen eine Oberfläche in einer mit Additiven (z.B. Tensiden) modifizierten Lösung erzeugt, so ist diese zu Beginn quasi noch frei von oberflächenaktiven Additivmolekülen.

Aufgrund des Konzentrationsgefälles kommt es jedoch schnell zu einer Diffusion der Additivmoleküle in Richtung der neuen Grenzfläche. Anschließend erfolgt eine Substitution von Lösungsmolekülen durch Additivmoleküle (Adsorption), die die Oberflächenspannung der Grenzfläche verändert.

Nach Szyszkowski [202] gilt für Lösungen

$$\sigma = \sigma_0 - a \cdot \lg(1 + b \cdot c), \quad (4.10)$$

wobei σ die Oberflächenspannung der Lösung, σ_0 die Oberflächenspannung des Lösungsmittels, a und b Stoffkonstanten und c die Konzentration der Lösung ist.

Je nach Art der Konstanten a und b kann die Oberflächenspannung einer Lösung mit steigender Konzentration entweder zu- oder abnehmen. Bei Abnahme heißt der gelöste Stoff "oberflächenaktiv". Seine Konzentration ist an der Oberfläche größer als im Innern der Lösung. Bei Zunahme der Oberflächenspannung wird der gelöste Stoff als "oberflächeninaktiv" bezeichnet. Seine Konzentration ist im Innern der Lösung größer als an der Oberfläche.

Besonders die sog. oberflächenaktiven Stoffe (*engl.* surfactants, surface active agents) spielen in der technischen Prozesslandschaft, wie z.B. in der Textil- und Teilereinigung, in der Lithographie oder nasschemischen Strukturierung diverse Schichten in der industriellen Halbleiterfertigung, eine wichtige Rolle. Je größer die Anzahl der Additivmoleküle an der Oberfläche, desto geringer die Oberflächenspannung. Die Moleküle bestehen dabei i.d.R. aus einem hydrophilen (polaren) und einem hydrophoben (unpolaren) Molekülanteil ([Abbildung 4.49](#)).

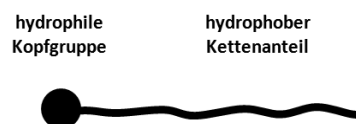


Abbildung 4.49: Schematische Darstellung eines oberflächenaktiven Moleküls

Ein Gleichgewicht bzw. Minimum wird erreicht, wenn die Oberfläche vollständig belegt ist. Diese Tatsache gilt sowohl für das Interface Gas/Flüssigkeit als auch Flüssigkeit/Festkörper und macht einen Vergleich zwischen den Oberflächenspannungen erst möglich. Die Messung und Interpretation der Oberflächenspannung am Interface Gas/Flüssigkeit ist äquivalent zur Oberflächenspannung am Interface Flüssigkeit/Festkörper [138].

[Abbildung 4.50](#) zeigt die unterschiedlichen Stadien der Oberflächenadsorption am Interface Gas/Flüssigkeit mit steigender Additivkonzentration.

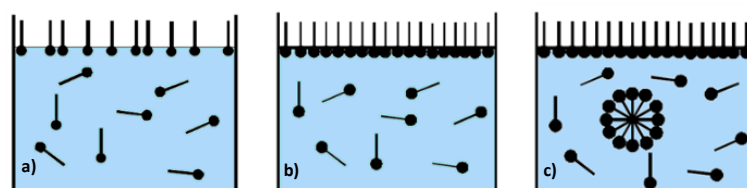


Abbildung 4.50: Wässrige Lösung mit einer Tensidkonzentration a) kleiner der CMC, Oberfläche teilweise belegt; b) kleiner der CMC, Oberfläche vollständig belegt; c) größer der CMC, Mizellenbildung (nach [186])

Bei geringer Konzentration kann durch die Wechselwirkung der hydrophilen Molekülgruppen des Additivs mit den Wassermolekülen der hydrophobe Kettenanteil noch in Lösung gehalten werden ([Abbildung 4.50a](#)). Mit steigender Konzentration und/oder Zeit reichern sich die Moleküle an der Grenzfläche an, bis diese vollständig belegt ist ([Abbildung 4.50b](#)). Die Kontaktzone zwischen hydrophoben Kettenanteil und den Wassermolekülen ist dann am geringsten. Wird die Konzentration eines Additivs über sein maximales Adsorptionsvermögen bzw. Löslichkeit erhöht, kommt es zu einer Ausbildung von Molekül-Agglomeraten ([Abbildung 4.50c](#)), die i.A. auch Mizellen genannt werden.

Das Maximum der Konzentration bei der die Mizellenbildung auftritt wird als "Kritischen-Mizellen-Konzentration (*engl.* critical micell concentration, CMC)" bezeichnet und ist besonders bei der Anwendung von tensidartigen Additiven eine wichtige Kenngröße der Lösungscharakterisierung. Da die volle Adsorption erreicht ist, kann die Oberflächenspannung nicht weiter sinken und bleibt konstant.

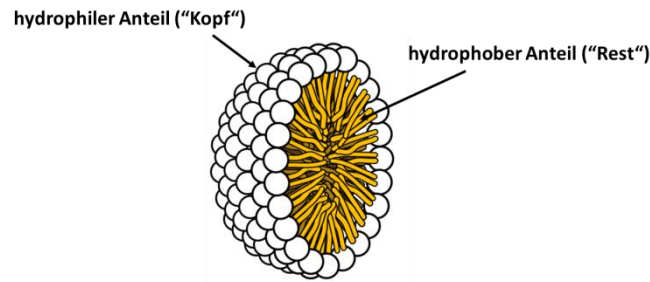


Abbildung 4.51: Schematische Struktur einer Mizelle (nach [203])

Mizellen liegen meist in kugel- oder ellipsenförmigen Strukturen vor, wobei die hydrophilen "Köpfe" der Moleküle nach außen ragen, während die hydrophoben Anteile ins Innere der Zelle gerichtet sind.

Abbildung 4.51 zeigt schematisch die Struktur einer Mizelle.

Die Waschwirkung vieler Tenside beruht auf diese Art der Einlagerung hydrophober Substanzen wie Fett oder Russ. Mizellen sind i.d.R. polydispers, d.h. ihre Form und Größe ist abhängig von der Konzentration der dispergierten Substanz.

Nicht-ionische (grenzflächenaktive) Substanzen können sich in Aggregaten aus 1000 und mehr Molekülen zusammenlagern, während Mizellen aus ionische Verbindungen nur auf etwa 100 Moleküle kommen. Die Ursache hierfür liegt in der elektrostatischen Abstoßung, die ein Wachsen der Kolloidteilchen verhindert. [204]

Die Messung einer kritischen Mizellenkonzentration beginnt mit einer Messung der Oberflächenspannung des reinen Lösungsmittels. Der Verlauf kann entsprechend der in Abbildung 4.50 beschriebenen Molekulanordnung zugeordnet werden. Mit kontinuierlichem Anstieg der Additivkonzentration kommt es zu einer Anreicherung der Additivmoleküle an der Oberfläche. Die Oberflächenspannung sinkt nahezu linear mit der Additivkonzentration.

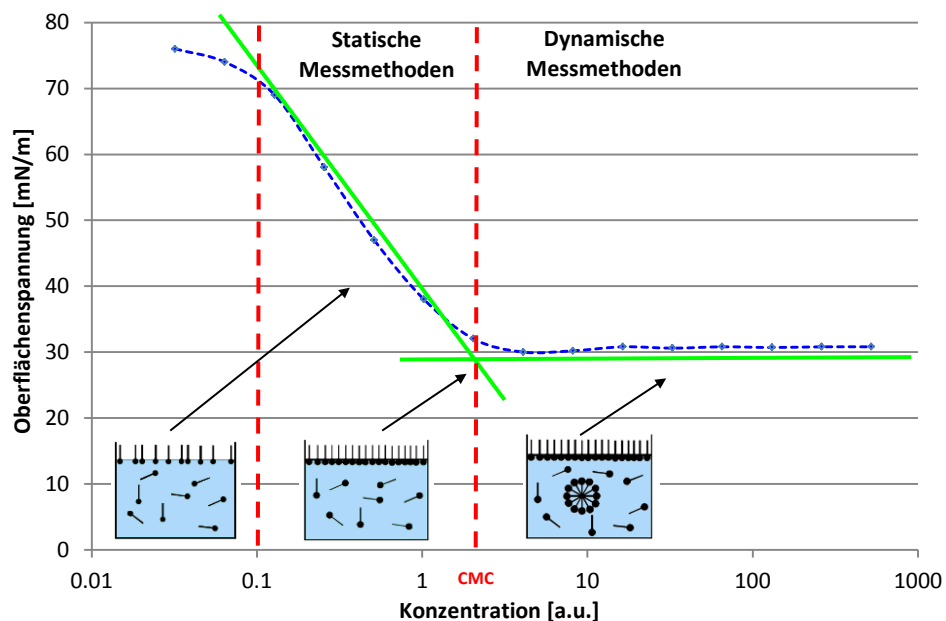


Abbildung 4.52: Bestimmung der kritischen Mizellenkonzentration (nach [205])

Wird die kritische Mizellenkonzentration erreicht, so ist die Oberfläche vollständig mit Additivmolekülen gesättigt, so dass mit weiterer Erhöhung der Konzentration keine nennenswerte Veränderung der Oberflächenspannung resultiert. Die Oberflächenspannung bleibt konstant.

Die CMC ergibt sich aus den Schnittpunkten der Geraden des linearen konzentrationsabhängigen und -unabhängigen Bereiches. [Abbildung 4.52](#) zeigt eine beispielhafte Illustration zur Bestimmung der kritischen Mizellenkonzentration.

Die Effektivität eines Additivs kann mit Hilfe der kritischen Mizellenkonzentration (CMC) gemessen werden. Je geringer der CMC-Wert, desto geringer die Additivmenge die benötigt wird, um die jeweilige Grenzfläche (Gas/Lösung bzw. Lösung/Festkörper) zu sättigen und Mizellen zu bilden. Dabei liegen typische CMC-Werte unter 1 wt.%. Beispielsweise hat das nicht-ionische Tensid mit dem Handelsnamen Triton-X-100 ein CMC-Wert von nur 0.0130 wt.% [206]. Um einen gewissen Vorrat an freien Molekülen, die zur Mizellenbildung geeignet sind, gewährleisten zu können, werden in der Realität die Additivkonzentrationen meist höher angesetzt (1-5 wt.%).

Der CMC-Wert eröffnet die Möglichkeit die Benetzungseigenschaften oberflächenaktiver Substanzen untereinander zu vergleichen. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass die Temperatur und auch Fremdmoleküle (ungleich Wasser) die Mizellenbildung beeinflussen können. Da jedes Additiv eine spezifische CMC besitzt, sollte diese vorher bestimmt werden, sofern die Inhaltsstoffe in der Lösung (Additiv/Molekülstruktur) unbekannt sind.

Da im Nachfolgenden die alkalische Lösung (TMAH) nur mit bekannten Zusätzen modifiziert wird, ist eine CMC-Bestimmung für die strukturelle Aufklärung nicht von Bedeutung. Die Konzentration des Additivs in der Lösung wird deshalb auch für die Siliziumätzung so groß gewählt, dass die CMC überschritten wird, so dass eine ausreichende Konzentration über einen langen (Ätz-)Zeitraum gewährleistet werden kann.

Bei den hier verwendeten Additivkonzentrationen befindet sich die Oberflächenspannung in einem Gleichgewicht, d.h. sie bleibt auch mit weiterer Konzentrationserhöhung konstant. Wird die Additivkonzentration jedoch zu hoch gewählt, können Maskiereffekte durch Agglomerate zur Ausbildung oberflächiger Ätzdefekte führen.

4.9.2.3 Trübungspunkt

Der Trübungspunkt (*engl.* cloud point) ist ebenfalls ein wichtiges Indiz für die Langzeitstabilität eines Additivs in einer wässrigen Lösung. Er ist definiert als Temperatur, bei der eine klare Lösung in eine trübe, milchige Lösung übergeht. Der Trübungspunkt allein ist jedoch nicht aussagekräftig genug über die Einsatzeffektivität des Additivs zu entscheiden. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass ober- und unterhalb der Temperatur des Trübungspunktes die charakteristischen Eigenschaften des Additivs variieren können. Dabei können vor allem Temperaturen die wesentlich höher als die Trübungspunkttemperatur liegen, zu einer Instabilität und Phasentrennung des Additivs in der wässrigen Lösung führen.

Nicht-ionische Additive zeigen i.A. ihre optimale Effektivität am bzw. leicht unter ihrem Trübungspunkt, während Additive mit geringer Schaumbildung meist leicht über der Trübungstemperatur eingesetzt werden. [206]

In wässrigen Lösungen wird der Trübungspunkt i.d.R. mit einer Additivkonzentration von 1 wt. % bestimmt. Die für den Trübungspunkt notwendigen Temperaturen liegen bei nicht-ionischen Additiven in einem Bereich von 0...100°C.

Bei anionischen Additiven (mit negativ geladenen Gruppen) liegen die Trübungstemperaturen meist über 100°C aufgrund ihrer höheren Löslichkeit in Wasser. Dabei kann vor allem die Gegenwart andere Moleküle oder Ionen den Trübungspunkt unterdrücken oder verschieben [206].

Die Löslichkeit nicht-ionischer Tenside in wässrigen Lösungen nimmt i.A. mit steigender Temperatur ab. Bei Überschreitung der kritischen Mizellenbildungskonzentration kommt es mit zunehmender Temperatur zu einer Trübung der Lösung, bis bei einer von der Additivkonzentration abhängigen Temperatur eine Phasenauftrennung eintritt. [186]

Um die Löslichkeit oberflächenaktiver Verbindungen zu steigern, können Lösungsvermittler (*engl.* hydrotrope), wie z.B. Octyliminodipropionat oder Cocoiminoglycinate, eingesetzt werden. Dies kann besonders in Lösungen mit einem hohen alkalischen Anteil vorteilhaft sein. Gleichzeitig können diese Lösungsvermittler den Trübungspunkt entsprechend anpassen. Mit steigender Konzentration des Lösungsvermittlers steigen auch die Temperaturen für den Trübungspunkt. In der Regel wird die Performance der oberflächenaktiven Substanzen nicht durch den Lösungsvermittler beeinflusst. [206]

Die Auswahl einer geeigneten Additiv-Verbindung hängt dabei im Wesentlichen von den spezifischen Anforderungen ab. Im Fall des anisotropen Ätzens ist seine Hauptaufgabe, die Benetzbarkeit der Lösung mit der Si-Oberfläche zu steigern, bei gleichzeitiger Förderung der Desorption der sich bei der Ätzung bildenden Reaktionsprodukte, wie z.B. Wasserstoffs.

4.9.3 Messmethoden

Aufgrund der unterschiedlichen Zusammenhänge in Abhängigkeit vom betrachteten Interface existieren eine Vielzahl unterschiedlicher Messmethoden für die Bestimmung der Oberflächenspannung. [Tabelle 4.14](#) gibt einen kurzen, aber nicht vollständigen Überblick über die heute gängigsten Messmethoden an Festkörpern und Flüssigkeiten.

Tabelle 4.14: Messmethoden zur Bestimmung der Grenz- und Oberflächenspannung an Festkörpern und Flüssigkeiten (nach [207])

Festkörper		Flüssigkeiten	
	Sessile-Drop-Methode Bestimmung des Benetzungsverhaltens an Festkörperoberflächen durch die optische Kontaktwinkelmessung.		Du-Noüy-Ringmethode Messung der Grenz- und Oberflächenspannung über die Kraft einer vom Ring hochgezogenen Flüssigkeitslamelle.
	Einzelfaser-Wilhelmy-Methode Zur Bestimmung des Fortschreit- und Rückzugswinkels an Einzelfasern.		Wilhelmy-Plattenmethode Messung der Oberflächenspannung über die Kraft, die sich durch die Benetzung der senkrecht aufgehängten Platte ergibt.
	Dynamische-Wilhelmy-Methode Bestimmung des Fortschreit- und Rückzugswinkels an Festkörperoberflächen mit definierter Geometrie.		Spinning-Drop-Methode Bestimmung von Grenzflächenspannungen über Messung des Durchmessers eines rotierenden Tropfens in der Phase.
	Aufsicht-Distanz-Methode Kontaktwinkelmessung in der Aufsicht anhand des Spiegelbildes an der gekrümmten Oberfläche des Tropfens.		Blasendruck-Methode Dynamische Messung der Oberflächenspannung über den maximalen Blasendruck.
	Pulver-Kontaktwinkel-Methode Messung von Kontaktwinkeln und Adsorptionsverhalten an Pulvern und anderen porösen Stoffen. Messung der Gewichtszunahme als Funktion der Zeit.		Pendant-Drop-Methode Messung der Grenz- und Oberflächenspannung (auch bei extremen Drücken und Temperaturen) über optische Erfassung der Tropfengeometrie.
			Tropfen-Volumen-Methode Dynamische Bestimmung der Grenzflächenspannungen über Messung der Tropfenanzahl, in die sich ein vorgegebenes Volumen teilt.

Die Bestimmung der Grenz- und Oberflächenspannung kann dabei aus direkt messbaren Kräften oder aus Effekten der Kraftwirkung ermittelt werden. Hierfür kommen i.A. optimal benetzbare Messkörper (z.B. Ring oder Platte) zum Einsatz, die an einer Präzisionswaage hängen.

Erfolgt ein Kontakt zwischen Messkörper und Flüssigkeit, so kann mit Hilfe der gemessenen Kraft und den geometrischen Messkörperdaten die Ober- bzw. Grenzflächenspannung ermittelt werden. Des Weiteren unterscheidet man je nach Methode zwischen statische und dynamische Messverfahren ([Abschnitt 4.9.3.1](#)).

Weitere Faktoren für die Auswahl einer geeigneten Messmethode sind:

- der Einsatzort (Labor, Industrie);
- die Sicherheit;
- die Robustheit;
- die Bedienbarkeit;
- die Kontinuität (Online, Offline);
- der apparativer Aufwand;
- die Zeit und Kosten.

Nicht alle diese Messverfahren sind in Hinblick auf die benötigte Probenmenge, Genauigkeit, Messauflösung und Messbereich miteinander vergleichbar.

4.9.3.1 Statische und dynamische Oberflächenspannungsmessmethoden

Im Allgemeinen können die Methoden zur Bestimmung der Oberflächenspannung in zwei Gruppen eingeteilt werden:

- statische Messmethoden und
- dynamische Messmethoden.

Die typischen Phänomene der Diffusion und Adsorption (Ausrichtung der Additivmoleküle) in einer additivmodifizierten Lösung benötigen Zeit, die von der Beweglichkeit der Moleküle in der Lösung abhängig ist. Eine diffusionskontrollierte Adsorption liegt i.d.R. dann vor, wenn diese durch die Diffusion dominiert wird.

In Abhängigkeit vom Additiv kommt es typischerweise zu einer relativ starken Senkung der Oberflächenspannung. Wird ein Adsorptionsgleichgewicht erreicht, so befindet sich auch die Oberflächenspannung in einem (Kräfte-) Gleichgewicht, deren Wert typischerweise mit Hilfe von statischen Messmethoden (z.B. Ring- oder Plattenmethode) ermittelt werden kann. Statische Methoden liefern somit eine zeitlich konstante Oberflächenspannung. Es wird also eine Oberfläche untersucht, die schon längere Zeit besteht. [208]

Im Gegensatz hierzu steht die dynamische Messung der Oberflächenspannung, bei der eine frisch geformte, noch junge Oberfläche in Abhängigkeit vom Oberflächenalter untersucht wird.

Von dynamischer Oberflächenspannung spricht man, wenn sich die Oberflächenspannung mit der Zeit ändert. In wässrigen Lösungen benötigen Tenside eine gewisse Zeit, um an die Oberfläche zu diffundieren. Je nachdem wie stark die Oberfläche mit Tensiden besetzt ist, ändert die Oberflächenspannung ihren Wert. Eine frisch geformte Oberfläche wird also nie die gleiche Oberflächenspannung besitzen wie dieselbe Lösung im Gleichgewichtszustand, der sich einstellt, wenn die Oberfläche vollständig mit Tensiden besetzt ist. [194]

Dynamische Messmethoden ermitteln die Oberflächenspannung, bevor der Gleichgewichtswert erreicht wird und beziehen sich somit auf das effektive Alter der Grenzfläche. Auf diesem Prinzip funktioniert auch die Messung der Oberflächenspannung mit Hilfe der Blasendruck-Methode (s. [Abschnitt 4.9.3.3](#)). Durch die kontinuierliche Zunahme der Blasenoberfläche wird das Gleichgewicht gestört, so dass bei einem Einsatz oberflächenaktiver Substanzen, z.B. Tenside, wesentlich mehr Zeit benötigt wird, bis sich ein dynamisches Gleichgewicht einstellt. Durch die Oberflächenzunahme müssen die bereits auf der Oberfläche adsorbierten Moleküle sich auf eine größere Fläche verteilen. Dadurch fällt die Oberflächenspannung langsamer ab als bei einer Oberfläche mit konstanter Größe. Desto länger freie Tensidmoleküle auf die Oberfläche einer künstlich erzeugten Gasblase wirken können, desto stärker senken sie den Druck in der Blase und desto mehr nähert sich die Oberflächenspannung seinem Gleichgewichtswert. Der Wert der dynamischen Oberflächenspannung hängt somit sowohl vom zeitlichen Adsorptionsvermögen der Additivmoleküle als auch von deren Konzentration ab.

Abbildung 4.53 zeigt den typischen Prozessablauf bei der Messung der dynamischen Oberflächenspannung. Zum Zeitpunkt $t = 0$ ist die Oberflächenspannung einer Lösung genau so groß, wie die des reinen Lösungsmittels (hier: Wasser), da sich noch keine Tenside an der Oberfläche angelagert haben. Das heißt, der Startwert $\sigma(t = 0)$ einer wässrigen Lösung beträgt bei 20°C genau 72.7 mN/m. Die Zeitspanne, während der sich die Oberflächenspannung signifikant ändert, liegt bei vielen Substanzen im Bereich einiger Millisekunden bis weniger Sekunden. Bis die endgültige Gleichgewichtsoberflächenspannung erreicht wird, kann es allerdings sehr viel länger dauern. [194]

Der (quasi-)statische Gleichgewichtswert wird, in Abhängigkeit von der Stoffart, meist erst bei hoher Additivkonzentration bzw. langer Blasenlebensdauer erreicht. Ursache hierfür ist der molekulare Aufbau des Tensids mit einem hydrophilen ("Kopf") und einem hydrophoben ("Rest") Anteil (s. Abbildung 4.49).

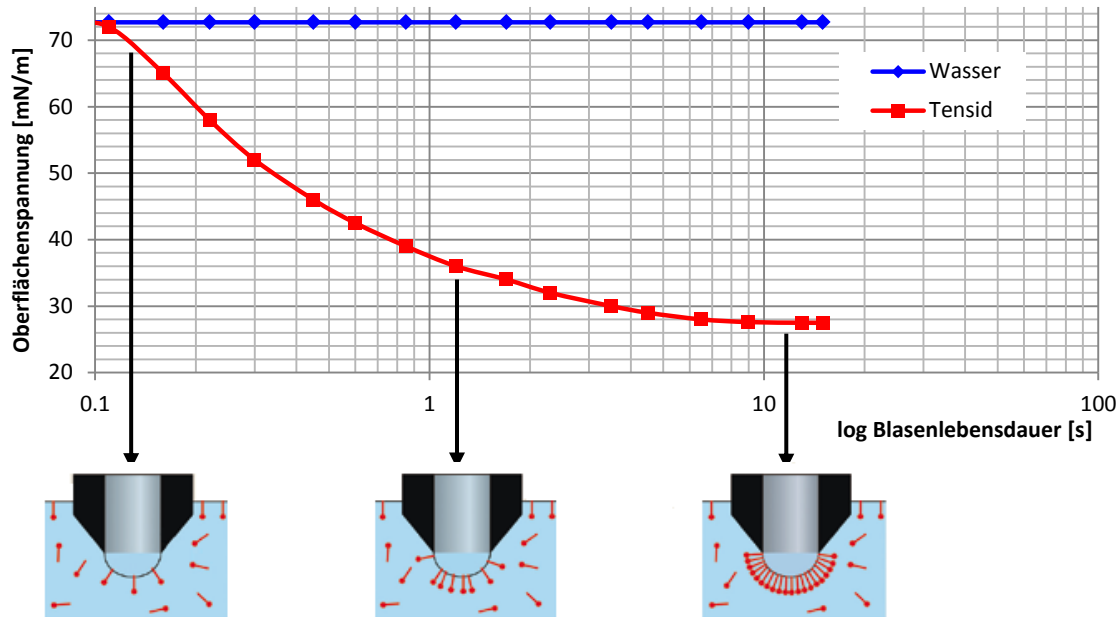


Abbildung 4.53: Veränderung der Oberflächenspannung einer wässrigen Lösung in Abhängigkeit von der dynamischen Tensidadsorption an der Grenzfläche Gas/Flüssigkeit (nach [209])

Während an der Grenzfläche Flüssigkeit/Gas der hydrophobe Anteil sich in Richtung Gasphase ausrichtet, richtet sich dieser Anteil an der Grenzfläche Festkörper/Flüssigkeit in Richtung Festkörperoberfläche. Dies sorgt für eine Verminderung der Oberflächenspannung an der jeweiligen Grenzfläche.

Dabei gilt im Allgemeinen, dass der quantitative Unterschied der dynamischen Oberflächenspannung unterschiedlicher Additivkonzentrationen abhängig vom Oberflächenalter ist, was bei entsprechender Wahl der Blasenlebensdauer t_{lfe} die Konzentrationsmessung (s. Abbildung 4.60) erst ermöglicht.

Neben typischen industriellen Verfahren, wie dem Drucken, Beschichten oder Reinigen, werden auch beim Ätzen von Silizium die entsprechenden Grenzflächen sehr schnell erzeugt. Bei diesen Prozessen hat somit nicht nur der statische Gleichgewichtswert der Oberflächen einen Einfluss auf das jeweilige Prozessergebnis, sondern auch die Dynamik und Kinetik der Grenzflächenbildung. In diesem Fall wird, in Abhängigkeit von dem betrachteten Interface, die Oberflächenspannung von der Teilchenbeweglichkeit in der Lösung bzw. Adsorptionsvermögen der Moleküle am Feststoff beeinflusst.

Für eine Charakterisierung einer Lösung ist insbesondere bei Ätzprozessen eine Messung der statischen Oberflächenspannung nicht sinnvoll. Die Nutzung einer dynamischen Messmethode verspricht auch bei Verwendung oberflächenaktiver Substanzen eine hohe Aussagekraft und Reproduzierbarkeit.

Nachteil der dynamischen Oberflächenspannungsmessmethoden ist, dass diese meist erst oberhalb der kritischen Mizellenkonzentration (s. Abschnitt 4.9.2.2) quantitativ aussagekräftige Werte liefern. In diesem Fall ist der stationäre Wert der Oberflächenspannung konzentrationsunabhängig. Die zeitliche Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Konzentration bleibt jedoch erhalten.

Im Nachfolgenden wird, neben der statischen Kontaktwinkelmessung, die dynamische Blasendruck-Messmethode näher beschrieben, da sie in dieser Arbeit zum Einsatz kommt. Für die Beschreibung weitere statischer und dynamischer Verfahren (Tabelle 4.14) sei an dieser Stelle auf die entsprechende Fachliteratur, z.B. [193], [194], [195], [196], [210] verwiesen.

4.9.3.2 Kontaktwinkelmessung

Die Oberflächenspannung eines Festkörpers wird durch das Benetzungsverhalten an der Phasengrenze fest/flüssig/gasförmig über die Ermittlung des Kontaktwinkels θ bestimmt. Der Effekt der Benetzung beschreibt dabei die Verdrängung eines Fluids (z.B. Luft) durch eine Flüssigkeit. Dabei gilt i.A., dass die Flüssigkeit die gleiche oder eine niedrigere Oberflächenspannung besitzt als der Festkörper, denn ansonsten würde keine Benetzung stattfinden. [199]

Für die Bestimmung des Kontaktwinkels wird ein Flüssigkeitstropfen mit definiertem Volumen und bekannter Oberflächenspannung auf eine möglichst gerade, ebene und saubere Festkörperoberfläche gebracht und der Kontaktwinkel θ ermittelt (Abbildung 4.54). Diese Methode wird auch als "sessile drop" (liegende Tropfen) Methode bezeichnet.

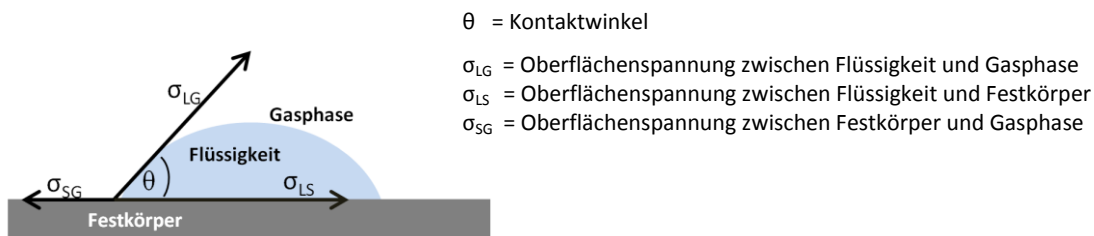


Abbildung 4.54: Kontaktwinkelmessung auf einer ebenen Oberfläche (nach [186])

Nach Young [211] ist die Oberflächen- bzw. Benetzungsspannung σ_B an einem Punkt der 3-Phasen-Kontaktlinie wie folgt definiert:

$$\sigma_B = \sigma_{LG} \cdot \cos \theta = \sigma_{SG} - \sigma_{LS} . \quad (4.11)$$

Die Messung des Kontaktwinkels ist oberflächensensitiv. Ist dieser gemessene Kontaktwinkel klein, so existieren starke Wechselwirkungen (starke Adhäsion) zwischen der Flüssigkeit und der Festkörperoberfläche. Man spricht von einer guten Benetzbarkeit. Bei einer schlechten Benetzung hingegen kann ein großer Kontaktwinkel gemessen werden (starke Kohäsion).

Mit Gleichung 4.11 ergibt sich der Kontaktwinkel θ zu

$$\theta = \arccos \left(\frac{\sigma_{SG} - \sigma_{LS}}{\sigma_{LG}} \right) . \quad (4.12)$$

Die Oberflächen können in Abhängigkeit von der Größe des sich ausbildenden Kontaktwinkels grob in Klassen unterteilt werden: hydrophil für Kontaktwinkel $\theta < 90^\circ$, hydrophob für Kontaktwinkel $\theta > 90^\circ$ und superhydrophob für Kontaktwinkel $\theta > 120^\circ$.

Ist die Polarität der Flüssigkeit bzw. des Festkörpers bekannt, ist es möglich, mit Hilfe des Kontaktwinkels auf die an der Oberfläche befindlichen Gruppen zu schließen (Tabelle 4.15).

Tabelle 4.15: Kontaktwinkel in Abhängigkeit der Polarität von Festkörper und Flüssigkeit [212]

	Kontaktwinkel	
	Festkörper (polar)	Festkörper (unpolar)
Flüssigkeit (polar)	klein	groß
Flüssigkeit (unpolar)	groß	klein

Bei der Kontaktwinkelmessung unterscheidet man zwischen statischer und dynamischer Messung.

Bei der statischen Messung wird der Kontaktwinkel des Tropfens mit konstantem Volumen erst dann vermessen, wenn sich an der Flüssigkeitsfront ein Gleichgewicht eingestellt hat.

Bei der dynamischen Messung erfolgt die Ermittlung des Kontaktwinkels während der Vorwärts- (Fortschreitwinkel) oder Rückzugsbewegung (Rückzugswinkel) des Tropfens. Hierfür wird der Flüssigkeitstropfen mit einer Kapillare auf der Festkörperoberfläche abgesetzt, wobei die Kapillarspitze im Tropfen verbleibt. Anschließend wird das Volumen langsam erhöht. Der Rand des Tropfens schreitet über die unbenetzte Oberfläche fort. Es kommt es zu einer kontinuierlichen Neubildung der Grenzfläche. Bei der Rückzugswinkelmessung wird das Tropfenvolumen wieder reduziert. Die Daten beider Messungen sind nicht miteinander vergleichbar.

Besonders für die Auflösung der zeitlichen Abhängigkeit der Grenzflächenspannung ist die statische Kontaktwinkelmessung geeignet. Hierbei wird über eine Kapillare ein Flüssigkeitstropfen mit konstantem Volumen auf der Festkörperoberfläche abgesetzt. Die Entfernung der Kapillare verhindert dabei die Verzerrung der Tropfenkontur bei geringen Volumen, während viskose Substanzen aufgrund der schlechten Reproduzierbarkeit des Fortschreitwinkels nur mit dieser Methode zu charakterisieren sind.

Die in dieser Arbeit verwendete Kontaktwinkelmethode (s. [Tab. B. 28 - Tab. B. 30](#)) des "liegenden Tropfens" (sessile drop) basiert auf der statischen Messmethode, bei der die Tropfengröße bzw. das -volumen während der Messung nicht verändert wird. Dabei wird ein Flüssigkeitstropfen mit einem konstanten Volumen auf eine gerade, vorher mit einem HF-Dip präparierte (100)-Si-Oberfläche aufgetragen und der Kontaktwinkel innerhalb eines Intervalls von 10s gemessen.

Auch wenn das Volumen des Tropfens während der Messung nicht mehr verändert wird, bedeutet dies nicht dass auch der Kontaktwinkel konstant bleibt. Wechselwirkungen mit der Grenz- bzw. Oberfläche des Festkörpers führen zu einer deutlichen Veränderung des Winkels über die Zeit ([Abbildung 4.55](#)).

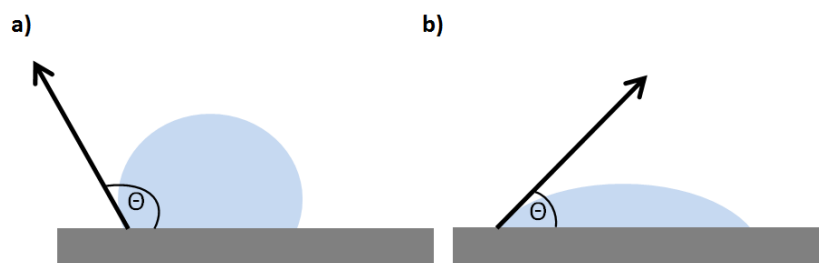


Abbildung 4.55: Zeitliche Veränderung des Kontaktwinkels a) nach der Tropfenbildung und b) nach 60s (nach [211])

Mögliche Ursachen für die Kontaktwinkelveränderung sind [211]

- die Migration gelöster Stoffe von der Flüssigkeits- über die Festkörper-Oberfläche (und umgekehrt);
- die chemische Reaktionen zwischen Festkörper und Flüssigkeit;
- das Verdampfen der Tropfenflüssigkeit;
- das Anlösen und Anquellen des Festkörpers durch die Flüssigkeit.

Die Methode wird i.d.R. für die Bestimmung der Oberflächenenergie eines Festkörpers genutzt. Hierfür müssen jedoch die Oberflächenspannung der Flüssigkeit und der Kontaktwinkel der Flüssigkeit auf der Oberfläche bekannt sein. Die Oberflächenspannung σ_{SG} der einzelnen Silizium-Ebene wird bei Raumtemperatur (20°C) als konstant angesehen. Für die (100)-Ebene wird sie mit ca. 2130mN/m angegeben, während die Oberflächenenergie der (110)-Ebene bei ca. 1510mN/m und für (111)-Si bei etwa 1230mN/m liegt [213]. Hieraus lässt sich mit Hilfe von [Gleichung 4.11](#) die Oberflächenspannung σ_{SL} zwischen Lösung und Festkörper mathematisch bestimmen.

Ein Vergleich der reinen Kontaktwinkel (s. Tab. B. 28 - Tab. B. 30) zeigt gewisse Unstimmigkeiten. Obwohl die Oberflächenspannung einer TMAH-Lösung mit 25 wt.% größer ist als die von Wasser (DI-Wasser), zeigt sich ein um 12° kleinerer Kontaktwinkel auf der (100)-Siliziumoberfläche. Eine mögliche Erklärung für dieses Phänomen könnte die bereits eingesetzte Reaktion der TMAH-Lösung mit der Oberfläche sein. Auch andere organische und anorganische Hydroxide zeigen keine eindeutigen Tendenzen hinsichtlich ihrer Oberflächenspannung und dem Kontaktwinkel auf (100)-Si.

Hochkonzentrierte alkalische Lösungen mit Konzentrationen von ≥ 40 wt.% zeigen bei der hier durchgeführten Kontaktwinkelmessung oftmals ein ähnliches Adhäsionsverhalten wie oberflächenaktive, tensidförmige Substanzen.

Insgesamt ist zu berücksichtigen, dass bei einem Einsatz einer rein wässrigen oder additivmodifizierten Ätzlösung die Oberflächenenergie der (100)-Ebene nur zu Beginn konstant ist. Durch den orientierungsabhängigen Charakter der Si-Ätzung bilden sich stetig neue Oberflächen mit neuen Energiezuständen, so dass mit dieser Methode keine Aussagen über die oberflächenaktiven Eigenschaften der Ätzlösungen möglich sind, sofern nicht auch der Kontaktwinkel sämtlicher bei der Ätzung entstehender Kristallorientierungen aufgenommen wird. Somit ist die Methode der statischen Kontaktwinkelmessung für die quantitative Beschreibung der Eigenschaften der hier eingesetzten Ätzlösungen und Additive ungeeignet.

Um eine Aussage über das zeitliche Adhäsionsverhalten bzw. effektive Oberflächenalter treffen zu können, sollten dynamische Messmethoden zur Bestimmung der Oberflächenspannung eingesetzt werden.

4.9.3.3 Blasendruck-Methode

Aufgrund seines hohen Anwendungspotentials ist die Oberflächenspannung heutzutage ein wichtiger Prozessparameter für die Kontrolle der Material- und/oder Lösungseigenschaften. Eine schnelle und effiziente Methode für die Messung der dynamischen Oberflächenspannung von Lösungssystemen ist die sog. Blasendruck-Methode (*engl.* bubble pressure). Hierbei werden, mit Hilfe eines sog. Tensiometers, Gasblasen über eine Kapillare mit dem Radius r_K in die zu untersuchende Lösung eingeleitet.

Die in der Flüssigkeit erzeugte Gasblase ist von einer mehr oder weniger gekrümmten Grenzfläche von der Flüssigkeit abgetrennt. Die Oberfläche der Blase wird in einer bestimmten Zeit um einen bestimmten Betrag erweitert. Der Druck Δp , der innerhalb einer spezifischen Blasenlebensdauer t_{life} (Bildungsrate) für den Blasenaufbau notwendig ist, ist wiederum proportional zur Oberflächenspannung σ .

Die sog. Young-Laplace Gleichung

$$\sigma = \Delta p \cdot \frac{r_B}{2} \quad (4.13)$$

beschreibt somit zu jedem Zeitpunkt die Abhängigkeit der Oberflächenspannung σ vom Blasendruck Δp und vom Radius r_B der Blasenoberfläche.

Die Erzeugung der Luftblase erfolgt über eine interne Pumpe, die ein spezifisches Vorratsvolumen rückwirkungsfrei füllt (Abbildung 4.56). Über ein der Kapillare vorgeschaltetes Ventil wird die Blasenlebensdauer über den gesamten Regelbereich automatisch eingestellt. Die Gasblasen durchlaufen während ihrer Bildungsphase ein Druckmaximum, welches vom eingebauten Drucksensor erfasst wird.

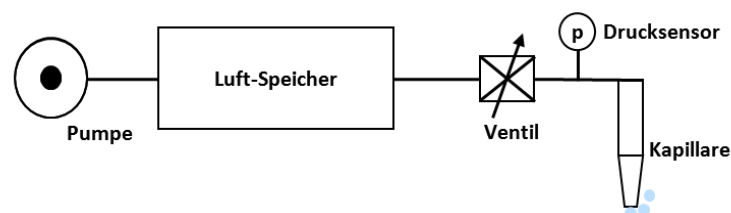


Abbildung 4.56: Schematischer Aufbau eines Blasendruck-Tensiometers

Abbildung 4.57 zeigt illustrativ den Blasendruckverlauf in Abhängigkeit von der Zeit.

Nach Abriss der Blase (Phase 1) von der Kapillare beginnt die Ausbildung einer neuen Gasblase, mit einer idealisiert ebenen Oberfläche mit unendlichem Radius ($r_B \gg r_K$). Der Druck liegt unterhalb des Maximums. Während der aufzuwendende Druck in der Kapillare und in der Blase kontinuierlich steigt, reduziert sich der Radius der Blase stetig.

In der 2. Phase ist das Druckmaximum p_{max} in der Blase erreicht. An diesem Zeitpunkt ist der Blasenradius am geringsten und gleich dem Innenradius der Kapillare ($r_B = r_K$). Die Blase nimmt die Form einer Halbsphäre an.

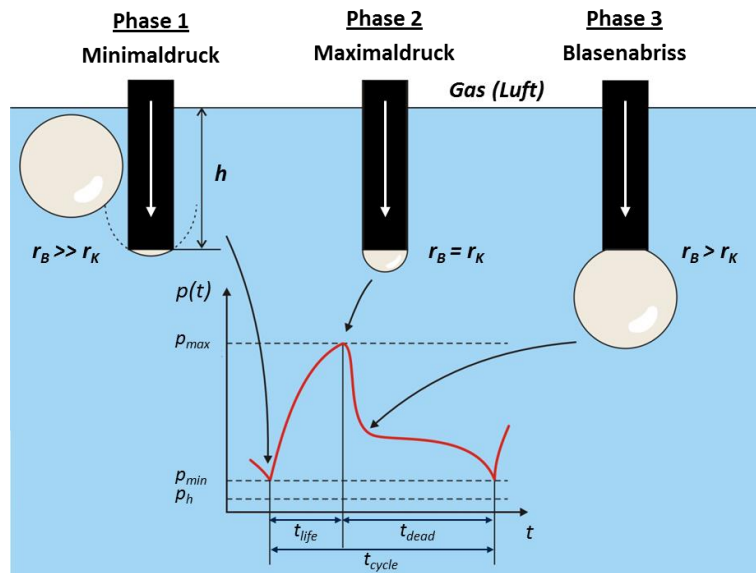


Abbildung 4.57: Messprinzip der Blasendruckmethode für die dynamische Messung der Oberflächenspannung einer wässrigen Lösung (nach [209])

Da der Blasenradius an dieser Stelle bekannt ist, kann die Oberflächenspannung σ allein aus der Messung des Maximaldrucks p_{max} ermittelt werden.

Da sich die Luftblase in der Eintauchtiefe h ausbildet, wird beim klassischen Blasendruckverfahren, z.B. Methode des maximalen Blasendrucks, der nicht von der Oberflächenspannung σ hervorgerufene hydrostatische Druck p_h abgezogen [197].

Mit Gleichung 4.13 gilt:

$$\sigma = \Delta p \cdot \frac{r_B}{2} = (p_{max} - p_h) \cdot \frac{r_B}{2} = (p_{max} - \rho gh) \cdot \frac{r_B}{2} \quad (4.14)$$

mit ρ : Dichte der Flüssigkeit, g : Fallbeschleunigung, h : Kapillareintauchtiefe.

Nach Durchlauf des Druckmaximums fällt der Druck in der Blase, bei gleichzeitiger Zunahme des Blasenradius r_B (Phase 3).

Wird die Blase weiter aufgeblasen, so kommt es durch das Phänomen des Auftriebs schnell zu einer Ablösung der Blase von Kapillare, die durch einen steilen Druckabfall gekennzeichnet ist. Der Bildungszyklus und Messvorgang beginnt erneut.

Die Blasendruckmethode ist besonders für die schnelle und zuverlässige Bestimmung der dynamischen Oberflächenspannung (s. Abschnitt 4.9.3.1) von Lösungssystemen, die durch oberflächenaktive Substanzen modifiziert werden, geeignet, da sie eine Aussage über das effektive Oberflächenalter liefert.

Typische Einsatzgebiete für diese Art der Oberflächenspannungsmessung sind die

- Überwachung der Tensid- oder Netzmittelkonzentration in Wasch-, Reinigungs-, Entfettungs- und Galvanikbädern und/oder Lösungen;
- Kompositionsentwicklung, in denen oberflächenaktive Substanzen eingesetzt werden;
- Qualitätssicherung von Tinten, Wischwässern und anderen dynamikkritischen Produkten über Messung der Oberflächenspannung;
- Bestimmung der Löslichkeitskinetik; Diffusion und Adsorption von oberflächenaktiven Verbindungen.

Auch für die Überwachung von alkalischen Lösungen wie TMAH ist die Messmethode geeignet. TMAH wird in der Halbleiterfertigung vor allem als Entwickler in der Lithographie oder als Reiniger bei einem chemisch-mechanischen Polierprozess (CMP) genutzt.

Um einen konstanten und topographieunabhängigen Ätzprozess gewährleisten zu können, ist die vollständige und gleichmäßige Benetzung der Oberfläche notwendig. Aufgrund dieser zeitabhängigen, dynamischen Benetzungsprozedur werden zusätzlich oberflächenaktive Substanzen eingesetzt, deren adäquate Auswahl und Konzentration mit Hilfe der dynamischen Oberflächenspannungsmessung optimal unterstützt werden kann.

Das in dieser Arbeit verwendete Tensiometer vom Typ *SITA pro line t15* der Fa. Sita Messtechnik GmbH, Deutschland ([Abbildung 4.58](#)) arbeitet nach dem Differenzdruckverfahren, bei dem anstelle des hydrostatischen Drucks der Minimaldruck p_{min} beim Abriss der Blase vom Maximaldruck p_{max} abgezogen wird.

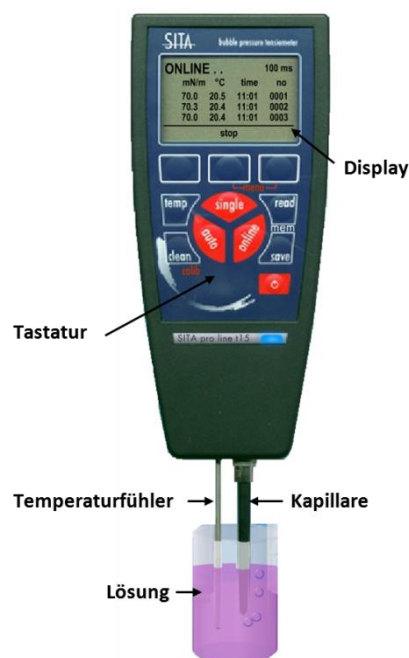


Abbildung 4.58: Tensiometer *SITA pro line t15* [214]

Da der hydrostatische Druck p_h sowohl auf das Druckminimum als auch auf das Druckmaximum wirkt, ist der Oberflächenspannungswert unabhängig von der Eintauchtiefe h der Kapillare. Somit gilt:

$$\sigma = \Delta p \cdot \frac{r_B}{2} = (p_{\max} - p_{\min}) \cdot \frac{r_B}{2} \quad (4.15)$$

Die Zeit zwischen Minimaldruck p_{min} und Maximaldruck p_{max} wird als Blasenlebensdauer t_{life} bezeichnet. Additivmoleküle können in dieser Zeit durch Adsorption die Grenzflächenspannung der Blase modifizieren und bestimmen damit den gemessenen Wert der Oberflächenspannung. Die Zeit, nachdem der Maximaldruck erreicht wurde, wird als Totzeit t_{dead} bezeichnet und ist für die Ermittlung der Oberflächenspannung irrelevant. Die Gesamtdauer des Zeitzyklus $t_{cycle} = t_{life} + t_{dead}$ ist reziprok zur Blasenfrequenz, die heute aufgrund ihres nur ungefähren Bezugs zum Oberflächenspannungswert kaum noch verwendet wird.

Das Gerät ist besonders für flexible Messaufgaben in der Forschung und Entwicklung und auch in der industriellen Fertigung zur Qualitätskontrolle und Prozessüberwachung geeignet.

Die Blasenlebensdauer kann dabei über einen weiten Bereich zwischen 15ms und 15s eingestellt werden, wo diese dann automatisch ohne Drifterscheinungen oder zeitaufwendige Rekalibrierungen durch den Anwender vom Messgerät überwacht wird. Vor allem die indirekte Messung der Konzentration in Abhängigkeit von der Oberflächenspannung ist von besonderem Interesse (s. [Abschnitt 4.9.3.4](#)).

Der Auto-Modus analysiert das dynamische Verhalten der Oberflächenspannung der Lösung. Die Benetzungseigenschaften und die optimale Blasenlebensdauer zur Konzentrationsbestimmung lassen sich sehr einfach bestimmen. Mit Hilfe des Single-Modus ist eine schnelle Messung der Oberflächenspannung möglich, um mit Hilfe der voreingestellten optimalen Lebensdauer zuverlässig die Konzentration der Grundlösung und/oder Additivs zu bestimmen. Der Online-Modus ist ideal für die kontinuierliche Überwachung der Lösungseigenschaften sowie für die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung geeignet. Die Daten können gespeichert und später ausgelesen bzw. über die entsprechende Software visualisiert werden.

[Tabelle 4.16](#) zeigt die wichtigsten technischen Parameter des Messgerätes in der Zusammenfassung.

Tabelle 4.16: Technische Daten des Tensiometers *Sita pro line t15* [214]

Oberflächenspannung	
Messbereich	10 - 100 mN/m (dyn/cm)
Messabweichung	max. 1% SKE
Auflösung	0.1 mN/m (dyn/cm)
Reproduzierbarkeit	0.5 mN/m
Blasenlebensdauer	
Regelbereich	15 - 15000 ms
Messabweichung	max. 1ms
Auflösung	1 ms
Regelabweichung	max. 5%
Flüssigkeitstemperatur	
Messbereich	0 - 100°C
Messabweichung	max. 0.5% SKE
Auflösung	0.1°C
Reproduzierbarkeit	0.1K

*SKE: Skalenendwert

Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass es neben den bisher beschriebenen Verfahren, d.h. Methode des maximalen Blasendrucks und Differenzdruckmethode, noch weitere Variationen der Blasendruckmessmethode gibt, die je nach Anwendung ihre eigenen Vor- und Nachteile haben.

Weitere Methoden auf dieser Messbasis sind

- die Zwei-Kapillaren Methode;
- das Blasenlebensdauerverfahren;
- die Methode des gestoppten Blasenwachstums;
- die Methoden des langsamen Blasenwachstums.

Nähere Informationen zu diesen Verfahren findet man in [194].

4.9.3.4 Konzentrationsmessung über Oberflächenspannung

Durch die Erfassung der Oberflächenspannung kann die Stabilität einer wässrigen Lösung überwacht werden. Insbesondere können hierdurch die Konzentrationsveränderung der Grundlösung und eine Verarmung eines Additivs durch verbrauchsgerechte Nachdosierung vermieden werden.

Von Seiten des Additivs ist zu berücksichtigen, dass für eine hohe Oberflächengüte vor allem die Konzentration der freien, aktiven Spezies von Bedeutung ist, da die an die Oberfläche gebundenen Additivmoleküle nicht mehr zur Verfügung stehen (Abbildung 4.59).

Im Gegensatz zu anderen Messmethoden wie Gaschromatographie, potentiometrische Titration oder Photometrie, welche auch die gebundenen Additivmoleküle erfassen, kann nur mit Hilfe der dynamischen Messung der Oberflächenspannung eine quantitative Aussage über die Konzentration freier Additivmoleküle gewährleistet werden. [206]

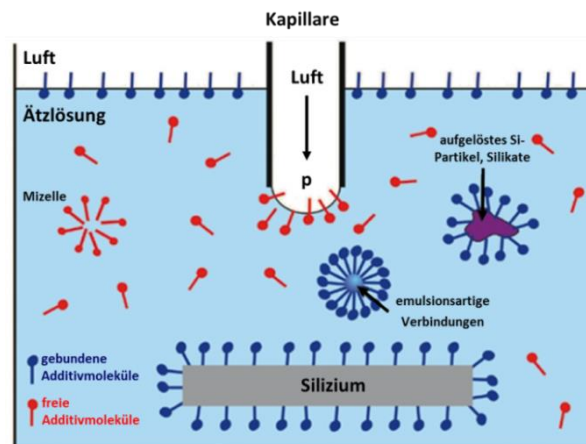


Abbildung 4.59: Schematische Darstellung der Additivverteilung in einer Ätzlösung (nach [209])

Für die optimale Unterscheidung der Lösungs- bzw. Additivkonzentration ist eine Bestimmung der optimalen Blasenlebensdauer t_{opt} erforderlich. Für verschiedene Konzentrationen werden Messkurven bei unterschiedlichen Blasenlebensdauern aufgenommen (Abbildung 4.60a).

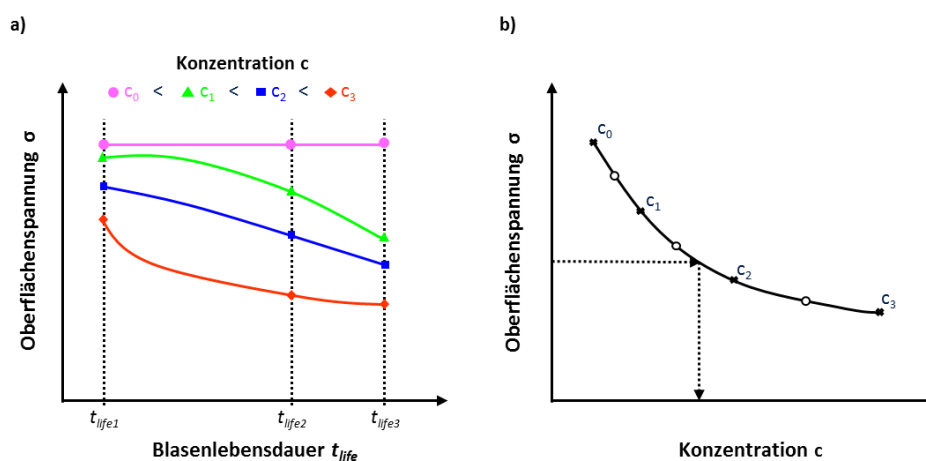


Abbildung 4.60: Bestimmung der optimalen Blasenlebensdauer (a) und Referenzkurve zur Bestimmung der Konzentration bei optimaler Blasenlebensdauer (b) (nach [214])

Je mehr Blasenlebensdauern durchlaufen werden, desto genauer ist die Funktionsabbildung. Die optimale Blasenlebensdauer ergibt sich dabei aus der maximalen Abweichung der Oberflächenspannungswerte des zu überwachenden Konzentrationsbereiches (hier: t_{life2}). Mit Hilfe der optimalen Blasenlebensdauer kann nun eine Referenzkurve für unterschiedliche Konzentrationen aufgenommen werden.

Mit Hilfe dieser Referenzkurve und der Messung der Oberflächenspannung bei einer optimalen Blasenlebensdauer kann die Konzentration der Lösung exakt bestimmt werden (Abbildung 4.60b). Es sei darauf hingewiesen, dass oberhalb der kritischen Mizellenkonzentration (CMC) keine Konzentrationsunterschiede des Additivs mehr erfassbar sind.

4.9.3.5 Abweichung der Blase von der Kugelform

Die sich an der Kapillarspitze bildenden Luftblasen weichen in der Regel von der idealen Kugelgestalt ab. Zur Kompensation kann die Young-Laplace-Gleichung um einen Korrekturfaktor f erweitert werden,

$$\sigma = f \cdot \Delta p \cdot \frac{r_B}{2} \quad (4.16)$$

der zunächst von *Sugden* [215] bestimmt und in Tabellenform veröffentlicht wurde. Alternativ kann eine Polynomreihe nach [216] angegeben werden.

Für einen Kapillarradius von $r_K \leq 0.1\text{mm}$ kann der Korrekturfaktor vernachlässigt werden, während der Fehler bei Vernachlässigung für einen Radius von $r_K = 0.25\text{mm}$ nur 0.25% beträgt. [194]

4.9.4 Modifikation der Festkörperoberfläche

Neben der bisher beschriebenen Einflussnahme auf die Ober- und Grenzflächeneigenschaften einer Lösung mit Hilfe unterschiedlicher Parameter (z.B. Temperatur, Konzentration, Additive, etc.), besteht auch die Möglichkeit, die Festkörperoberfläche entsprechend zu modifizieren.

Dabei wird versucht, z.B. den nach *Barthlot* [217], [218] bekannten Lotus-Effekt, der die Superhydrophobie einiger Pflanzen beschreibt, auch technisch zu nutzen. Ab einem Kontaktwinkel von 140° spricht man von Lotus- oder genauer von lotusartigen Oberflächen. Ursache für den Effekt sind mikroskopische Rauigkeiten auf der Oberfläche. Durch eine Aufrauung kann theoretisch sowohl die Hydrophobie als auch die Hydrophilie von Oberflächen gesteigert werden. [219]

Die Benetzung und der Kontaktwinkel auf der Oberfläche werden durch adhäsive und kohäsive Kräfte des Festkörpers und der Flüssigkeit bestimmt. Der Effekt der Benetzung beschreibt dabei die Verdrängung eines Fluids (z.B. Luft) durch eine Flüssigkeit. Dabei gilt, dass die Flüssigkeit die gleiche oder eine niedrigere Oberflächenspannung besitzt als der Festkörper, denn ansonsten würde keine Benetzung stattfinden. [199]

Bei hydrophoben Oberflächen überwiegt i.A. die Kohäsion. Eine Vergrößerung der Oberflächen durch Aufrauung führt zu einem Anstieg des Kontaktwinkels. Im Gegensatz hierzu verringert sich der Kontaktwinkel mit steigender Rauigkeit an hydrophilen Oberflächen (Abbildung 4.61).

Ursache für die hieraus bessere Benetzbarkeit (Anti-Lotus-Effekt) liegt in der Dominanz der Adhäsionskräfte auf der Oberfläche. [219] Hierdurch ergibt sich ein positiver Ausweitungseffekt, was letztendlich zu einer guten Benetzung führt.

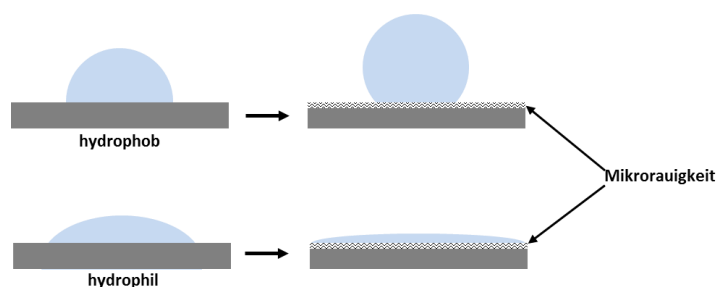


Abbildung 4.61: Einfluss der Mikrorauigkeit von Festkörpern auf die Benetzbarkeit an hydrophoben und hydrophilen Oberflächen (nach [218])

Der Einfluss der Mikrorauigkeit auf die Benetzung einer Lösung kann auch bei der Ätzung einer i.A. hydrophoben Siliziumoberfläche eine Rolle spielen. Wird beispielsweise eine hochkonzentrierte alkalische Lösung verwendet, so führt die Ausbildung einer Mikrorauigkeit zu einer verringerten Benetzung der Lösung. Hierdurch wird jedoch eine schnellere Desorption der Reaktionsprodukte gewährleistet. Wird hingegen eine additivmodifizierte Lösung verwendet, kann es durch die Evolution von Mikrorauigkeiten lokal zu einer Mikromaskierung durch die Lösung, Additivagglomerate und Reaktionsprodukten kommen, die letztendlich die Mikrorauigkeit weiter steigert.

Quantitativ lässt sich dieses Phänomen mit Hilfe der Gleichungen von *Wenzel* und *Onda* [219] bzw. *Cassie* [220] beschreiben, die im Gegensatz zur Young'schen Gleichung noch zusätzliche Korrekturfaktoren für die oberflächige Mikrorauigkeit berücksichtigen.

4.9.5 Diffusion und Adsorption

Für den Mechanismus der Ätzreaktion von Silizium in alkalischen Lösungen ist die Kinetik der oberflächigen Reaktionen von besonderer Bedeutung, da es durch den Abtrag der Siliziumatome dynamisch gesehen zu einer kontinuierlichen Oberflächenneubildung kommt. Dabei ist vor allem die Adsorption an der Grenzfläche Festkörper/Flüssigkeit von großem Interesse. Die Aufstellung allgemeingültiger Zusammenhänge, wie die Abhängigkeit der Adsorption von der Molekülstruktur des Additivs, ist i.d.R. nur begrenzt möglich. Des Weiteren ist die Existenz schneller und einfacher Messmethoden für die quantitative Bewertung der Effektivität eines Additivs auf die Anisotropie und Güte der Ätzung heute stark limitiert.

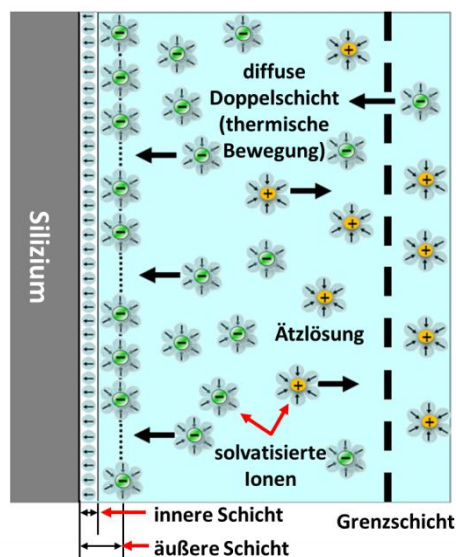


Abbildung 4.62: Molekulare Grenzschichten am Interface Festkörper/Flüssigkeit (nach [221])

Die Oberfläche des Interface Gas/Flüssigkeit bzw. Festkörper/Flüssigkeit wird nicht durch eine exakte Trennlinie gebildet, sondern ist i.A. eine dünne Schicht einzelner Moleküle (Abbildung 4.62). In dieser Doppelschicht sind die physikalischen Eigenschaften wie Dichte und Konzentration nicht homogen verteilt, was eine mathematische Beschreibung erschwert. Nach *Gibbs* wird die Höhengausdehnung der Schicht vernachlässigt. [222]

Während die direkte Interface-Grenzlinie (äußere Schicht) den homogenen Bereich mit der höchsten Moleküldichte beschreibt, sinkt die Konzentration in die Tiefe (innere Schicht, Subsurface). Diese Modellvorstellung erlaubt die Berücksichtigung von Adsorptions- und Diffusionsvorgängen die oftmals mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten ablaufen. Während die Diffusion die Molekülbewegung von der homogenen in die inhomogene Phase beschreibt, bewegen sich bei der Adsorption die Moleküle genau umgekehrt. Beide Vorgänge haben Einfluss auf die Oberflächenreaktionskinetik.

Die geschwindigkeitsbestimmenden Faktoren für die Änderung der Oberflächenspannung sind in Abhängigkeit vom Oberflächenalter die Konzentration und die Molekül- und Lösungsmittelbeschaffenheit. Die Gesamtgeschwindigkeit wird dabei durch den langsameren Vorgang bestimmt, der, wie bei einem Ätzprozess, die Rate bestimmt und limitiert (*engl.* rate determining step). [222]

Die Beschreibung der Diffusion bzw. Adsorption erfolgt mit Hilfe von Koeffizienten, die jeweils unabhängig von der Temperatur und Konzentration des jeweiligen Additivs sind. Die Berechnung der Koeffizienten erfolgt mit Hilfe der Modelle von *Joos* und *Rillaerts* (Diffusion) [223] bzw. *Ward* und *Tordai* (Adsorption) [224], bei denen in Abhängigkeit vom Oberflächenalter die Oberflächenspannungen bei unterschiedlichen Konzentrationen aufgenommen werden.

Nähere Information findet man in [223] und [224].

Aufgrund ihres hydrophilen und lipophilen Charakters haben Tenside das Bestreben, den Kontakt zwischen ihrem hydrophoben Kettenanteil und den Wassermolekülen partiell aufzuheben. Dies ist eine Ursache für die Aggregation zu Mizellen. Die Anreicherung der Additivmoleküle an der Grenzfläche (fest/flüssig bzw. flüssig/gasförmig) führt hierdurch zu einer erheblichen Absenkung der Grenzflächenspannung. [186]

Ursache für die unterschiedliche Moleküladsorption an den unterschiedlichen Kristallebenen ist die Tatsache, dass unterschiedliche Oberflächen unterschiedlich stark Elektronen austauschen können, die die Bindungskraft eines Adsorbaten entweder schwächen oder stärken. Dies wird stark von der Koordinationsnummer der verschiedenen Oberflächenseiten beeinflusst. [225]

Des Weiteren ist aus sterischen Gründen auch die Größe und Struktur des Additivmoleküls entscheidend, die i.A. die Art (polarer Teil/unpolarer Teil) und den Umfang der Bindung an der Oberfläche bestimmt. Weitere Faktoren sind der Tensidtyp (ionisch/nicht-ionisch), die Komposition des Lösemittels, die Temperatur und der pH-Wert. [186]

4.9.6 Moleküladsorption in Abhängigkeit von der Oberfläche

Die Wechselwirkung eines Additivs mit einer Festkörperoberfläche unterscheidet sich i.A. in Abhängigkeit von der Oberfläche. Man kann typischerweise zwischen drei Oberflächen unterscheiden [186]:

1. An unpolaren, hydrophoben Oberflächen erfolgt die Adsorption über Dispersionskräfte. Liegt das Additiv in wässriger Lösung vor, so adsorbieren die hydrophoben Kettenanteile an der Oberfläche. Ist die Belegungsichte gering, so lagern sich die Moleküle reihenförmig oder L-förmig auf der Oberfläche an ([Abbildung 4.63a,b](#)). Bei einer hohen Adsorptionsdichte richten sich die Additivmoleküle (nahezu) orthogonal zur Oberfläche auf ([Abbildung 4.63c](#)).

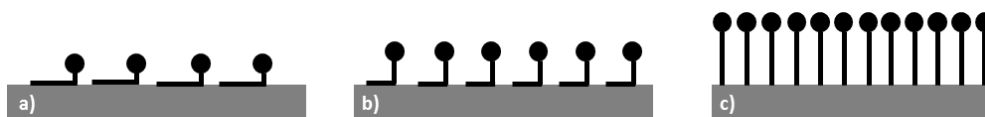


Abbildung 4.63: Additivmolekülbelegung auf einer unpolaren, hydrophoben Oberfläche mit a) reihenförmige, b) L-förmige oder c) orthogonale Ausrichtung [186]

2. Bei der Adsorption an polaren, ungeladenen Oberflächen wirken neben Dispersionskräfte auch Dipolkräfte, Bindungskräfte (Wasserstoffbrückenbindungen) sowie Wechselwirkungskräfte zwischen Säure-Base-Spezies. Bei Dominanz der Dispersionskräfte erfolgt die Oberflächenbelegung analog zu den an unpolaren, hydrophoben Oberflächen, während mit steigenden polaren Kräften die Belegung auch umgekehrt sein kann.

3. Bei der Adsorption an polaren, geladenen Oberflächen kann eine Vielzahl unterschiedlicher Belegungsvarianten existieren. Die Art der Belegung wird dabei sowohl durch pH-Wert-Änderungen als auch durch permanent wirkende Ladungs-Ladungs-Wechselwirkungen nicht oberflächenaktiver Substanzen beeinflusst. Nähere Informationen findet man in der entsprechenden Fachliteratur, z.B. [186].

Zur Adsorption von Additivmolekülen an Siliziumoberflächen existieren bisher nur wenige Veröffentlichungen [59], [53], [129]. Ein Grund ist, dass eine Oxidation der Si-Oberfläche nur unter Schutzgas verhindert werden kann. Die oftmals zusätzliche Belegung der Oberfläche mit Wasser erschwert die Erzeugung einer gut definierten/reproduzierbaren Oberfläche (s. [Abschnitt 3.3.2](#)).

Aufgrund der fehlenden diskreten Ladung bei nicht-ionischen Additiven existieren Unterschiede in dem Adsorptionsverhalten im Vergleich zu ionischen Substanzen. Es konnte festgestellt werden, dass je hydrophober bzw. je größer der hydrophobe Alkylkettenanteil des Additivmoleküls ist, desto größer die adsorbierte Additivmenge an einer hydrophoben Oberfläche. Auch eine steigende Additivkonzentration führt zu einer Additiv-Anreicherung auf der Oberfläche bis zur Ausbildung einer Sub-Monolage. Beim Erreichen der CMC bilden sich vollständige Monolagen bis hin zu Doppelschichten. Die Adsorption an hydrophilen Oberflächen ist aufgrund der Bindung über Wasserstoffbrücken hingegen oftmals nur sehr schwach ausgeprägt. [186]

4.9.7 Prozesskontrolle

Laut Definition beinhaltet die Prozessführung die Gestaltung und Beherrschung des Verhaltens und des Verlaufes eines Prozesses durch zielgerichtete Maßnahmen. [226] Da sich heute eine messwertbasierte Prozessführung immer mehr durchsetzt, werden die Prozessvorgaben in Arbeitsteilung mit dem Anlagenführer kontinuierlich, entsprechend dem Produktionsziel, mit Hilfe der Mess- und Automatisierungstechnik überwacht.

Die stetige Kontrolle und Überwachung gewährleistet die Stabilität und Qualität eines Prozesses und bestimmt damit die Güte und Ausbeute der Produkte. Besonders in der nasschemischen Fertigungskette stoßen Mess- und Automatisierungstechnik aufgrund des Einsatzes von starken Säuren bzw. stark alkalischen Lösungen oft an ihre Grenzen.

Während bisher eine chemische Prozessüberwachung meist nur mit aufwendigen Analysen im Labor möglich war, können heute durch den Einsatz spezieller Messtechniken zur Online-Überwachung von Prozessbädern die qualitätsbestimmenden Zustandsgrößen kontinuierlich stabil gehalten werden.

Ziel der nasschemischen Prozessführung in der Halbleitertechnologie ist die reproduzierbare Güte (Sauberkeit/Ätzbarkeit) des Prozesses bei geringem Ressourcenverbrauch und langen Standzeiten des Ätzbades. Dabei ist die Stabilität der einzelnen Zustandsgrößen von essentieller Bedeutung. Veränderungen jeglicher Art sind rechtzeitig zu erfassen, mit Soll- bzw. Grenzwerten zu vergleichen und bei Bedarf durch Gegenmaßnahmen (Prozessführungsmaßnahmen) auszugleichen.

Vor allem die Konzentrationsstabilität der eingesetzten Chemikalien ist in der Fertigung von besonderem Interesse. Zum Beispiel führen typische Einflüsse wie das Verschleppen von Lösung durch Scheibenfluss, Verdunstung aufgrund hoher Prozesstemperaturen (45°C-90°C) oder Kontamination der Lösung durch das Scheibenmaterial oder durch Reaktionsprodukte, zu einer meist unerwünschten Veränderung der Konzentrationen und Verschiebung von Gleichgewichten.

Die Limitierung der Prozessreproduzierbarkeit durch Konzentrationsschwankungen kann dann nur noch durch bedarfsgerechte Nachdosierung oder Einleitung von Reinigungs- und/oder Austauschmaßnahmen (Badwechsel) kompensiert werden. Aufgrund der hohen pH-Werte der eingesetzten Ätzlösungen erfolgt die Überwachung der Konzentration überwiegend mit Hilfe von subjektiven Methoden wie die Sichtkontrolle der Ätzergebnisse.

Die Prozesskontrolle und -steuerung erfordern viel Erfahrung des Anlagenführers. Das Fachwissen über chemisch-physikalische Zusammenhänge eines Prozesses besitzt oftmals nur der entsprechende Chemielieferant.

Da sowohl der Konzentrations- als auch der Kontaminationsgrad nur selten exakt bestimmbar sind, werden aus Gründen der Verfahrenssicherheit die Ätzbäder frühzeitig verworfen oder teilerneuert. Die hierfür erforderlichen Maßnahmen werden oftmals nach festen Zeitabständen und/oder Durchsatzvolumen durchgeführt.

Nachteile zeigen sich vor allem in der Wirtschaftlichkeit dieser Prozesskontrolle, da diese immer mit einem hohen Wasser-, Energie- und Chemieverbrauch und auch Kosten für Aufbereitung und Entsorgung der Abwässer verbunden ist.

Der Einsatz von prozessangepasster Messtechnik ist selten und erfolgt i.d.R. nur dann, wenn besonders hohe Anforderungen an die Güte und Qualität des Prozesses gestellt werden.

So wird die Zustandsgröße Konzentration z.B. in Galvanikbäder der Elektronikfertigung mit Hilfe von integrierten Messmethoden, wie

- Titration;
- Leitfähigkeitsmessungen;
- fotometrische Methoden;
- chromatographische Methoden;
- Fluoreszenz-, Absorptions- und Reflektionsmessungen (Spektroskopie (UV-, VIS und IR));

überwacht.

Tabelle 4.17 zeigt eine kurze, aber nicht vollständige Übersicht über die zur Anwendung kommenden Verfahren für die Überwachung nasschemischer Bäder inkl. der Konzentrationsbestimmung der Lösungen, Kontaminationen und eingesetzten Tenside. Wie bereits erwähnt bedeuten diese Methoden i.d.R. einen hohen apparativen Mess- und Kostenaufwand und sind nur in seltenen Fällen wirtschaftlich vertretbar.

Tabelle 4.17: Messmethoden zur Überwachung von nasschemischen Prozessen [168]

Lösungskonzentration	Tensidkonzentration	Kontaminationskonzentration
Titrimetrische Methode Der pH-Wert von alkalischen oder sauren Lösungen wird durch Titration der jeweils geeigneten Maßlösung (sauer oder basisch) neutralisiert. Den Endpunkt der Titration ermittelt der Anwender potentiometrisch durch eine pH-Elektrode oder über den Farbumschlag einer Indikatorlösung. Die Lösungskonzentration berechnet sich aus der zugegebenen Menge der Maßlösung.	Titrimetrische Methode Nicht-ionische Tenside werden durch Reaktion mit einem Aktivator in einen pseudoionischen Komplex überführt. Dieser wird durch ein Titriermittel ausgefällt und der Endpunkt der Fällungsreaktion mittels einer tensidsensitiven Elektrode oder durch einen Farbindikator ermittelt.	Fluoreszenzmessung Kontrolle des Kontaminationsgrades der Bäder durch Intensitätsmessung der Fluoreszenz von Kontaminationen, angeregt durch UV-Licht.
Leitfähigkeitsmessung Gemessen wird die spezifische elektrolytische Leitfähigkeit, die von der Ionen-Konzentration der gelösten Salze und Alkalien in der Lösung abhängt.	Chromatographische Methode HPLC (High Performance Liquid Chromatographie): Die Tenside werden von den übrigen Bestandteilen der Badprobe auf einer Säule getrennt und anschließend detektiert.	Absorptionsmessung Messen des Absorptionsgrades des Lichtes (UV, VIS und IR) beim Durchstrahlen der Probe. Der Absorptionsgrad steigt mit dem Kontaminationsgrad.
	Photometrische Methode Die Tenside bilden in einer Lösung farbige Komplexe. Die Konzentrationsbestimmung erfolgt durch Messung der Lichttransmission.	Streulichtmessung Intensitätsmessung des Streulichtes (in einem Winkel von 90° und 12°) im UV, VIS oder IR Bereich. Die Intensität des Streulichtes steigt mit dem Kontaminationsgrad.
	Blasendrucktensiometrie *Neu* Gemessen wird die Herabsetzung der Oberflächenspannung durch freie, oberflächenaktive Tenside.	IR-Spektroskopie Ausnutzung der charakteristischen wellenlängenabhängigen Absorption von Infrarotstrahlung durch organische und anorganische Substanzen zu deren qualitativen und quantitativen Bewertung.

Eine Messung der Oberflächenspannung zur Beurteilung der Konzentrationsveränderung erfolgen aufgrund der noch fehlenden Erfahrung mit dieser Messmethode nur sehr selten. Insgesamt weist die Prozessführung somit noch ein erhebliches Optimierungspotential auf, um Prozessinstabilitäten auszugleichen.

Die Anforderungen an die hierfür eingesetzte Messtechnik sind nicht unerheblich:

- hohe chemische Resistenz gegenüber den eingesetzten Ätzlösungen;
- Resistenz gegenüber weiteren Umweltgrößen, wie Temperatur, Erschütterungen;
- einfache Aufbau und Bedienbarkeit;
- gute Messbeständigkeit, d.h. hohe Genauigkeit und Funktionssicherheit;
- gute Auslesung/Interpretation der Messwerte;
- Offline- als auch Onlineüberwachungskompatibel;
- Einsatzmöglichkeit ohne Probenvorbereitung und Verbrauchsstoffe.

Alle hier erwähnten Anforderungen können mit dem in dieser Arbeit genutzten Tensiometer der Fa. SITA Messtechnik GmbH vom Typ *SITA pro line t15* erfüllt werden. Im Gegensatz zu den sonstigen Einsatzgebieten, wie z.B. die Überwachung von Reinigerkonzentrationen, ist das Gerät in der Lage, auch unter Bedingungen mit pH-Werten >14 und Temperaturen um 90°C reproduzierbar die Oberflächenspannung einer Lösung aufzunehmen, aus der sich letztendlich Konzentrationsvariationen ableiten lassen (s. [Abschnitt 4.9.3.4](#)).

Der Einsatz der in [Abschnitt 4.9.3.3](#) vorgestellte Blasendrucktensiometrie ist in der Prozessbadüberwachung noch eine relativ neue Messmethode zur Stabilisierung der Zustandsgrößen. Durch seine Anwendung können Überdosierungen oder der zu frühe Austausch der Ätzbäder vermieden und die Standzeit der Bäder damit erhöht werden. [Abbildung 4.64](#) zeigt schematisch die prinzipielle Vorgehensweise der Prozessoptimierung für die Dosierung eines Additivs in einem Ätzbad.

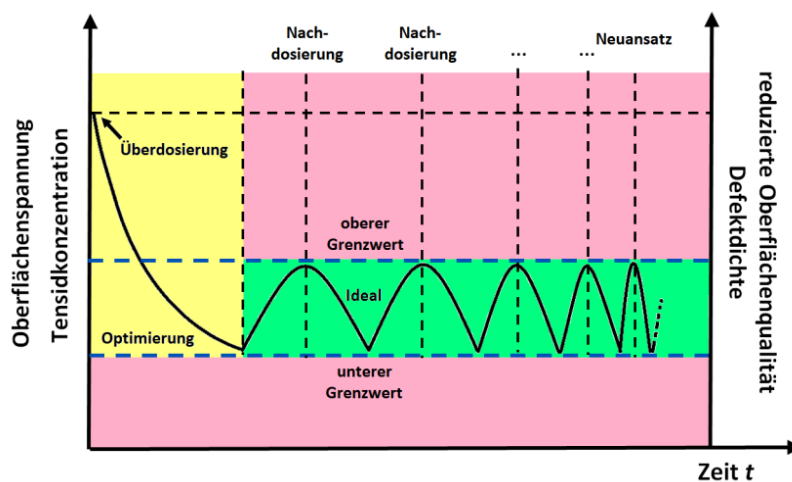


Abbildung 4.64: Prozessführungsoptimierung durch Überwachung der Badzustandsgrößen (nach [168])

Im ersten Schritt kann die Zustandsgröße der Oberflächenspannung der Lösung bestimmt oder hieraus die entsprechende Konzentration des Tensids ermittelt werden. Die ermittelten Messwerte sind dann mit den gesetzten Soll- und Grenzwerten zu vergleichen. Eine Abweichung von der definierten Spezifikation führt dann zu Gegenmaßnahmen (z.B. Nachdosierung). Dabei kann die Kontrolle der Grenzwertüberschreitung sowohl kontinuierlich als auch stichprobenartig erfolgen. Eine rechtzeitige Anpassung der Ist-Werte gewährleistet letztendlich einen stabilen Prozessverlauf. Sind Maßnahmen wie eine Nachdosierung nicht mehr ausreichend, so ist ein Neuansatz der Badlösung erforderlich. In [124] konnte bereits gezeigt werden, dass diese Art der Prozessüberwachung auch in alkalischen Lösungssystemen funktioniert.

4.9.8 Messung und Interpretation der Oberflächenspannung

Wie bereits erwähnt erfolgt die Messung der Oberflächenspannung der in dieser Arbeit eingesetzten Additiv- und Ätzlösungen mit Hilfe eines auf der Blasendruck-Methode basierenden Tensiometers nach [Abbildung 4.58](#). Um die Güte einer Substanz auf ihre oberflächenaktiven Eigenschaften zu bestimmen wird vorerst die Oberflächenspannung des Additivs bestimmt, bevor es mit einer entsprechenden Konzentration der Ätzlösung (hier: TMAH) zugeführt wird.

Abbildung 4.65 zeigt die Oberflächenspannung der in Tabelle 4.4 aufgeführten Additive bei Raumtemperatur (22°C). Weitere Details der einzelnen Lösungen findet man in Tab. C. 5 - Tab. C. 8.

Eine Bestimmung der optimalen Blasenlebensdauer in Abhängigkeit vom Additiv wird nicht durchgeführt, da der jeweilige Stoff später nur einen Bruchteil (von maximal 10 vol.%) des Gesamtvolumens einer hochkonzentrierten TMAH-Lösung ausmacht. Die Oberflächenspannungen aller Additive werden deshalb mit der optimalen Blasenlebensdauer von TMAH bestimmt, die bei 1200ms liegt. Die Festlegung der Blasenlebensdauer erfolgt dabei mit der in Abbildung 4.60 erläuterten Methode.

Aufgrund des hochviskosen bzw. festen Aggregatzustandes der Polyethylenglykolvarianten (PEG600, PEG1500) sowie Pyrazin wurden diese vorher mit einem Volumenanteil von 10% in DI-Wasser gelöst. Auch KI/I₂ liegt in einer wässrigen Lösung mit 2 wt.% I₂ vor.

Die in Abbildung 4.65 - Abbildung 4.70 gezeigten Werte resultieren aus der Mittelwertbildung von mindestens 10 Messungen pro Lösung. Dabei liegen maximale Abweichungen im Bereich von $\pm 0.2 \text{ mN/m}$.

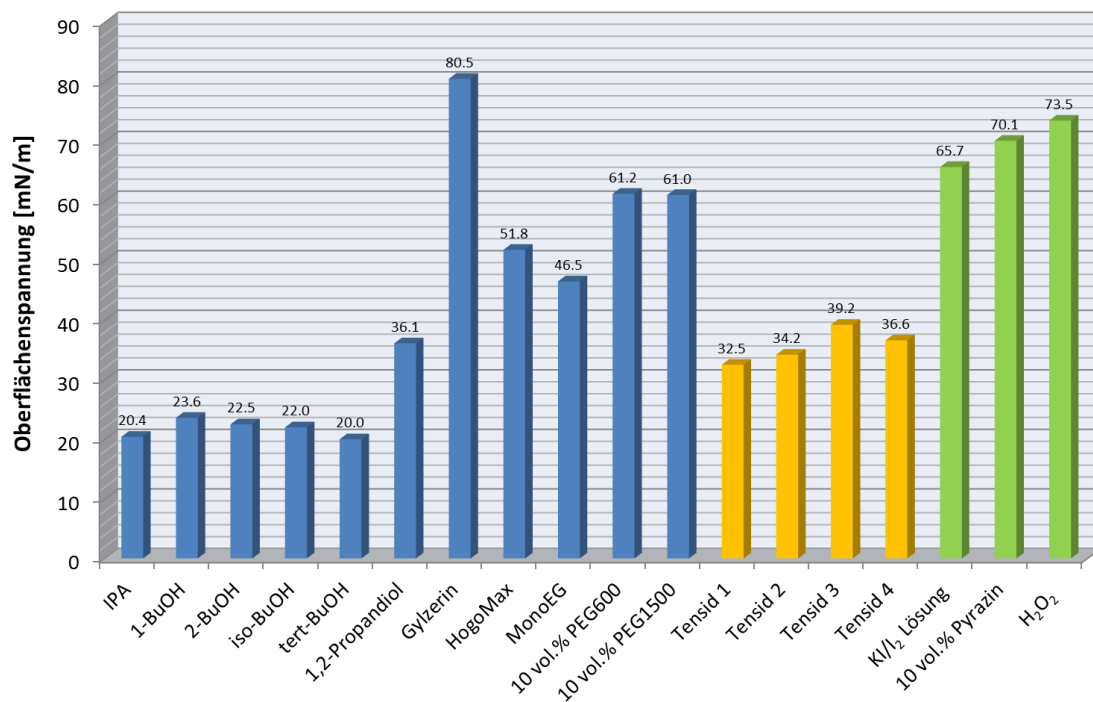


Abbildung 4.65: Oberflächenspannung unterschiedlicher oberflächenaktiver Substanzen bei 22.0±0.5°C Raumtemperatur mit einer Blasenlebensdauer von 1200ms

Die oberflächenaktiven Eigenschaften einwertiger Alkohole sind am stärksten ausgeprägt. Die Oberflächenspannung dieser Substanzen überschreitet einen Wert von 24mN/m nicht.

Mehrwertige Alkohole wie 1,2-Propantriol oder Glycerin (1,2,3-Propantriol) zeigen eine weitaus höhere Oberflächenspannung. Besonders Glycerin liegt mit 80.5mN/m weit über dem Wert von Wasser (72.7mN/m) oder 25 wt.% TMAH (76.7mN/m).

Verbindungen vom Typ der Ethylenglykole liegen in ihrer Oberflächenspannung genau zwischen den Diolen und Triolen. Eine mögliche Ursache für die größeren Grenzflächenspannungen dieser mehrwertigen Alkoholverbindungen könnte die höhere Anzahl der Hydroxylgruppen sein sowie die damit verbundene stärkere Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Molekülen. Hieraus resultiert gleichzeitig ein höherer Siedepunkt der Verbindungen. Im Gegensatz hierzu weisen einwertige Alkohole nur einen geringen Siedepunkt auf.

Aufgrund der oftmals geringen Löslichkeit bestimmter Alkoholverbindungen in wässrigen Hydroxiden, wird für eine annähernde Sättigung der TMAH-Lösung ein Volumenanteil von 10% Alkohol veranschlagt.

Der Verlust an Alkohol durch Verdunstung während der Ätzung bei höheren Temperaturen kann einen erheblichen Einfluss auf die Konstanz der Oberflächenspannung und damit auf die Reproduzierbarkeit der Ätzung ausüben. Besonders in hochkonzentrierten TMAH-Lösungen ist dieser Effekt aufgrund der geringen Löslichkeit i.d.R. stärker ausgeprägt, so dass eine quantitative Aussage nur am exakten Punkt der Sättigung möglich ist. Da die Löslichkeit der eingesetzten Alkohole in Wasser höher ist, wird eine Beurteilung des Alkoholverlustes innerhalb des Lösungssystems vereinfacht. [Abbildung 4.66](#) zeigt hierfür die Veränderung der Oberflächenspannung einer Wasser-Alkohol-Mischung für verschiedene Alkohole nach einmaliger Aufheizung der Lösung auf 80°C.

Der Verlust an Alkohol während der Aufheiz- und Abkühlphase des Gemisches zeigt für die Mischungen mit 1-BuOH, iso-BuOH und 1,2-Propandiol nur einen sehr geringen Einfluss auf die Oberflächenspannung, während die Veränderung der Oberflächenspannung bei Isopropanol, 2-BuOH und tert-BuOH weitaus stärker ausgeprägt ist. Der Grund für dieses Phänomen lässt sich direkt mit Hilfe der Siedepunkte (s. [Tab. C. 5](#) - [Tab. C. 8](#)) der Lösungen erklären. Während 1-BuOH, iso-BuOH und 1,2-Propandiol einen Siedepunkt von $\geq 107^\circ\text{C}$ besitzen, liegen die Siedetemperaturen von Isopropanol und tert-BuOH bei ca. 82°C , während der Siedepunkt für 2-BuOH bei 95°C liegt.

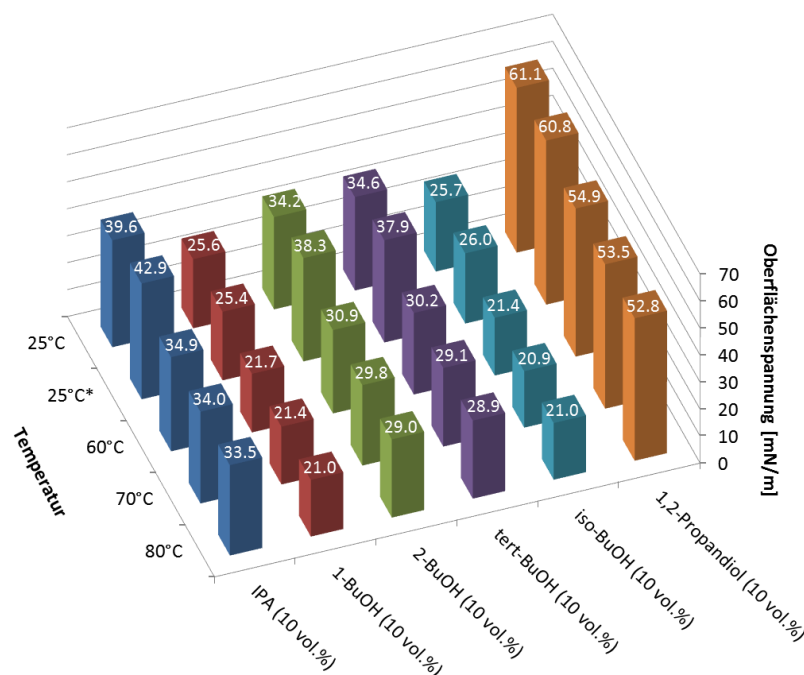


Abbildung 4.66: Veränderung der Oberflächenspannung nach einmaligem Aufheizen einer Wasser-Alkohol-Mischung auf max. 80°C (25°C*: Messung bei $T=25^\circ\text{C}$ nach einmaligem Aufheizen auf 80°C)

Bei den letztgenannten Verbindungen ist deshalb eine höhere Verdunstung bzw. frühzeitiges Bestreben zur Diffusion aus der wässrigen Phase bereits bei Temperaturen kleiner als der Siedepunkt von Wasser ($\sim 100^\circ\text{C}$) zu erwarten. In [Abbildung 4.67](#) ist dieses Verhalten bei der entsprechenden TMAH-IPA-Mischung bereits bei 80°C eindeutig zu erkennen. Mit steigender TMAH Konzentration sinkt die Löslichkeit von IPA, so dass es durch thermische Konvektion zu einer gewissen Diffusion weg von der Grenzfläche Luft/Lösung bzw. Festkörper/Lösung kommt. Dies führt bereits bei 80°C zu einem erhöhten Anstieg der Oberflächenspannung, was auf eine Reduzierung des Alkoholanteils in der Lösung hinweist. Dass dieser Effekt bei 15 wt.% TMAH weniger stark ausgeprägt ist ([Abbildung 4.67](#)), liegt an der höheren Löslichkeit von Isopropanol mit steigendem Wasseranteil des Hydroxids.

Bei den Butanol-Isomeren ist dieser Trend weniger stark ausgeprägt. Jedoch zeigt sich auch dort, dass ab 70°C mit steigender Temperatur die Oberflächenspannung ebenfalls leicht steigt. Hier ist insbesondere tert-BuOH zu nennen. Die Verbindung besitzt ebenfalls einen Siedepunkt von etwa 82°C . Neben der Reduktion des Alkoholanteils in der Lösung könnte eine Konzentrationsinhomogenität des Additivs ebenfalls Ursache für dieses Phänomen sein.

Da die TMAH-Alkohol-Lösung in dem begrenzten Zeitfenster der Aufheizung jedoch noch gesättigt sein sollte, muss mit Hilfe einer entsprechenden mechanischen Konvektion (Rührer, US, etc.) der thermischen Konvektion und auch eventuellen Konzentrationsgradienten entgegen gewirkt werden. Nachteil dieser Vorgehensweise ist jedoch die damit verbundene Störung der hier angewandten Oberflächenspannungsmessmethode. Turbulente Strömungen interferieren mit der Blasenablösung an der Kapillare und beeinflussen damit das Messergebnis. Aufgrund der höheren Siedepunkte mehrwertiger Alkohole zeigt sich der Effekt der Konzentrations- bzw. Oberflächenspannungsveränderungen bei Temperaturen bis zu 80°C hier nicht. Mit steigender Temperatur des Lösungsgemisches fällt auch dessen Oberflächenspannung.

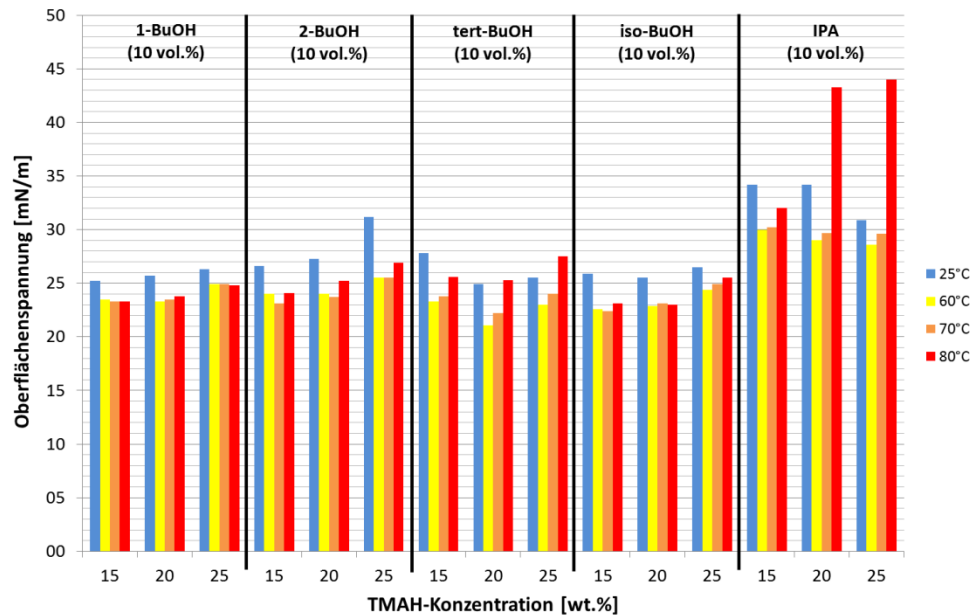


Abbildung 4.67: Oberflächenspannung unterschiedlicher, mit einwertigen Alkoholen modifizierter TMAH-Lösungen für verschiedene Konzentrationen und Temperaturen

Interessant ist der Anstieg der Oberflächenspannung bei Glycerin und Ethylenglykol mit steigender TMAH-Konzentration bei konstanter Temperatur, was wiederum auf eine geringere Löslichkeit der Verbindungen hinweist (Abbildung 4.68). Bei den einwertigen Alkoholen ist, mit Ausnahme von 2-BuOH, dieser Effekt weniger stark ausgeprägt.

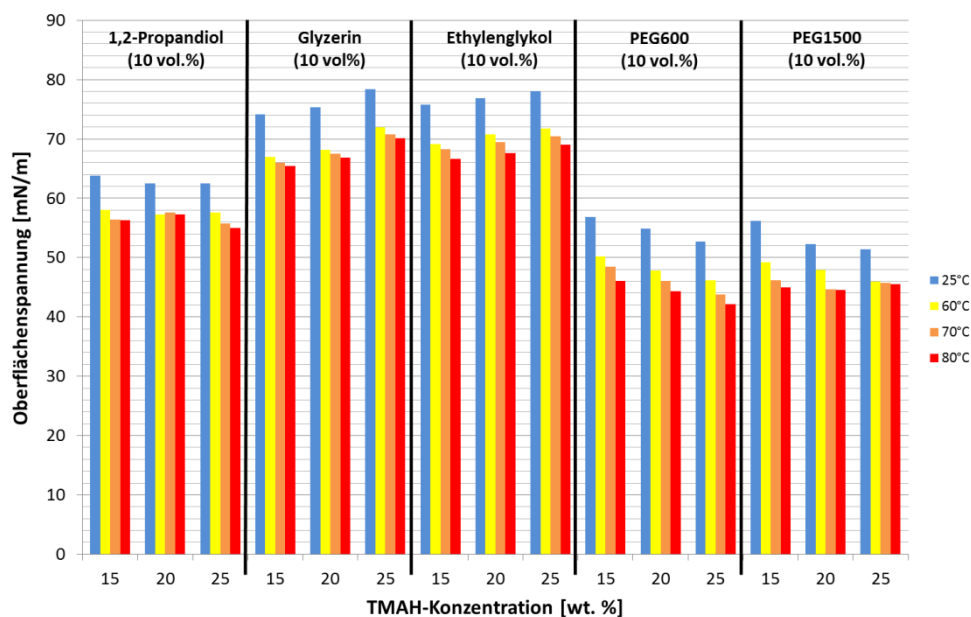


Abbildung 4.68: Oberflächenspannung unterschiedlicher, mit mehrwertigen Alkoholen modifizierter TMAH-Lösungen für verschiedene Konzentrationen und Temperaturen

Die hier eingesetzten Tenside liegen in ihrer Oberflächenspannung bis zu 19mN/m höher als die eingesetzten einwertigen Alkohole (Abbildung 4.67). Somit kann eine Senkung der Oberflächenspannung der TMAH-Lösung weit unter einen Wert von 30mN/m nicht gewährleistet werden.

Ein effektiver, optimaler Grenzwert der Oberflächenspannung zur Generierung einer nahezu perfekt glatten Oberflächenmorphologie ist bis heute nicht bekannt. Mit Hilfe der in Tabelle 4.7 - Tabelle 4.10 und in diesem Kapitel aufgeführten Ergebnisse kann in Abhängigkeit vom Additiv bzw. der Stoffgruppe eventuell eine Bestimmung ermöglicht werden.

Abbildung 4.69 zeigt besonders für den Einsatz von Tensid 1 und Tensid 2 eine sehr starke Unabhängigkeit der Oberflächenspannung von der Temperatur.

In einem Bereich von 25-80°C verändern sich die oberflächenaktiven Eigenschaften des Lösungsgemisches nur marginal. Auch Tensid 3 und Tensid 4 zeigen ein ähnliches Verhalten in einem Temperaturbereich von 60-80°C.

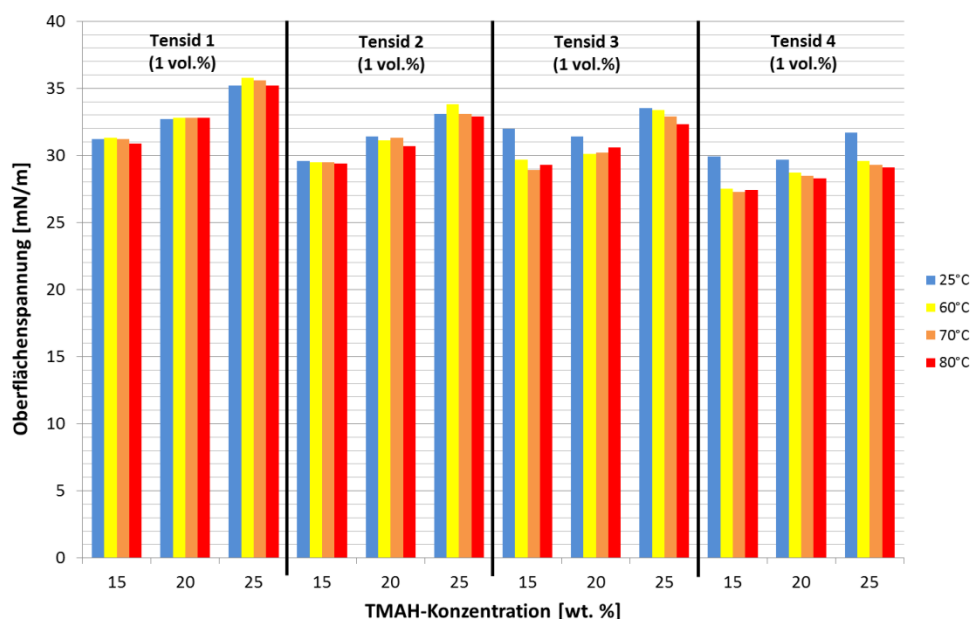


Abbildung 4.69: Oberflächenspannung unterschiedlicher, mit Tensiden modifizierter TMAH-Lösungen für verschiedene Konzentrationen und Temperaturen

Bei konstanter Additivkonzentration kann der Ausgangswert der Oberflächenspannung nur durch die Konzentration der Hydroxidlösung modifiziert werden. Diese Tatsache schafft damit erhebliche Freiheitsgrade in der Führung und Kontrolle nasschemischer Ätzprozesse. Temperaturschwankungen sollten somit nur einen unwesentlichen Einfluss auf die Oberflächengüte geätzter Strukturen ausüben.

Die oberflächenaktiven Eigenschaften von Pyrazin und Oxidanzien wie KI/I_2 und H_2O_2 sind stark begrenzt.

Abbildung 4.70 zeigt, dass eine rein wässrige Lösung der Oxidationsmittel in ihrer Oberflächenspannung nur geringfügig unter dem Wert von Wasser (72.7mN/m) liegt. Die aromatische Natur von Pyrazin scheint einen minimal stärkeren Einfluss auf die Oberflächenspannung auszuüben. Durch dessen Zugabe zu unterschiedlich konzentrierten TMAH-Lösungen lässt sich eine gewisse Unabhängigkeit der Oberflächenspannung von der Hydroxidkonzentration realisieren. Dies schafft wie auch bei den Tensiden bestimmte Freiheitsgrade in der Prozessführung, da der Einfluss von Konzentrations-schwankungen auf das Ätzresultat minimiert wird.

Auch wenn der Unabhängigkeits-Effekt der Oberflächenspannung von der Hydroxidkonzentration unter Anwesenheit von KI/I_2 bzw. H_2O_2 weniger stark ausgeprägt ist als bei Pyrazin, sollten zu mindestens die realisierbaren Strukturen einen äquivalenten Ätzcharakter aufweisen. Eine detailliertere Untersuchung des Parameters der Oberflächenspannung auf den anisotropen Ätzcharakter und dessen Abhängigkeiten von der Konzentration und Temperatur erfolgt ab Abschnitt 5.2.1.

Insgesamt kann somit der Parameter der Oberflächenspannung für die nähere Charakterisierung einer Ätzlösung als eine Art Schlüsselparameter angesehen werden. Bereits geringste Mengen an oberflächenaktiven Substanzen können die Ätzeigenschaften organischer und anorganischer Hydroxide immens beeinflussen, wobei grundlegende Lösungsparameter wie pH-Wert, Konzentration, Viskosität, Farbe, etc. sich nahezu unbeeinflusst zeigen.

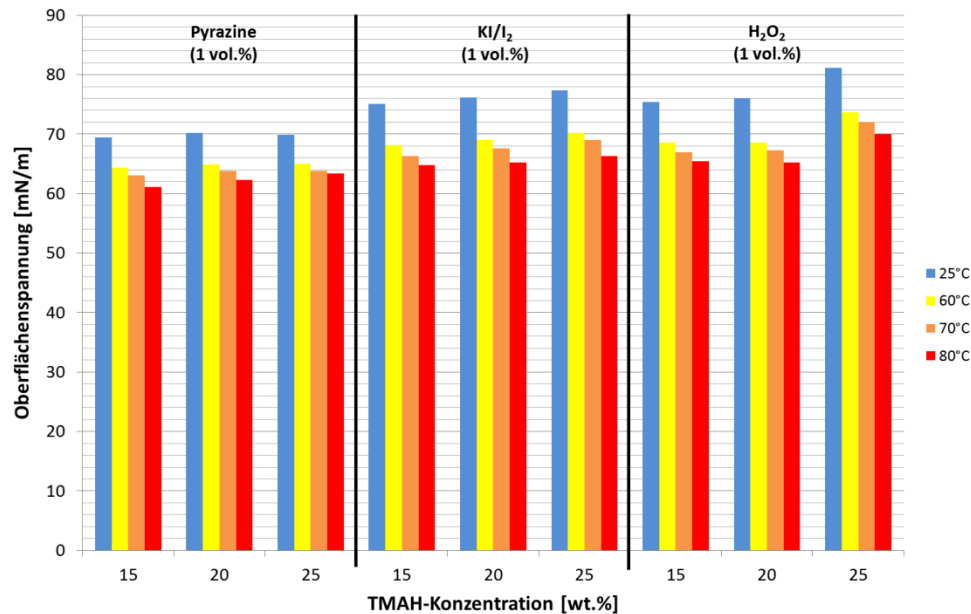


Abbildung 4.70: Oberflächenspannung unterschiedlicher, mit Aromaten und Oxidationsmittel modifizierter TMAH-Lösungen für verschiedene Konzentrationen und Temperaturen

Die in dieser Arbeit ermittelten Daten zur Oberflächenspannung unterschiedlicher Ätzlösungen, die hier erstmals mit Hilfe der Blasendrucktensiometrie aufgenommen wurden, geben bereits einen diskreten Einblick in eine Thematik, die in Zukunft erhebliche Freiheitsgrade in der Entwicklung und Führung nasschemischer Prozesse schafft. Die Messung des Parameters zeigt dabei eine sehr gute Reproduzierbarkeit, so dass mit Hilfe der Oberflächenspannung sowohl eine gezielte Modifikation, Überwachung und Steuerung von Ätzprozessen möglich ist.

Für die Herstellung mesaförmiger Vertikalrandstrukturen können die in [Tabelle 4.11](#) aufgeführten Prozessparameter als Grundlage dienen, eine Langzeitkontrolle des Ätzbades und der Ätzbedingungen nach [Abbildung 4.64](#) fertigungstechnisch zu implementieren.

5. Realisierung vertikaler Randstrukturen

5.1 Diodenkonzept mit vertikalem Trenchrandabschluss

Ein Vorteil des in [Abbildung 1.3b](#) gezeigten Trenchrandabschlusses ist, dass dieser auf die Integration vertikaler Grabenstrukturen mit einem Winkel von 90° zur Oberfläche setzt, und somit im Vergleich zum bisher optimierten Randabschluss mit Mesa-Struktur mit weniger Fläche auskommt. Die Dimensionen der Gräben, d.h. die Breite und Tiefe, richten sich nach der entsprechenden Spannungsklasse des Bauelements bzw. nach der geforderten Spannungsfestigkeit. Bei einer Spannungsklasse von 1200V kann die Grabentiefe beispielsweise 50 bis $70\mu\text{m}$ betragen und damit Spannungen bis 1400V sicher sperren.

Die Realisierung dieser Gräben kann nach [Abschnitt 4.4.3](#) ebenfalls mit Hilfe einer nasschemischen anisotropen Ätzung unter Verwendung von TMAH und geeigneten Additiven erfolgen. Im Gegensatz zur den heute typisch eingesetzten Trockenätzprozessen (DRIE, Bosch), die ebenfalls nahezu senkrechte Grabenstrukturen erzeugen können, liefern jedoch nur nasschemische Prozesse eine störungsfreie (poliergeätzte) Oberfläche (Randbereich), die ohne eine aufwändige Nachprozessierung zur Entfernung der Plasmaschäden auskommt. Des Weiteren ist besonders in Hinblick auf die Massenproduktion eine Prozessierung im Batch heutzutage attraktiv. Je nach Einstellung der Komposition der Ätzlösung und der Maskenorientierung, in Bezug auf die Kristallrichtung, werden bevorzugt in dem hier vorliegenden Konzept Kristallebene des Typs $\{100\}$ freigeätzt. In den abgerundeten (konkaven) oder konvexen Eckbereichen können auch höher indizierte Ebenen, z.B. $\{111\}$ - oder $\{311\}$ -Ebenen, mit einem Winkel kleiner 90° erscheinen, wodurch letztendlich eine Vergrößerung der Ausdehnung der Raumladungszone möglich ist. Der damit verbundene Verrundungseffekt der Chipecke kann sich wiederum positiv auf die Sperrfestigkeit der Geometrie auswirken (s. [Abbildung 4.27](#)).

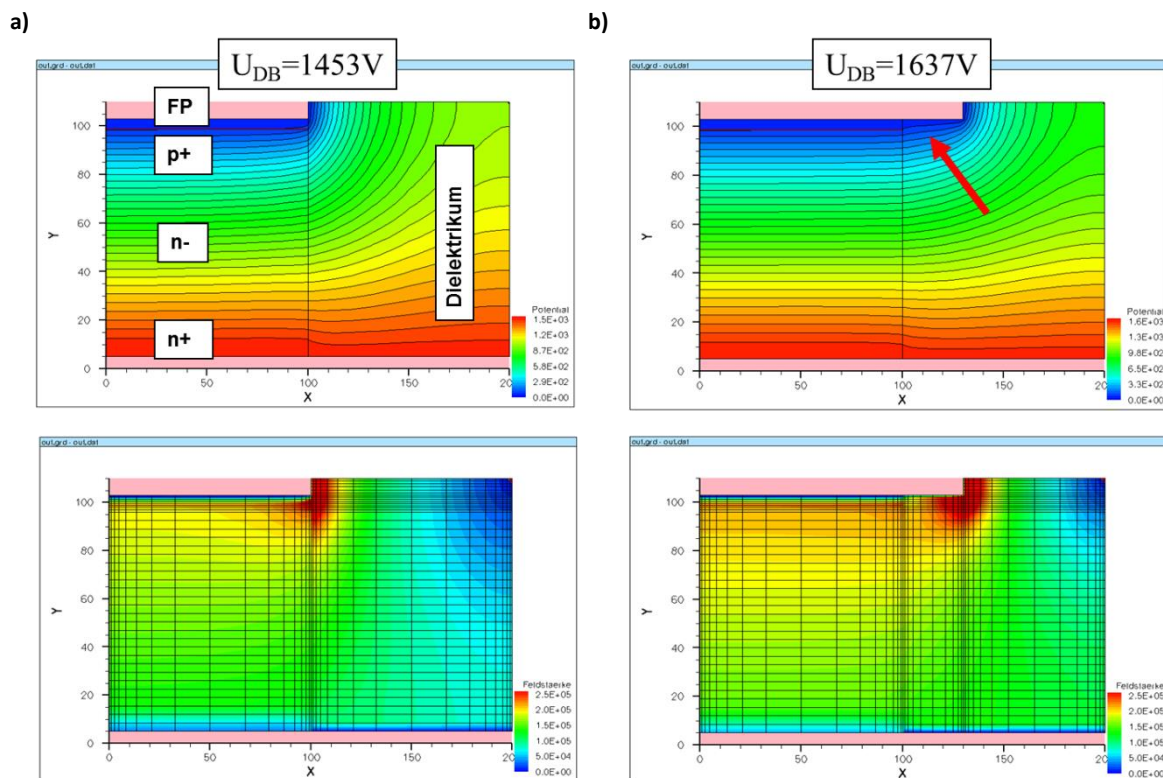


Abbildung 5.1: Sperrfall-Simulation mit a) Feldplatte (FP) endet am aktiven Bereich, b) Feldplatte über Dielektrikum verlängert. Dabei zeigt die obere Bildreihe den Verlauf der Äquipotentiallinien, während die untere Bildreihe die entsprechende Feldstärke innerhalb des Bauelements repräsentiert.

Zur Verifizierung zeigt [Abbildung 5.1](#) simulatorisch ein im Sperrfall befindliches Bauelement, in dessen aktiven Bereich, ausgehend von dem pn-Übergang, sich eine Raumladungszone ausbreitet. Äquipotentiallinien (durchgezogene Linien, obere Bildreihe) eines elektrischen Feldes verlaufen dabei im Inneren etwa parallel zu dem pn-Übergang. Der Abstand zwischen den dargestellten Äquipotentiallinien ist ein Maß für die Feldstärke, die umso größer ist, je geringer der Abstand zwischen zwei benachbarten Äquipotentiallinien ist. Während bei einem planaren Randabschluss die Äquipotentiallinien immer gekrümmt zur Oberfläche verlaufen und deshalb die Volumensperrfähigkeit nie zu 100% realisiert werden kann, ermöglicht das seitliche Herausführen der Äquipotentiallinien, ohne nennenswerte Krümmung, das Erreichen eines Optimums zwischen Sperrfähigkeit und Platzbedarf. Zur Aufnahme der elektrischen Feldstärke im Außenraum ist lediglich der seitliche Anschluss über eine hinreichend breite Zone aus dielektrischem Material erforderlich.

In [Abbildung 5.1a](#) endet die zur Steuerung des Potentialverlaufs genutzte Feldplatte (FP) genau am aktiven Zellenbereich. Dies führt zu einer Einschnürung bzw. zum Zusammendrängen der Feldlinien und zu einer erhöhten Feldstärke am Rand der Feldplatte. Zusätzlich können weitere Feldlinien (nicht gezeigt) von einem rückseitigen Lead-Frame im Bereich der Feldplatte enden und somit zu einem verfrühten Durchbruch beitragen.

Die Durchbruchspannung der in [Abbildung 5.1a](#) gezeigten Struktur liegt bei etwa 1453V. Wird die Feldplatte über den Rand des aktiven Bereichs verlängert ([Abbildung 5.1b](#)), wobei ein geeignetes Dielektrikum den Rand isoliert, so kommt es zu einer gezielten Herausführung und Aufweitung der Äquipotentiallinien und damit zu einer Reduzierung der elektrischen Feldstärke im aktiven Zellenfeld. Die maximale elektrische Feldstärke im Randbereich ist dabei geringer als die maximale elektrische Feldstärke im Inneren des Halbleiters. Hierdurch ergibt sich eine um etwa 184V höhere Durchbruchspannung.

Die vollständige Verfüllung des Grabens bzw. eine ausreichend dicke Passivierung macht den Einsatz eines zusätzlichen Channel-Stoppers zur Unterdrückung der Ausbreitung der Raumladungszone in den Ritzrahmen überflüssig. Deshalb wird, im Gegensatz zu herkömmlichen Konzepten nach dem Stand der Technik, der als Randabschluss dienende Graben nicht zwischen dem aktiven Zellenbereich und dem Chiprand angeordnet ([Abbildung 1.3b](#)), sondern in den Ritzrahmen des Wafers verlagert, der bei der Vereinzelung des Wafers zu Chips durchtrennt wird.

[Abbildung 5.2](#) zeigt den prinzipiellen, schematischen Aufbau einer Diodenstruktur, deren aktive Fläche durch einen verfüllten Trenchgraben vollständig umschlossen wird. [227]

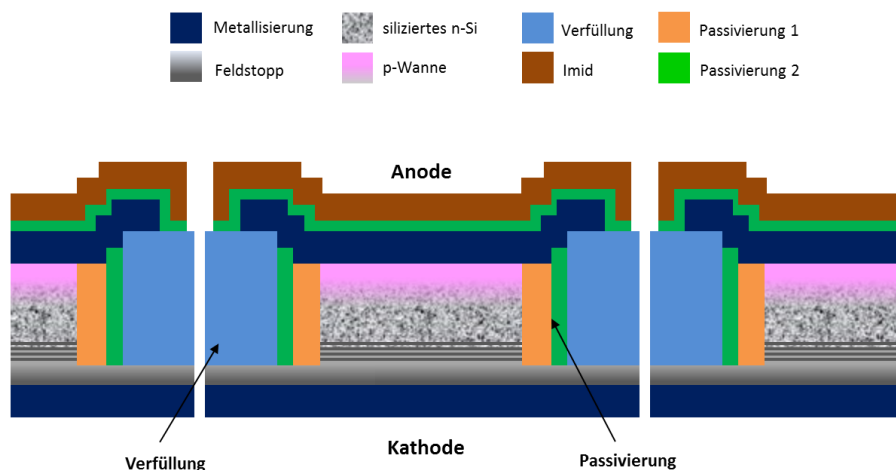


Abbildung 5.2: Schematischer Aufbau einer Diode mit senkrechtem Randabschluss

Um die notwendige Spannungsfestigkeit des Randbereiches zu gewährleisten, wird die Chipkante, vor der vollständigen Verfüllung des Grabens, zum Schutz vor äußeren Einflüssen (z.B. Feuchte, Ladungen) passiviert. Mit der Verfüllung des Grabens mit einem geeigneten Dielektrikum kann letztendlich der geforderte Spannungsabfall bzw. Spannungsabbau an der seitlichen Chipkante gewährleistet werden.

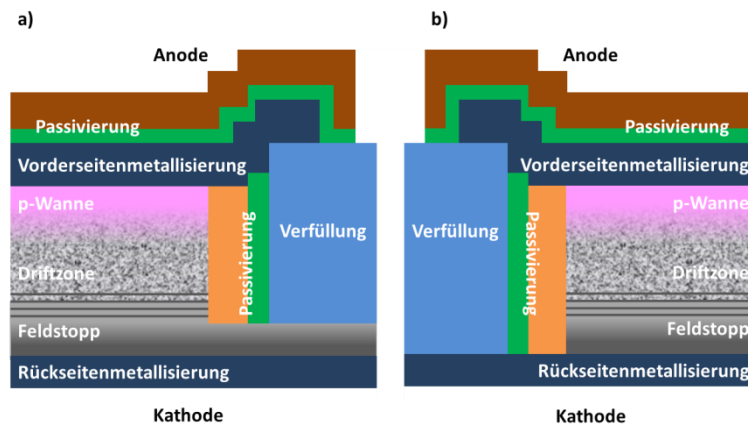


Abbildung 5.3: Mögliche Varianten der Strukturrealisierung einer Vertikalrand-Diode mit a) verbleibendem Silizium unter der Randisolation, b) siliziumfreien Kathodenbereich unter dem Rand

Die für die Generierung der Dioden-Struktur notwendige Prozessführung lässt sich stichpunktartig zusammenfassen. Diese beinhaltet

- die Dotierung der aktiven Bereiche mittels Implantation und/oder Diffusion;
- die Deposition und Strukturierung einer Hartmaske;
- die Grabenrealisierung mittels nasschemischem anisotropen Ätzen von Silizium;
- die Deposition einer geeigneten Randisolation (z.B. Oxid/Nitrid);
- die Verfüllung der Grabenstruktur mit einem geeigneten Dielektrikum;
- die Silizidierung von der Rückseite (Life-Time-Killing);
- die Metallisierung und Passivierung der Vorderseite;
- das Trägern und Dünnschleifen des Substrats von der Rückseite;
- die Einbringung des Emitters mittels Implantation;
- die Feldstopp-Implantation;
- den Feldstopp-Anneal und die Rückseitenmetallisierung;
- die Wafervereinzelung zu Chips.

Eine detailliertere Beschreibung der Prozessfolge zur Realisierung der in [Abbildung 5.3a](#) gezeigten Struktur erfolgt im [Anhang D.2.2](#).

Neben der Ersparnis von Siliziumfläche im Vergleich zu anderen planaren oder auch vertikalen Randkonzepten, ist ein wesentlicher Vorteil dieses Konzeptes, dass es über eine Vielzahl von Strom- und Spannungsklassen skalierbar ist und zusätzlich nur einen geringen Simulationsaufwand erfordert. Des Weiteren ergeben sich erhebliche fertigungstechnische Vorteile bei der Umsetzung der Struktur, wie z.B.

- eine geringe planare Bauhöhe;
- damage-freie Chipseitenflächen durch die nasschemische Ätzung bzw. durch die Separation durch das Verfüllmaterial;
- Temperatur-kompatibel bis 400°C (in Abhängigkeit vom Verfüllmaterial);
- Vorteile bei der Prozessführung aufgrund eines geringen Waferbows;
- die Prozessführung vor der Metallisierung ist kompatibel mit Hochtemperaturprozesse, z.B. zur Nutzung des Glaspressens als Verfüllvariante;
- geringere Sensitivität auf Ladungen und Feuchtigkeit durch Verwendung von großen Dielektrikum-Volumina (z.B. Glas), ohne störenden Einfluss auf die Chiptopographie;
- die Chipkante ist gegen Lot geschützt (Diffusionslöt);
- In einer möglichen Ausführung in Verbindung mit einem planaren Randabschluss kann das Rückseitenpotential einfach an die Chipvorderseite gebracht werden -> Reverse Blocking IGBT.

Die gezeigte Diodenstruktur kann dabei sowohl für eine schnelle, schaltfeste Diode als auch für eine Gleichrichter- oder Universaldiode ausgelegt sein. Diese kann in Abhängigkeit von der Spannungs-klasse eine oder mehrere Feldplatten im Randbereich aufweisen.

Die Äquipotentialflächen werden ausschließlich an der Chipseitenwand herausgeführt. Somit lässt sich das hier erläuterte Randabschlusskonzept auch für eine Vielzahl weiterer Leistungshalbleiterbauelemente wie beispielsweise konventionelle MOS-Leistungstransistoren, Kompensationsbauelemente (Superjunction-MOS, CoolMOS) oder IGBTs nutzen. Auch wenn sich das elektrische Verhalten der Bauelemente im leitenden, angesteuerten Zustand unterscheidet, so sind die im Sperrfall auftretenden Phänomene (Ausdehnung der Raumladungszone mit zunehmender Sperrspannung) äquivalent.

5.2 Trenchrandrealisierung

Für gewöhnlich wird die in [Abbildung 1.3b](#) gezeigte Grabenstruktur mit bereits gut etablierten Trockenätzverfahren (z.B. DRIE oder Bosch-Verfahren) generiert. Diese sind nicht nur teuer (Anlagen, Prozessgase, geringer Durchsatz), sondern können prozessbedingt i.d.R. keine vollständig defektfreien Oberflächen (z.B. Plasmaschäden) liefern, so dass eine Nachprozessierung (z.B. Trenchverrundung) oftmals unverzichtbar ist.

Im Gegensatz hierzu stehen nasschemische anisotrope Ätzprozesse, die in Abhängigkeit von der Maskenorientierung und Lösungskomposition ebenfalls senkrechte Strukturen erzeugen können. Das hohe Potential eines nasschemischen Ätzprozesses zeigt sich vor allem in den Vorteilen einer möglichen Massenfertigung im Batchprozess und die daraus resultierenden geringen Kosten.

Für die Realisierung vertikaler Strukturen werden für gewöhnlich (110)-orientierte Si-Substrate herangezogen, mit denen sich senkrechte Gräben mit hohem Aspektverhältnis generieren lassen. *Kendall* [228] war 1979 einer der ersten Autoren der dies publizierte. Eine Umstellung der Fertigung heutiger Technologien, die i.A. auf (100)-Grundmaterial prozessiert werden, auf ein (110)-Material ist nicht ohne weiteres möglich. Aufgrund sehr spezifischer Anforderungen an das Substratmaterial, z.B. hinsichtlich Bruchfestigkeit, Qualität und Oxidwachstum bzw. Folgeprozesse (z.B. Epitaxie) und den damit verbundenen Erfahrungen, würde dies eine sehr aufwendige Qualifikation und Charakterisierung nach sich ziehen. Der damit verbundene Aufwand und die Kosten würden die Wirtschaftlichkeit einer Umstellung somit stark limitieren.

Wie bereits in [Abschnitt 3.2.2.2](#) erwähnt, lassen sich aber auch senkrechte Strukturen auf (100)-Si realisieren, sofern die Maskenöffnungen entlang der $\langle 010 \rangle$ -Richtung ausgerichtet werden.

[Abbildung 5.4](#) zeigt die Ätzprofile, rechteckiger Maskenöffnungen auf einem (100)-Si-Wafer unter Verwendung reiner (TMAH, KOH, NaOH) oder auch modifizierter alkalischer Ätzlösungen.

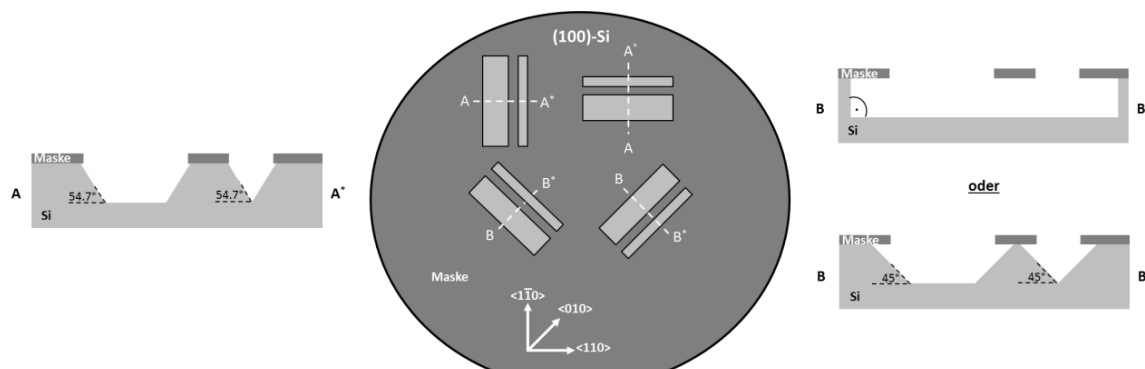


Abbildung 5.4: Typische Ätzprofile verschieden orientierter Maskenöffnungen auf einem (100)-orientierten Si-Wafer. Schnitt A-A': V-Gräben mit {111}-stabilen Seitenflanken und sehr geringer Unterätzung der Hartmaske. Schnitt B-B': Die Geometrie der Gräben ist abhängig von der verwendeten Lösungskomposition. Dabei lassen sich sowohl senkrechte {100}-Flanken mit einer Unterätzung etwa gleich der Ätztiefe (100%), oder Seitenflächen des Typs {110} generieren, mit einer weitaus höheren Unterätzung als in $\langle 110 \rangle$ -Richtung. (nach [15])

Der Wissensstand über die notwendigen Prozessbedingungen und Abhängigkeiten von den Prozessparametern ist für die Generierung vertikaler Trenchstrukturen auf (100)-Si stark limitiert.

Das Phänomen der senkrechten {100}-Ebenen wurde bereits in einigen Veröffentlichungen [48], [55], [228], [229] wahrgenommen, jedoch i.A. nicht weiter konsequent in Hinblick auf Güte und mögliche Applikationseigenschaften untersucht. Für einen Wechsel vom Trockenätzverfahren zu einem nasschemischen Prozess spielt diese Tatsache jedoch eine entscheidende Rolle, so dass eine genauere Analyse erforderlich ist. Dabei gelten für den Ätzprozess nach wie vor die in [Abschnitt 4.1.1](#) definierten Anforderungen.

In [Abschnitt 4.4](#) konnte bereits gezeigt werden, dass eine Realisierung vertikaler Trenchstrukturen sowohl mit reinen TMAH-Lösungen hoher Konzentration als auch durch Modifikation mit Hilfe stark oxidierenden Additiven möglich ist. Aufgrund der limitierten Löslichkeit von TMAH in Wasser (max. Konzentration ~25 wt.%) ist das für die Herstellung vertikaler Strukturen zur Verfügung stehende Prozessfenster stark limitiert. Untersuchungen mit Hilfe der Variation der Lösungskonzentration zeigen ([Abbildung 4.8](#)), dass es bei einer Ätztemperatur von 70°C und einer TMAH-Konzentration von 20 wt.% zu einer Ausbildung {110}-naher Ebenen kommt. Des Weiteren ist hierbei der Effekt der Konzentrationserniedrigung durch einen steigenden gelösten Si-Anteil zu beachten, so dass nur durch eine exakte Konzentrationsüberwachung eine Sicherstellung defektfreier vertikaler Strukturen mit hoher Reproduzierbarkeit gewährleistet werden kann.

Alternativ ist eine Modifikation der TMAH-Lösung durch stark oxidierende Substanzen, wie z.B. KI/I_2 , H_2O_2 und Pyrazin, möglich. In der dritten Additivevaluierung konnte bereits gezeigt werden, dass unter Anwesenheit von H_2O_2 die vertikale Strukturgenerierung eine gewisse Unabhängigkeit von der Konzentration und Temperatur der Ätzlösung zeigt ([Tab. B. 17](#)). Ein Nachteil ist jedoch die sehr geringe Ätzrate des Prozesses von nur maximal 0.3µm/min bei 80°C und 25 wt.% TMAH.

Für KI/I_2 ist eine gewisse Stabilisierung der Konzentrationsabhängigkeit für das vertikale Ätzen mit TMAH durchaus gegeben ([Tab. B. 18](#)). Bei Verwendung von Pyrazin als Additiv zeigt sich, dass nur für TMAH-Konzentrationen $>>20$ wt.% ein senkrechtes Ätzen möglich ist. Ab 20 wt.% TMAH sind bereits erste {110}-orientierte Stufen an den senkrechten Flanken erkennbar ([Tab. B. 16](#)). In wieweit hier das Additiv oder die Konzentration der TMAH-Grundlösung der bestimmende Einflussfaktor ist, wird in [Abschnitt 5.2.5.1](#) näher untersucht.

Alternativ bieten sich anorganische Lösungen an, die kommerziell auch in höherer Konzentration verfügbar sind.

Die günstigste Variante für hochkonzentrierte Lösungen sind Hydroxide auf Basis von Alkalimetallionen (KOH, NaOH, CsOH, RbOH), deren Einsatz jedoch aufgrund ihrer begrenzten CMOS-Kompatibilität in der Fertigung elektronischer Bauelemente limitiert ist. Wie bereits erwähnt ist jedoch ein Einsatz dieser Lösungen möglich, sofern eine Kontamination bereits vorhandener Strukturen ausgeschlossen werden kann und dies die weitere Prozessführung erlaubt.

Der nachfolgende Abschnitt beschreibt eine systematische Untersuchung anorganischer alkalischer Lösungen sowie den Einfluss der Oberflächenspannung für die Realisierung vertikaler Trenchstrukturen auf (100)-Si.

5.2.1 Senkrechtes Ätzen mit anorganischen Hydroxiden

Um den Einfluss der Oberflächenspannung auf das Ätzresultat zu klären, ist vor einer Ätzung die Oberflächenspannung der Lösung zu erfassen. Bei Verwendung unmodifizierter alkalischer Lösungen wird die Oberflächenspannung durch die Temperatur und Konzentration der Lösung bestimmt.

Die durch Variation der Hydroxidkonzentration (meist in Verbindung mit Alkoholen als Additiv) experimentell ermittelten Ergebnisse aus [16], [80], [128], [230], [231], [150] zeigen, dass die Oberflächenspannung ein wichtiger Faktor für die Charakterisierung und Überwachung eines Ätzprozesses sein kann. Untersuchungen von *Gosálvez et al.* [53] weisen darauf hin, dass die Reduktion der Oberflächenspannung im direkten Zusammenhang mit dem Benetzungsverhalten des Festkörpers durch die Ätzlösung steht. Die auftretenden Phänomene an der Grenze Festkörper/Lösung sind dabei sehr ähnlich zu denen am Interface Lösung/Gasatmosphäre [138].

Vorerst werden nur Hydroxide auf Basis von KOH und NaOH auf ihre Eigenschaften, senkrechte Trenchstrukturen zu generieren, näher untersucht. Aus der Literatur [48] ist bekannt, dass KOH senkrechte {100}-Ebenen auf einem (100)-orientierten Grundsubstrat generieren kann, sofern die Maskenöffnungen in $\langle 010 \rangle$ -Richtung orientiert sind.

Als Ausgangslösungen für die folgenden Untersuchungen kommen eine KOH-Lösung der Fa. DonauChem GmbH, Österreich (50 wt.%, p.a. grade) und auch eine NaOH-Lösung der Carl Roth GmbH & Co. KG, Deutschland (50 wt.%, reinst.) zum Einsatz. Die Tab. C. 2 und Tab. C. 3 im Anhang zeigen die genauen Spezifikationen der Lösungen. Mit Hilfe einer entsprechenden Verdünnung mit DI-Wasser wird die Konzentration der Ätzlösung in einem Konzentrationsbereich zwischen 5 wt.% und 50 wt.% variiert.

Die Messung der Oberflächenspannung der unterschiedlichen KOH- und NaOH-Lösungen erfolgt mit der in Abschnitt 4.9.3.3 erklärten Blasendruck-Methode und dem in Abbildung 4.58 gezeigten Tensiometer (Sita Science line t15) der Fa. Sita Messtechnik GmbH, Deutschland.

Für die Gewährleistung einer hohen Reproduzierbarkeit der Oberflächenspannungsmessung ist die Bestimmung einer optimalen Blasenlebensdauer t_{life} mit dem Verfahren nach Abbildung 4.60 erforderlich. Nach einer gewissen Einschwingzeit für eine Lebensdauer von $\leq 100\text{ms}$ zeigt sich die größte Abweichung der Oberflächenspannung für KOH bei einer Blasenlebensdauer von 600ms. Für NaOH stellt sich eine Lebensdauer von 1200ms als optimal heraus. Zur Verifikation der Reproduzierbarkeit wird für beide Lösungen die Oberflächenspannung bei einer konstanten Temperatur von $(70 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ bei unterschiedlichen Konzentrationen gemessen.

Pro Konzentration werden jeweils drei unabhängige Lösungsansätze vermessen. Pro Lösungsansatz werden insgesamt 5 Messwerte für die Oberflächenspannung aufgenommen.

Abbildung 5.5 zeigt die entsprechenden Oberflächenspannungen der Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration. Die Variationen der Messungen sind durch die jeweiligen Grenzwertbalken indiziert.

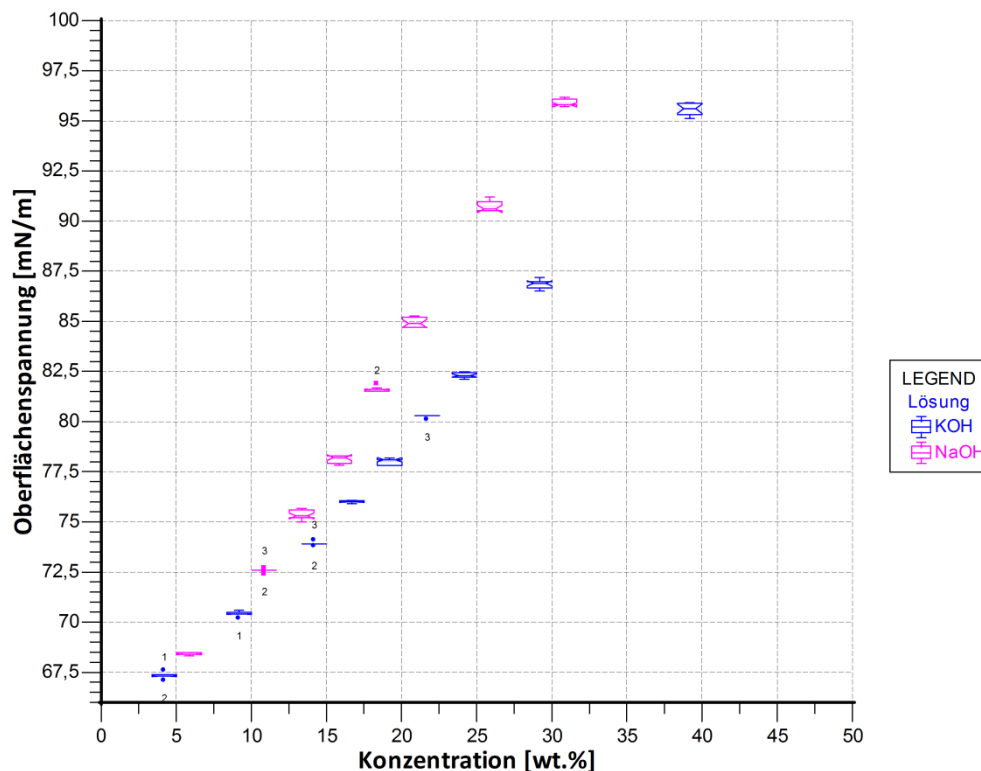


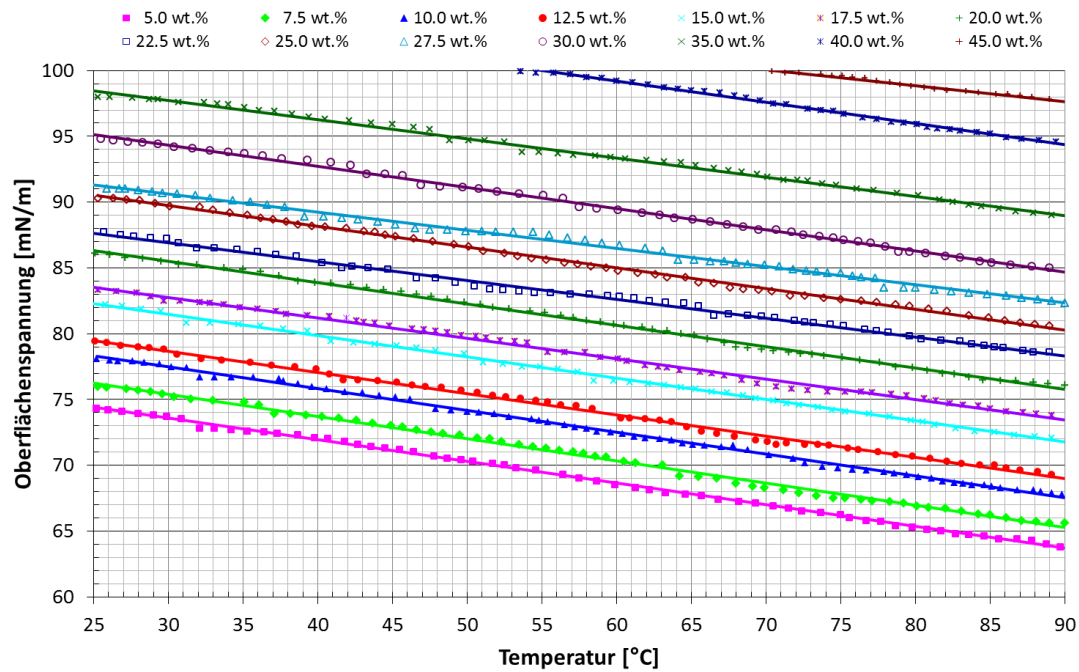
Abbildung 5.5: Bestimmung der Reproduzierbarkeit der Oberflächenspannungsmessung für unterschiedliche Lösungskonzentration von KOH ($t_{life} = 600\text{ms}$) und NaOH ($t_{life} = 1200\text{ms}$) bei 70°C

Insgesamt zeigt sich für beide Lösungen eine hohe Reproduzierbarkeit der Oberflächenspannungsmessung, mit einer Variation von $\leq 0.35\%$ bei konstanter Konzentration und Temperatur.

Bei kontinuierlicher Messung der Oberflächenspannung über einen Temperaturbereich zwischen 25-90°C kann die Variation jedoch bis zu 2.4% betragen.

Abbildung 5.6 zeigt den linearen Verlauf der Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Lösungskonzentrationen von KOH und NaOH. Die Messung der Oberflächenspannung ist aufgrund des Messwertbereichs des Tensiometers auf Werte von $\leq 100 \text{ mN/m}$ limitiert.

a)



b)

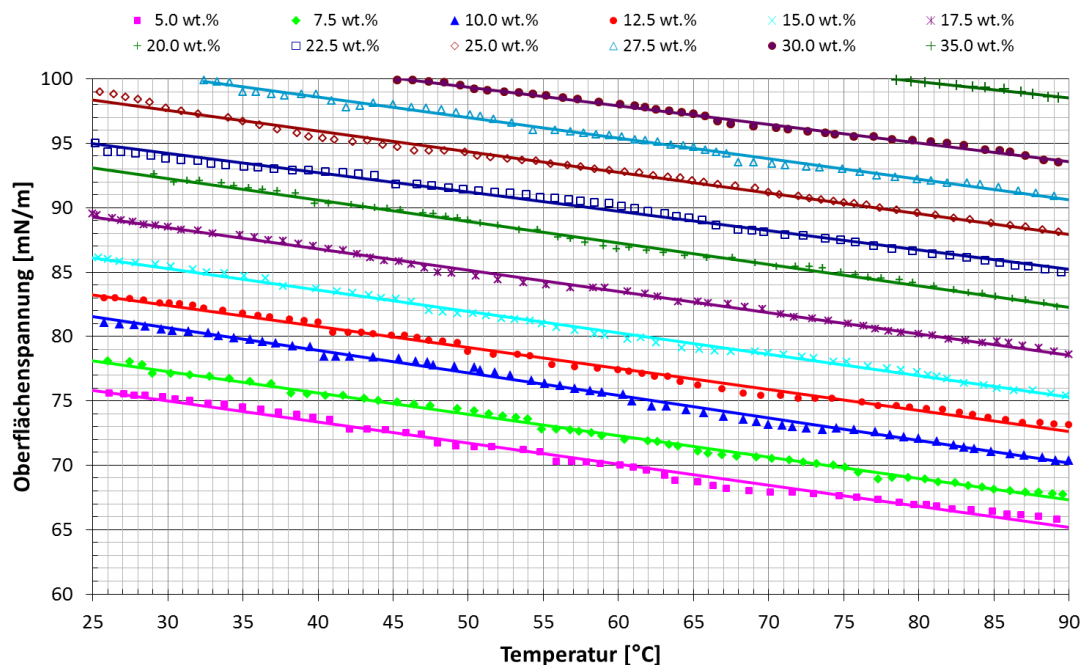


Abbildung 5.6: Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der Temperatur für unterschiedliche Lösungskonzentrationen von a) KOH ($t_{\text{life}} = 600 \text{ ms}$), b) NaOH ($t_{\text{life}} = 1200 \text{ ms}$)

Aufgrund der Nutzung reiner Lösungen kann der Abfall der Oberflächenspannung mit steigender Temperatur als annähernd linear angesehen werden. Diese Tatsache eröffnet die Möglichkeit einer genauen Definition des Oberflächenspannungswertes in Abhängigkeit von der Konzentration und/oder Temperatur und somit eventuell eine Steuerung des gewünschten Ätzresultats.

Für die Einstellung einer konstanten Oberflächenspannung kann entweder die Konzentration der Ätzlösung oder deren Temperatur verändert werden. Zum Beispiel ist für eine Oberflächenspannung von 80mN/m bei 70°C eine KOH-Konzentration von ≥ 22 wt.% zu wählen, während bei Raumtemperatur eine Konzentration von 15 wt.% ausreichend ist. Bei Verwendung reiner anorganischer Lösungen sind, mit Ausnahme der {111}-Ebene, die Ätzraten in Abhängigkeit von der Ätztemperatur in der Regel relativ hoch. Da die Ätzrate unterschiedlicher Kristallorientierungen auch noch von anderen Faktoren, wie z.B. der Dotierung und Mediumanregung, beeinflusst werden kann, wird im Nachfolgenden der Fokus verstärkt auf die geometrische Strukturbildung in Abhängigkeit von den Prozessbedingungen gelegt. Für die experimentelle Untersuchung kommen wieder in die Tab. C. 4 definierten Si-Grundmaterialien zum Einsatz.

Aufgrund der höheren Oxid-Ätzrate dieser Lösungen, wird, wenn nicht anders erwähnt, als Hartmaske eine Kombination aus 400nm thermischem Oxid verwendet, auf welches ein 50nm dickes LPCVD-Schutznitrid abgeschieden wird.

Die Strukturierung der Hartmaske erfolgt mit der in Abbildung 4.26 gezeigten Grabenmaske über eine Lithographie und unter Zuhilfenahme eines Plasma- und eines nasschemischen Ätzprozesses. Nach Entfernung des Fotolacks werden die Wafer in Proben der Größe 20x20mm² vereinzelt. Das natürliche Oxid wird mit Hilfe einer 1minütigen Tauchätzung in einer 3 wt.-%igen HF-Lösung entfernt. Nach Spülung (DI-Wasser) und Trocknung (N₂) können die Proben geätzt werden.

Die Ätzungen werden in einem Konzentrationsbereich von 5 wt.% bis 30 wt.% durchgeführt. Hierfür wird eine Gesamtlösungsmenge von 500ml angesetzt und unter Rühren (200U/min) auf die entsprechende Ätztemperatur $T \pm 0.5^\circ\text{C}$, gebracht. Die Proben werden vertikal im Ätzbad platziert (Abbildung 4.2), um die Adhäsionsdauer des Wasserstoffs zu minimieren. Die entsprechende Oberflächenspannung kann direkt aus den in Abbildung 5.6 gezeigten Diagrammen entnommen werden, oder, wie in dem hier vorliegenden Fall, direkt vor der Ätzung gemessen werden. Es sei darauf hingewiesen, dass hierdurch eine Variation des Oberflächenspannungswertes von 2.4% durchaus gegeben ist.

Die Gräben, deren Maskenöffnungen parallel und orthogonal zur <110>-Richtung ausgerichtet sind, werden sowohl für KOH als auch NaOH, unabhängig von den Ätzbedingungen, immer von stabilen {111}-Ebenen begrenzt (Abbildung 5.7). Ebenen des Typs {100} oder {110} kommen, wie aus der Literatur [229] bekannt, nicht zum Vorschein.

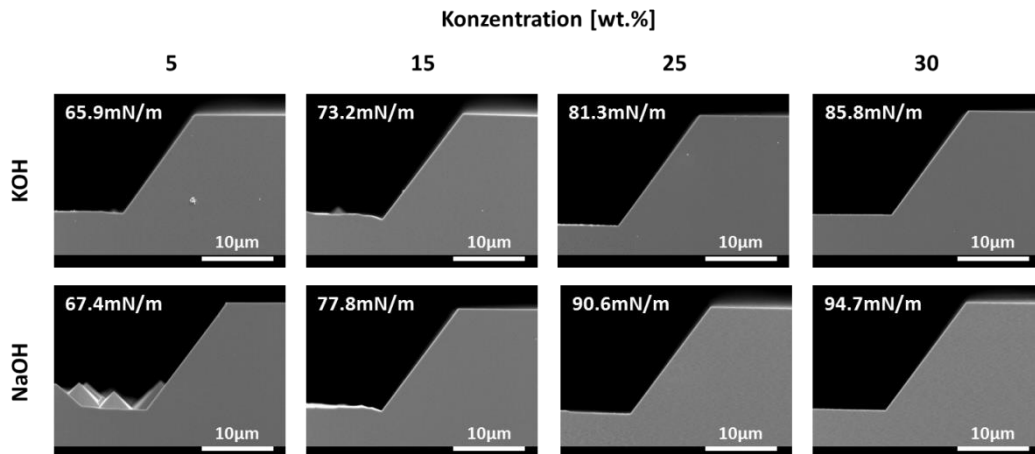


Abbildung 5.7: Flankenwinkel von Gräben in <110>-Richtung für unterschiedliche Lösungskonzentrationen von KOH und NaOH bei 70°C auf (100)-Si (GM0). Die Werte in der linken oberen Ecke indizieren die entsprechende Oberflächenspannung der Lösung bei der jeweiligen Konzentration und einer Temperatur von 70°C. Die Bilder zeigen, dass der Flankenwinkel in <110>-Richtung unabhängig von der Konzentration und der Oberflächenspannung der Lösung ist.

Für die Realisierung vertikaler Strukturen ist somit die Maskenorientierung in Richtung <110> ungeeignet. Erfolgt hingegen die Orientierung der Maskenkante in <010>-Richtung, so können in Abhängigkeit von der Lösungskonzentration und/oder Oberflächenspannung sowohl vertikale als auch Flanken mit einem Winkel von 45° zur Oberfläche generiert werden. [232]

Für Konzentrationen ≤ 10 wt.% werden für KOH und NaOH-Lösungen mit einer Oberflächenspannung ≤ 72 mN/m vornehmend Ebenen des Typs $\{110\}$ gebildet (Abbildung 5.8).

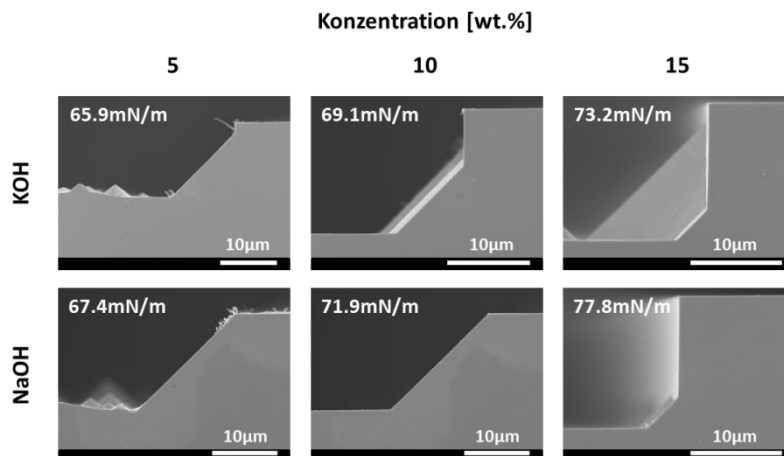


Abbildung 5.8: Flankenwinkel von Gräben in $\langle 010 \rangle$ -Richtung für unterschiedliche Lösungskonzentrationen von KOH und NaOH bei 70°C auf (100)-Si (GM1) – Teil 1. Die Werte in der linken oberen Ecke indizieren die entsprechende Oberflächenspannung der Lösung bei der jeweiligen Konzentration und einer Temperatur von 70°C. Die Bilder zeigen, dass es mit steigender Konzentration und/oder Oberflächenspannung zu einer bevorzugten Entwicklung spezifischer Kristallebenen kommt.

Dabei gilt allgemein $R_{100} \gg R_{110}$. Mit steigender Hydroxidkonzentration verändert sich nicht nur die Oberflächenspannung der Lösung, sondern auch das Verhältnis der Ätzraten.

Dabei wird geometrisch die Seitenfläche von der Ebene bestimmt, deren Ätzrate geringer ist. In einem Konzentrationsbereich von 15 wt.% wird das Grabenprofil typischerweise durch zwei Ebenen aus der gleichen kristallographischen Zone definiert. Die Bestimmung der Ätzrate der $\{110\}$ -Ebenen kann mit Hilfe einfacher geometrischer Überlegungen erfolgen [126]. Die Tatsache, dass für eine NaOH-Konzentration von 15 wt.% die $\{110\}$ -Ebenen weniger stark ausgeprägt sind, zeigt, dass mit steigender Oberflächenspannung die Ätzrate R_{110} weitaus größer sein muss als R_{100} .

Vergleicht man das Grabenprofil und die Oberflächenspannung beider Hydroxide mit einer konstanten Konzentration, so ist eine recht unterschiedliche Ausprägung der dominierenden Kristallebene festzustellen. Dieses Phänomen kann zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht eindeutig geklärt werden. Ursache hierfür kann durchaus der Einfluss der unterschiedlichen Kationen (K^+ , Na^+) oder auch ihre Beweglichkeit sein.

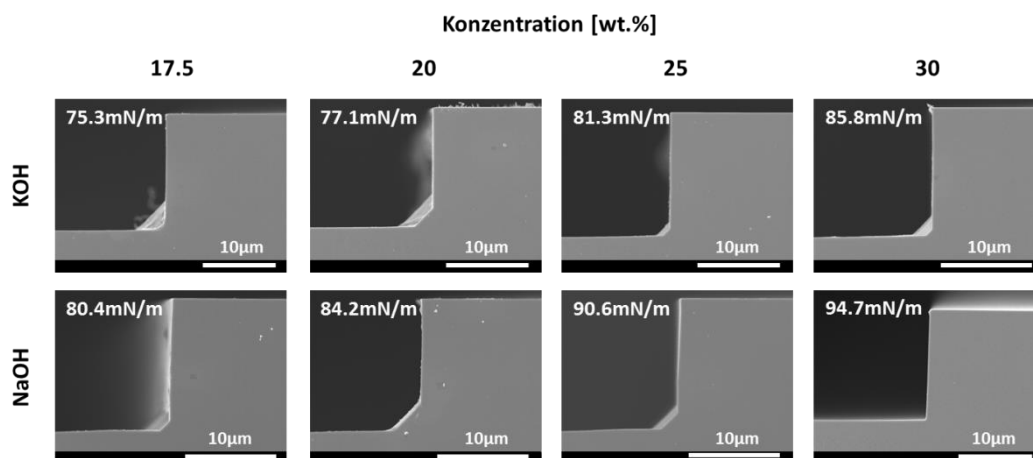


Abbildung 5.9: Flankenwinkel von Gräben in $\langle 010 \rangle$ -Richtung für unterschiedliche Lösungskonzentrationen von KOH und NaOH bei 70°C auf (100)-Si (GM1) – Teil 2. Die Werte in der linken oberen Ecke indizieren die entsprechende Oberflächenspannung der Lösung bei der jeweiligen Konzentration und einer Temperatur von 70°C. Die Bilder zeigen, dass für Oberflächenspannungen ≥ 75 mN/m und Konzentrationen > 17.5 wt.% das Grabenprofil vornehmend durch vertikale $\{100\}$ -Ebenen begrenzt werden.

Für Konzentrationen ≥ 17.5 wt.% und einer Oberflächenspannung ≥ 75 mN/m werden die Gräben vornehmend durch Ebenen des Typs $\{100\}$, die senkrecht zur $\{001\}$ -Oberfläche orientiert sind, definiert (Abbildung 5.9).

Die Äquivalenz beider Kristallebenen führt im Vergleich zur Ätztiefe D zu einer lateralen Maskenunterätzung von bis zu 100%.

Kleine Spitzen am Fuß der Flanke mit einem Winkel von 45° indizieren, dass sich die $\{110\}$ -Ebene zuerst entwickelt und mit steigender Ätzzeit und -tiefe aufgelöst wird. Ihre geometrische Dominanz steigt mit sinkender Lösungskonzentration. Da die Entwicklung andere Kristallebenen nicht beobachtet werden kann, scheint für geringe Konzentrationen von ≤ 10 wt.% in $\langle 010 \rangle$ -Richtung die Ätzrate R_{110} in ihre Dimension der Ätzrate in $\langle 111 \rangle$ -Richtung zu entsprechen.

Die Herstellung defektfreier, vertikaler Grabenstrukturen kann sowohl für KOH als auch NaOH Lösungen bei einer Konzentration < 17.5 wt.% nicht gewährleistet werden, da die Seitenfläche in ihrer Form sowohl noch eine leichte Inhomogenität und auch eine gewisse Rauigkeit am Fuß der Flanken aufweisen (vgl. Abbildung 5.13). Des Weiteren zeigt sich eine unregelmäßige $\{001\}$ -Oberflächentextur mit recht unterschiedlichen Defektgeometrien.

Fällt die Oberflächenspannung und/oder Konzentration unter einen bestimmten Grenzwert, kommt es in $\langle 010 \rangle$ -Richtung zur Ausbildung sägezahnförmiger Flankenstrukturen aufgrund der Annäherung des Ätzratenverhältnisse $R_{100} : R_{110}$ in Richtung Eins. Mit sinkender Konzentration und/oder steigender Temperatur der Ätzlösung steigt das Verhältnis der Ätzraten und führt damit zu einer stärkeren Dominanz von Ebenen des Typs $\{110\}$ mit einem Winkel von 45° zur $\{001\}$ -Ebene. [233]

Korreliert man die in Abbildung 5.6 dargestellten Messwerte mit dem in Abbildung 5.9 gezeigten Grabenprofil, so ist für eine reproduzierbare Realisierung vertikaler Strukturen eine Oberflächenspannung von > 80 mN/m zu wählen. Für die Ätzung mit NaOH bei 70°C ist die Ätzlösung mit einer Konzentration von ≥ 17.5 wt.% anzusetzen, während für KOH die Konzentration ≥ 22.5 wt.% betragen sollte. Eine zuverlässige Generierung vertikaler Trenchstrukturen mit geringeren Konzentrationen kann nur durch eine Erniedrigung der Temperatur erfolgen.

Somit kann eine exakte Kontrolle des Ätzergebnisses einzig und allein über die Steuerung der Oberflächenspannung erfolgen, wodurch sich letztendlich eine gewisse Unabhängigkeit von der Lösungskonzentration ergibt. Zusätzlich werden durch die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung Freiheitsgrade in der Prozesskontrolle geschaffen, da z.B. der zeitliche Verbrauch einer Lösung und die damit verbundene Konzentrationsänderung durch Senkung der Temperatur kompensiert werden kann. [232]

Zum Beweis der bevorzugten Generierung spezifischer Kristallebenen in Abhängigkeit von der Oberflächenspannung werden weitere Ätzungen durchgeführt, bei denen die Oberflächenspannung allein über die Temperatur eingestellt wird. Hierzu werden vier charakteristische Werte für die Oberflächenspannung der Lösung gewählt, nämlich 70, 75, 80 und 85 mN/m. Die Ätzungen werden mit unterschiedlich konzentrierten KOH-Lösungen durchgeführt. Die Oberflächenspannung der jeweiligen Lösung wird über die Temperatur mit den in Abbildung 5.6 aufgenommenen Messwerten entsprechend eingestellt.

Abbildung 5.10 bestätigt die zuvor ermittelten Ergebnisse und die Hypothese, dass die Oberflächenspannung ein entscheidender Parameter bei der Profilgenerierung von Gräben in $\langle 010 \rangle$ -Richtung ist. Fällt die Oberflächenspannung unter einen spezifischen Wert (typischerweise unter 80 mN/m), so kann es zu einer Veränderung der Ätzratenverhältnisse zwischen der Seiten- und Grundfläche kommen und damit zur Ausbildung einer sägezahnförmigen Randstruktur. [232]

Für Oberflächenspannungswerte von ≤ 70 mN/m werden vorzugsweise Ebenen des Typs $\{110\}$ mit einem Winkel von 45° zur $\{001\}$ -Grundfläche gebildet.

Wird bei diesen Oberflächenspannungen die Temperatur soweit gesenkt, dass die Oberflächenspannung einen Wert von 75 mN/m überschreitet, können auch hiermit vertikaler Strukturen erzeugt werden.

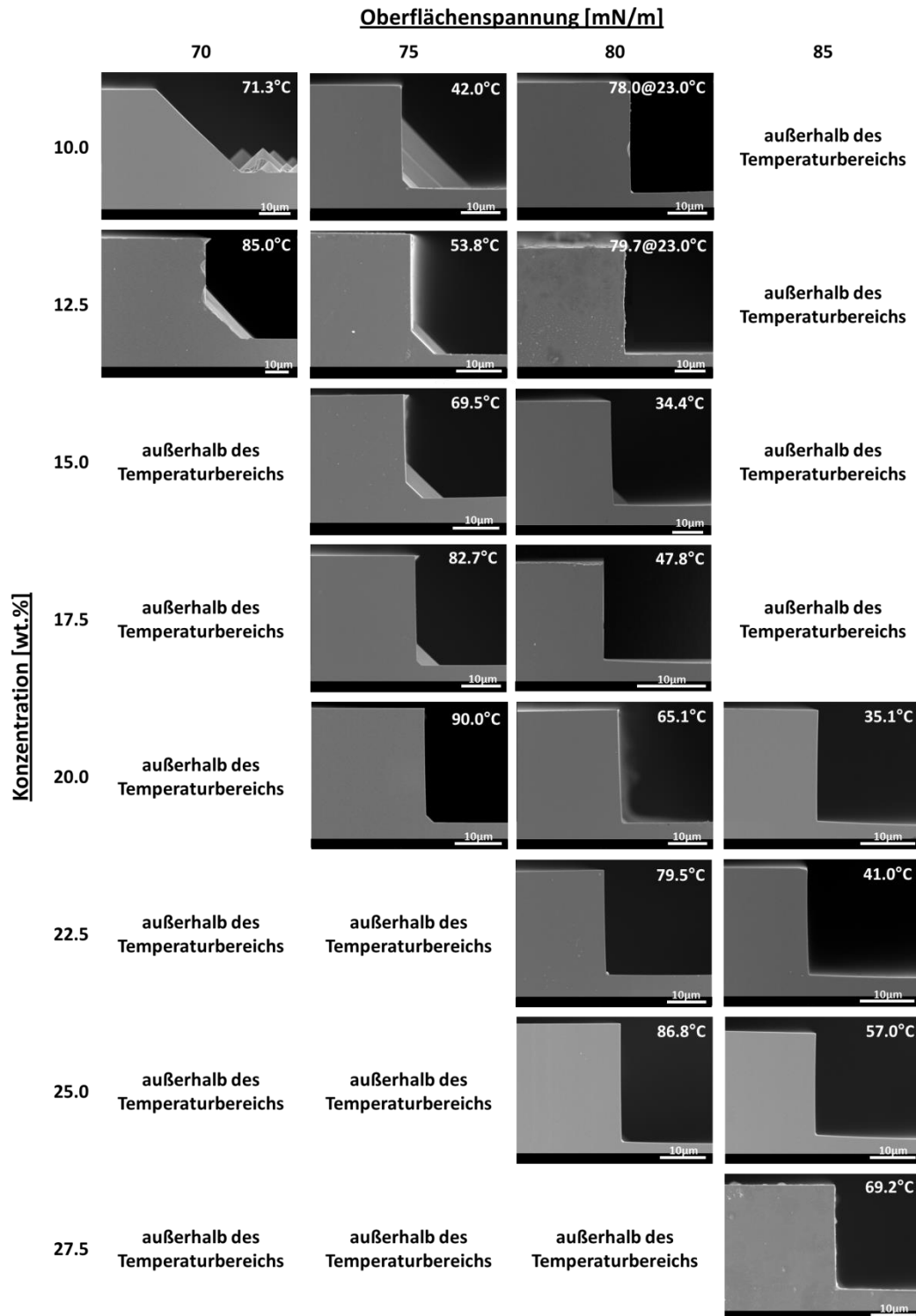


Abbildung 5.10: Flankenwinkel von Gräben in $\langle 010 \rangle$ -Richtung (GM1) für unterschiedliche, über die Temperatur eingestellte Oberflächenspannungen von KOH. Die Werte in der rechten oberen Ecke indizieren die zur Erreichung der Oberflächenspannung typische Temperatur bei der jeweiligen Konzentration.

Abbildung 5.11 zeigt den entsprechenden Nachweis für Lösungen mit einer KOH-Konzentration von ≤ 15 wt.%. Aufgrund der sehr geringen Ätzrate und der daraus erhöhten Selektivität ist für die defektfreie Generierung vertikaler Flanken eine Oberflächenspannung von ca. 75mN/m ausreichend. Der Effekt einer Kissenbildung in der Grabenmitte (s. Abbildung 3.17) wird durch die geringen Ätzraten stärker ausgeprägt.

Auch die für niedrige Konzentrationen typische Oberflächenmorphologie kann durch Reduzierung der Ätztemperatur bzw. Steigerung der Oberflächenspannung erheblich verbessert werden. Eine mögliche Erklärung hierfür kann die verminderte Reaktionskinetik und die daraus resultierende, reduzierte Bildung von Wasserstoff sein. Bei geringen Ätztemperaturen ist die Generationsrate pyramidenförmiger Defektstrukturen durch eine temporäre Maskierung der Si-Oberfläche mit Wasserstoff stark limitiert. Bevor es zur Ausbildung einer Mikromaskierung und von {111}-stabilen Ebenen kommt, kann sich der Wasserstoff von der Oberfläche lösen, so dass der Ätzprozess ungehindert fortschreiten kann.

Es sei darauf hingewiesen, dass vergleichbare Ergebnisse durch Verwendung von NaOH erzielt werden können.

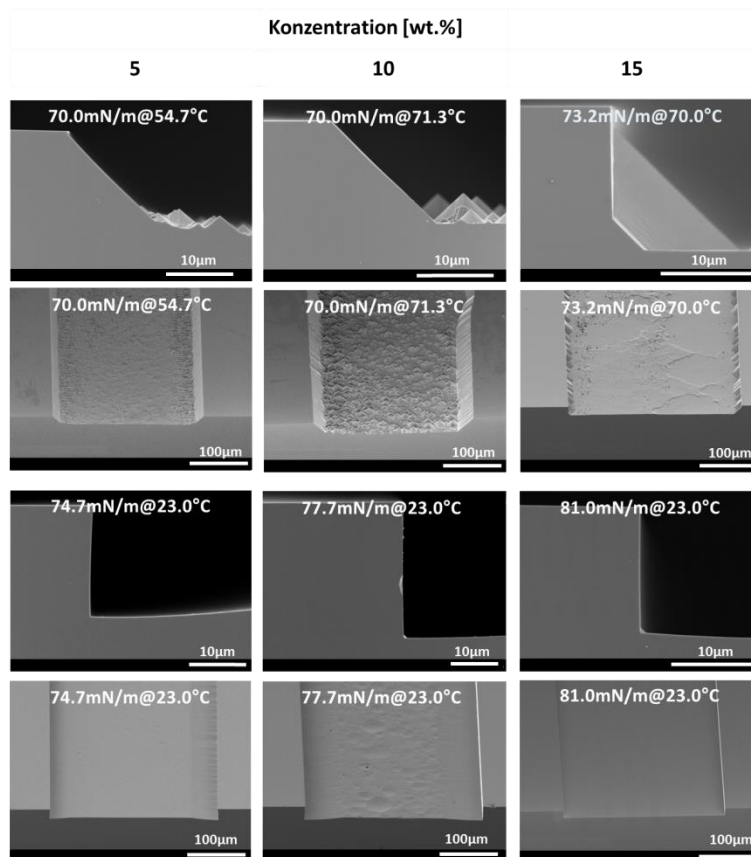


Abbildung 5.11: Flankenwinkel und Oberflächenmorphologie von Gräben in $\langle 010 \rangle$ -Richtung (GM1) für drei unterschiedliche Konzentrationen von KOH. Eine Modifikation der Oberflächenspannung der Lösung erfolgt über die Temperatur. Die Werte im Bild indizieren die Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der Lösungstemperatur.

[Abbildung 5.12](#) fasst die bisher ermittelten Abhängigkeiten des Grabenprofils von der Oberflächenspannung für verschieden Maskenorientierung auf (100)-Si zusammen.

Entscheidend für die Realisierung vertikaler Trenchstrukturen ist die Maskenorientierung auf dem jeweiligen Grundsubstrat. Werden die Hartmaskenöffnungen auf (100)-Si entlang der $\langle 010 \rangle$ -Richtung orientiert, entscheiden sowohl die Lösungskomposition als auch die Oberflächenspannung über die Ausbildung senkrechter {100}- bzw. gewinkelter {110}-Ebenen. Bei Verwendung anorganischer Hydroxide gehen hohe Konzentrationen mit hohen Oberflächenspannungen einher. Die Oberflächenspannung niedrigkonzentrierter Lösungen kann in der Regel durch Senkung der Ätztemperatur künstlich gesteigert werden, so dass auch hiermit eine Generierung senkrechter Strukturen möglich ist. Eine Umkehrung des Phänomens ist bei mittel- bis hochkonzentrierten Lösungen nur mit Ätztemperaturen $\gg 90^\circ\text{C}$ denkbar.

In $\langle 110 \rangle$ -Richtung werden unabhängig von der Lösungskonzentration und Oberflächenspannung einzig und allein Ebenen des Typs {111} gebildet.

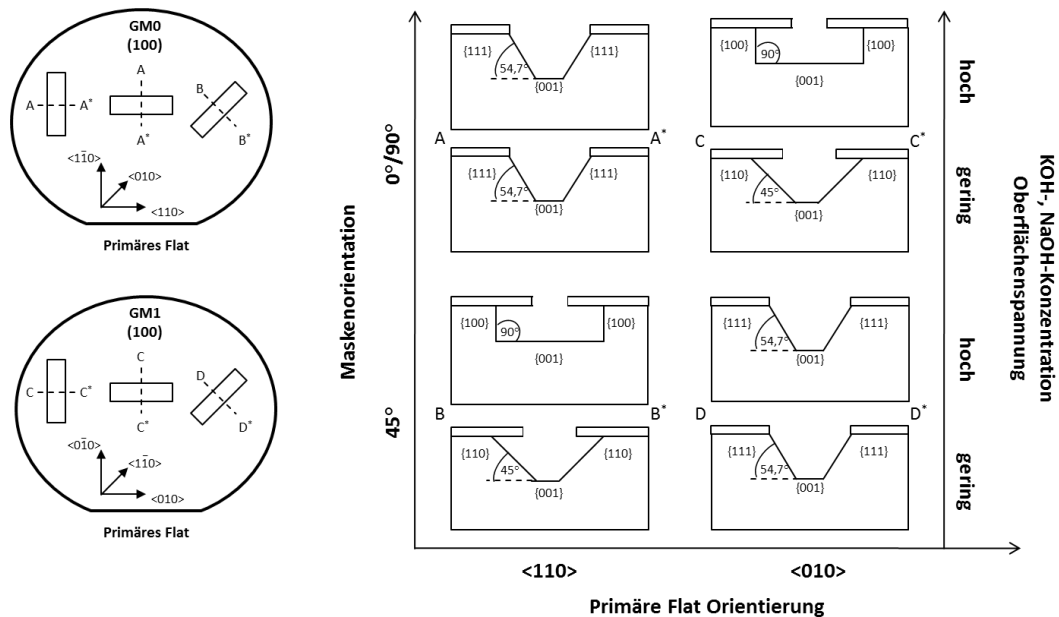


Abbildung 5.12: Abhängigkeit des Grabenwinkels von der Konzentration und Oberflächenspannung auf (100)-Si für Ätzlösungen auf der Basis von KOH und NaOH

5.2.2 Oberflächenmorphologie senkrecht geätzter Gräben

Im Gegensatz zur (100)-Ätzrate, die bei den hier durchgeführten Ätzungen nur eine relativ geringe Abhängigkeit von der Lösungskonzentration zeigt, wird die Qualität der äquivalenten {001}-Oberfläche maßgeblich durch die Konzentration bzw. Oberflächenspannung der Lösung beeinflusst. Diese Tatsache wurde bereits in der Literatur erwähnt [53], [133], [231], [234].

Es ist bekannt, dass die Rauigkeit einer geätzten Siliziumoberfläche im Wesentlichen durch das Benetzungsverhalten bestimmt wird (s. [Abschnitt 4.3.8.4](#)). Dieses ist wiederum, neben den physikalischen Eigenschaften des Festkörpers, auch von der Oberflächenspannung der Lösung abhängig (s. [Abschnitt 4.9.1ff.](#)). Ein besseres Verständnis der chemisch-physikalischen Zusammenhänge der Lösungsbenetzung ist somit essentiell, um eine Steuerung und eventuelle Kontrolle eines Ätzprozesses gewährleisten zu können.

Aufgrund der hydrophoben Natur der Siliziumoberfläche kommt es in wässrigen, alkalischen Lösungen nur zu einer eingeschränkten Benetzung. Der Grund hierfür liegt in der niedrigen Oberflächenenergie des Festkörpers bzw. in der hohen Oberflächenspannung der Lösung (72.7mN/m für Wasser bei 20°C). Aus einer verstärkten Adhäsion und erhöhte Verweildauer von Reaktionsprodukten (z.B. Wasserstoff und/oder Silikate) resultiert letztendlich eine verstärkte Mikromaskierung der Oberfläche, die eine entsprechende Rauigkeit induziert.

Aus den Ätzungen in reiner KOH-Lösung bei verschiedenen Konzentrationen erkennt man, dass die Formation von Mikropyramiden unterhalb einer Konzentration von 15 wt.% bei Ätztemperaturen $\geq 70^\circ\text{C}$ verstärkt erfolgt (s. [Tab. B. 25](#) - [Tab. B. 26](#)). Die Dichte und die Größe der Pyramiden sinken mit steigender Konzentration und/oder fallender Temperatur. Beide Phänomene können prinzipiell mit der Reduzierung der Ätzrate erklärt werden. Mit steigender Ätztemperatur ist eine erhöhte Ätzrateninhomogenität aufgrund der erhöhten Reaktionskinetik zu erwarten. Auch wenn mit steigender Temperatur die Oberflächenspannung der Lösung sinkt, wodurch die Verweildauer des sich bildenden Wasserstoffs auf ein Minimum reduziert werden kann, überwiegt bei reinen Lösungen die Reaktionskinetik. Die hierdurch verstärkte temporäre Mikromaskierung führt zu einer erhöhten Silikatanhaftung, die wiederum zu einer verstärkten Defektbildung an der Oberfläche führen kann.

Durch Zugabe von Additiven kann die Oberflächenspannung der Ätzlösung soweit abgesenkt werden, dass auch bei höheren Temperaturen eine defektfreie Morphologie generiert wird (s. [Abschnitt 4.4](#)).

Die Verwendung oberflächenaktiver Substanzen erschwert jedoch sowohl die Messung der Oberflächenspannung als auch die adäquate Vorhersage des Ätzergebnisses.

Abbildung 5.13 zeigt die Morphologie der mit KOH und NaOH geätzten {001}-Siliziumoberfläche für verschieden dotierte (100)-Grundmaterialien in Abhängigkeit von der Konzentration und Oberflächenspannung, für eine Ätztemperatur von 70°C.

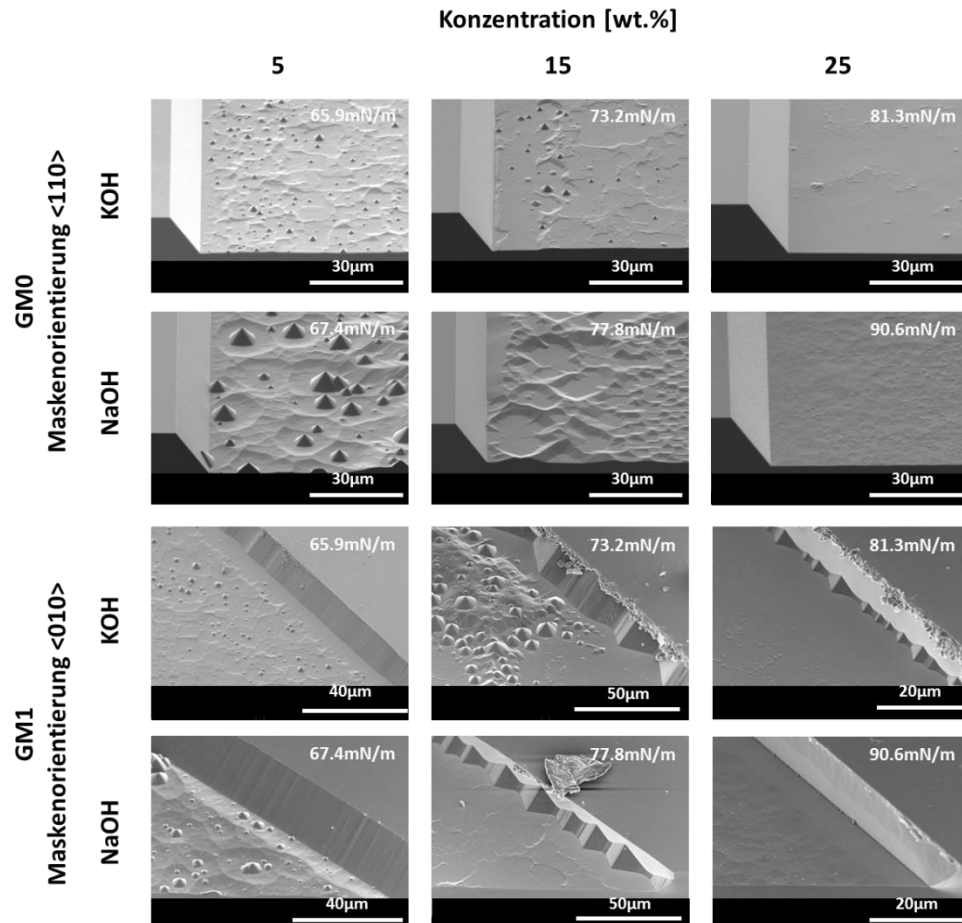


Abbildung 5.13: {001}-Oberflächenmorphologie für unterschiedliche KOH- und NaOH-Konzentrationen bei 70°C in Abhängigkeit vom Grundmaterial

Wie bereits erwähnt zeigt sich die Entwicklung und Qualität der in <110>-Richtung orientierten {111}-Ebenen unabhängig von der Lösungskonzentration (s. Abbildung 5.7). Die Flanken zeigen keinerlei Anzeichen einer Defektbildung.

Ist die Maskenkante in <010>-Richtung orientiert, kommt es bei geringen Konzentrationen von 5 wt.% zur Ausbildung stabiler {110}-Flanken mit einem Winkel von 45° zur Grundfläche. Aufgrund der geringen Lösungskonzentration weisen diese jedoch einen leicht unförmigen Strukturverlauf und eine gewisse Riefenbildung auf. Mit steigender Konzentration sinkt das Ätzratenverhältnis $R_{100} : R_{110}$ und es kommt zur Ausbildung einer inhomogenen, sägezahnförmigen Randstruktur.

Bei einer Konzentration von 25 wt.% dominiert die {110}-Ätzrate. Dies führt zur Ausbildung nahezu defektfreier, vertikaler Flanken in {010}-Richtung. Während bei der einer 25 wt.%igen KOH-Lösung noch leichten Spitzen am Boden der Randfläche erkennbar sind, kann die stärkere Basizität (auch Alkalität) bzw. höhere Oberflächenspannung der NaOH-Lösung die Entwicklung dieser Strukturen vollständig unterdrücken. Besonders bei hohen Konzentrationen scheint die Rauigkeit der vertikalen Flanken nahezu unabhängig von den Prozessbedingungen und der Rauigkeit der {001}-Grundfläche zu sein. Dies zeigt, dass die Ätzrate der {100}-Ebenen geringer sein muss als die der {001}-Ebenen.

Die Tatsache einer 100%igen Unterätzung weist jedoch darauf hin, dass die laterale Ätzrate gleich der vertikalen ist, so dass die {100}- und {001}-Kristallorientierung als äquivalent angesehen werden müssen.

Die Strukturbildung an unterschiedlich geformten Ätzmaskenkanten kann erneut mit Hilfe der Theorie nach *Schröder* [59] erklärt werden, dass jeder Punkt an der unterschiedlich geformten Maskenkante als Ausgangspunkt einer konvexen Ecke angesehen werden kann. Dieses Phänomen konnte von *Schröder* [55] sowohl für rein alkalische als auch für mit oberflächenaktiven Substanzen modifizierte Lösungen beobachtet werden. Dabei führen leichte Fehlorientierungen beim Einsatz von reinen Lösungen schnell zur Ausbildung von Stufen mit relativ großen Terrassenflächen. Mit steigender Fehlorientierung nimmt die Terrassenfläche ab und die Stufenhöhe steigt, bis letztendlich nur noch eine rippenförmige Flanke zu erkennen ist [55].

Mit dieser Art des Stufenätzprozesses kann auch die zu beobachtende Morphologie auf der {001}-Grundfläche erklärt werden. Vergleicht man die geätzten {001}-Oberflächen beider Grundmaterialien miteinander, so kann man besonders für niedrige und auch für hohe Konzentrationen der jeweiligen Ätzlösungen nahezu die gleiche Oberflächenqualität feststellen (s. [Tab. B. 25](#) - [Tab. B. 26](#)). Dies ist ein Hinweis, dass bei Verwendung rein wässriger alkalischer Lösungen die vorhandenen Unterschiede in der Grunddotierung nur einen unwesentlichen Einfluss auf die Oberflächenqualität ausüben.

Die Ergebnisse auf GM1 zeigen ([Abbildung 5.13](#)), dass die Hartmaske nicht ausreichend entfernt wurde. Dies sollte hinsichtlich der Defektbildung unberücksichtigt bleiben. Somit ist die Dichte, Form und Größe der oberflächigen Defekte im Wesentlichen abhängig von den Prozessbedingungen (Konzentration, Temperatur, Anregung, Lösungskomposition) und der Oberflächenterminierung. In [55] konnte gezeigt werden, dass mit sinkender (KOH-)Konzentration und/oder Ätztemperatur die oktagonale Mikropyramiden in ihrer Häufigkeit und Größe zunehmen, während rechteckigen Pyramiden mit größerer Ätztiefe weniger geordnete Anordnungen bilden. Mit steigender Konzentration und/oder Ätztemperatur der KOH-Ätzlösung sinkt nach [55] die Tendenz der sog. Hillock-Formation, was letztendlich die Rauigkeit der Oberfläche verbessert. Dieser Sachverhalt konnte auch bei den hier durchgeführten Ätzungen beobachtet werden.

Die Verwendung von NaOH zeigt auf GM0 eine in Größe und Dichte höhere Defektbildung als KOH-Lösungen der gleichen Konzentration ([Tab. B. 25](#) - [Tab. B. 26](#)). Aufgrund der i.A. höheren Basizität der NaOH-Lösung ist dieses Phänomen recht ungewöhnlich. Bei einer geringen NaOH-Konzentration von 5 wt.% kommt es zu einer starken Grubenbildung, die zusätzlich zentral mit einer nicht unerheblichen Dichte an Pyramiden gekennzeichnet ist. Im Bereich von 10 wt.% können pyramidenförmige Strukturen in Form einer Insel beobachtet werden, deren Ausbildung üblicherweise nur auf {111}-orientierten Oberflächen erfolgt [56]. Dies könnte ein weiterer Hinweis darauf sein, dass die Auflösung der Si-Oberfläche über einen Stufenätzprozess erfolgt, bei dem jeder Punkt als Ausgangspunkt einer {111}-orientierten Oberfläche angesehen werden kann. Bei höheren Konzentrationen ≥ 15 wt.% kann die Pyramidenbildung unterdrückt werden, während die Gruben nach wie vor die {001}-Oberflächenmorphologie bestimmen. Konzentrationen von 25 wt.% zeigen nur noch eine leicht wellige Oberfläche. Bei einer NaOH-Konzentration von 30 wt.% sind die Oberflächen vollkommen defektfrei ([Abbildung 5.14](#)).

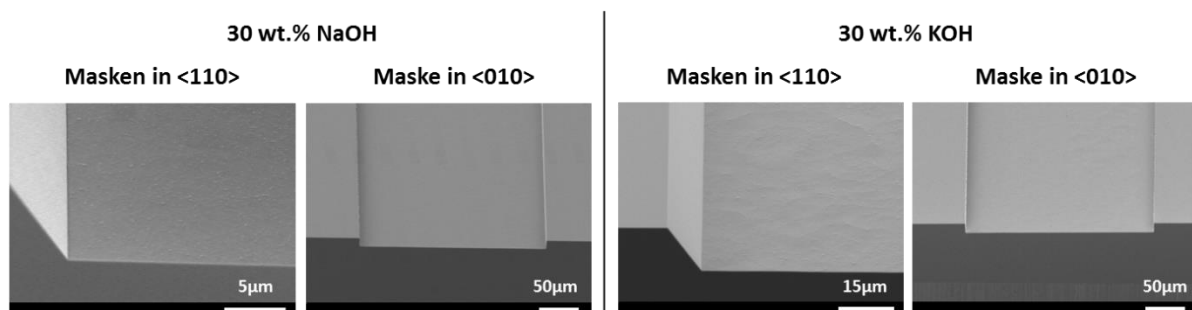


Abbildung 5.14: {001}-Oberflächenmorphologie nach Ätzung mit (links) 30 wt.% NaOH, (rechts) 30 wt.% KOH bei 70°C, 200U/min, GM0 in <110>-Richtung und GM1 in <010>-Richtung

Bei Verwendung von KOH-Lösungen unterschiedlicher Konzentration zeigt sich generell eine relativ geringe Rauigkeit der {001}-Oberflächen. Die Grubenbildung und die Größe der Pyramiden sind bis zu einer Konzentration von 15 wt.% nur schwach ausgeprägt, während bei einer Konzentration von 25 wt.% die Oberfläche als gleichmäßig eben angesehen werden kann.

Ausnahme bilden Ätzungen auf Grundmaterial 1 mit einer Konzentration von 15 wt.%. Im Vergleich zu NaOH zeigt KOH eine erhöhte Defektbildung in Form von Pyramiden ([Abbildung 5.13](#)). Eine lokale Anomalie kann jedoch nicht direkt ausgeschlossen werden, da die Entwicklung der Morphologie in der eigenen Gruppe mit steigender Lösungskonzentration tendenziell richtig ist.

Auf die Ursachen für die Ausbildung oberflächiger Rauigkeiten wurde bereits in [Abschnitt 4.3.8](#) näher eingegangen. Dabei kann die Entwicklung pyramidenförmiger Strukturen mit dem Mechanismus der Mikromaskierung durch Wasserstoff und unlöslichen Silikatprodukten durchgehend erklärt werden.

Die Ausbildung grubenförmiger Strukturen auf den {001}-Oberflächen ist jedoch relativ ungewöhnlich. Diese spezifische Art der Oberflächenmorphologie findet man sonst nur auf Kristallorientierungen des Typs {111} [129]. Eine mögliche Erklärung könnte sowohl eine Inhomogenität innerhalb des Grundmaterials sein als auch eine Kontamination der Ätzlösung mit Metallionen wie Kupfer, Eisen oder Aluminium. Bereits in [52] konnte eine recht ähnliche Oberflächenrauigkeit auf einem (100)-Si-Material festgestellt werden.

In der Literatur werden eine Vielzahl von Möglichkeiten genannt, die Oberflächenqualität zu verbessern. Die Bereitstellung eines homogenen und defektfreien Grundmaterials ist die erste Voraussetzung für eine hohe Oberflächengüte. Auch eine adäquate Anregung des Ätzmediums, z.B. durch mechanisches Rühren [106], [152] oder unter Ultraschall [103], [104], [105], [106] kann Effekte der Mikromaskierung reduzieren und für einen homogenen Ätzabtrag sorgen.

Mehr unkonventionelle Wege der Rauigkeitsunterdrückung sind

- die Zugabe oxidierender Substanzen zur Ätzlösung [105], [97], [110];
- die Sättigung der Ätzlösung mit Sauerstoff [55], [110];
- multiple Ätzschritte (sukzessive Probenspülung und -ätzung) [55], [63], [65], [139], [140].

Auch oberflächenaktive Substanzen können die Oberflächenspannung einer Lösung erheblich reduzieren und damit für eine verbesserte Oberflächenmorphologie sorgen. Bei Verwendung rein alkalischer Lösungen ist jedoch die Schlussfolgerung legitim, dass eine Reduzierung der Oberflächenspannung, z.B. durch Reduzierung der Konzentration, allein nicht ausreichend für die Realisierung glatter Oberflächen ist. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass bei einer geringen $(\text{OH})^-$ Konzentration die Ätzraten unterschiedlicher Kristallorientierungen ähnlich sind, wodurch letztendlich die Oberflächenrauigkeit induziert wird. *Zubel et al.* [72] erwähnten ebenfalls diese Inkonsistenz. Mit steigender Lösungskonzentration steigt auch die Oberflächenqualität. Mit dem gleichzeitigen Anstieg der Oberflächenspannung und dem daraus resultierenden verringerten Benetzungsverhalten der Lösung, wäre eine entsprechend höhere Rauigkeit der {001}-Oberfläche zu erwarten. Die gegenteilige Tatsache lässt somit nur den Schluss zu, dass eine erhöhte Lösungskonzentration die Ätzraten höher indizierter Ebene, z.B. {311}, erhöht und somit die Entwicklung pyramidenförmiger Strukturen unterbindet.

Von der Verwendung oberflächenaktiver Substanzen ist für die Realisierung vertikalen Trenchstrukturen abzuraten, da die Additive aufgrund ihres Adsorptionsverhaltens an TD-terminierten Oberflächen für eine erheblichen Reduzierung der Ätzrate sorgen [53]. Hierdurch kommt es z.B. in $\langle 010 \rangle$ -Richtung vorzugsweise zu einer Generierung {110}-orientierter Ebenen. Die verbesserte Oberflächengüte resultiert dabei aus der allgemeinen Reduzierung der Ätzraten sämtlicher Kristallorientierungen.

Die Verwendung stark oxidierender Substanzen, wie z.B. H_2O_2 , KI/I_2 oder eventuell auch Pyrazin, ist auch für das vertikale Ätzen mit NaOH und KOH auf (100)-Si denkbar, da diese Substanzen eine hohe {001}-Oberflächengüte gewährleisten können, ohne die Oberflächenspannung der Grundlösung wesentlich zu beeinflussen (s. [Abbildung 4.70](#)).

5.2.3 Fazit - KOH/NaOH

Im Gegensatz zu den in $\langle 110 \rangle$ -Richtung ausgerichteten Maskenöffnungen, deren Profil qualitativ nur von der exakten Orientierung der Oberfläche und der Maskenkante abhängig ist, zeigen die zuvor aufgeführten Ergebnisse, dass auch in unmodifizierten Ätzlösungen der Parameter der Oberflächenspannung einen nicht unerheblichen Einfluss auf die Selektivität einzelner kristallographischer Ebenen ausübt, sofern die Maskenkante entlang der $\langle 010 \rangle$ -Richtung ausgerichtet ist. Dabei ist in hochkonzentrierten alkalischen Lösungen mit einer hohen Oberflächenspannung eine zuverlässige Realisierung vertikaler Trenchstrukturen möglich.

Obwohl die allgemeine Temperaturabhängigkeit der Ätzrate, die exponentiell mit der Temperatur steigt, nach der Arrhenius-Beziehung hinreichend genau beschrieben werden kann (Gleichung 4.5), wurde bisher der Einfluss der Oberflächenspannung der Ätzlösung und damit der Einfluss auf die Selektivität (Anisotropieverhältnis) einzelner Ebenen nicht verfolgt bzw. vollkommen vernachlässigt.

Die Oberflächenspannung zeigt sich somit als eine wichtige Prozessgröße, die das Ätzverhalten maßgeblich beeinflusst, während diese wiederum selbst über andere Prozessparameter, wie die Temperatur und Konzentration der Ätzlösung, gesteuert werden kann. Dies eröffnet einige Freiheitsgrade in der Prozessführung, da eine Kontrolle der typischen Konzentrationsabhängigkeit der Ätzung über die Oberflächenspannung mit Hilfe der Temperatur ermöglicht wird.

Gestufte Flanken haben in diesem Fall dabei nicht ihre Ursache in einer entsprechenden Fehlorientierung der Maskenkante zur $\langle 010 \rangle$ -Richtung, sondern in dem Ätzratenverhältnis $R_{100} : R_{110}$.

Zur Erklärung der Unterschiede zwischen KOH- und NaOH-Lösungen der gleichen Konzentration wäre eine detaillierte Untersuchung der Interaktion der unterschiedlichen Kationen (K^+ , Na^+) mit den Kristallbindungen sicherlich sinnvoll. Auch wenn mit steigender Konzentration die Dichte und die Größe der oberflächigen Defekte auf ein Minimum reduziert werden, kann sowohl für KOH- als auch NaOH-Lösungen, bis zu einer Konzentration von 22.5 wt.%, eine vollkommen glatte Grund- und vertikale Seitenfläche nicht gewährleistet werden. Für eine zuverlässige und reproduzierbare Generierung defektfreier, vertikaler Grabenstrukturen sollte die KOH- bzw. NaOH-Konzentration mindestens 25 wt.% betragen bei einer Oberflächenspannung von $>80 \text{ mN/m}$. Für diese Werte kann die Ätztemperatur dann zwischen 70°C und 90°C frei gewählt werden. In beiden Fällen ist jedoch mit einer Unterätzung der Hartmaske von bis zu 100% im Vergleich zur Ätztiefe zu rechnen, so dass ein Aspektverhältnis von 1 die Freiheitsgrade der vertikalen Trenchgenerierung limitiert.

5.2.4 Weitere Alkalihydroxide

Neben NaOH und KOH sind auch andere Hydroxide wie Rubidiumhydroxid (RbOH) und Cäsiumhydroxid (CsOH) kommerziell in hochkonzentrierter, wässriger Form erhältlich. Während der Einsatz von CsOH mit Kosten von 400 Euro/Liter noch prinzipiell für die Fertigung hochintegrierter Systeme denkbar ist, schränken die Kosten von RbOH mit 3000 Euro/Liter die Verwendung der Lösung für die Massenfertigung in ihrer Wirtschaftlichkeit besonders ein. Für RbOH kann aufgrund des vorhandenen Lösungsvolumens vorerst nur die Abhängigkeit der Oberflächenspannung unterschiedlicher Lösungskonzentrationen von der Temperatur aufgenommen werden. Eine Analyse der ätztechnischen Eigenschaften bezüglich Anisotropie und Güte der Prozesslösung wird aus wirtschaftlichen Gründen vorerst nicht angestrebt. Cäsiumhydroxid wird im Nachfolgenden als eine mögliche Alternative zu NaOH und KOH im Hinblick auf die Generierung vertikaler Randstrukturen näher untersucht. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass die in den Ätzlösungen vorhandenen Rb^+ - und Cs^+ -Ionen den Einsatz des Hydroxids aus Kompatibilitätsgründen in der standardisierten CMOS-Fertigung einschränken.

Für eine reproduzierbare Messung der Oberflächenspannung der wässrigen RbOH- und CsOH-Lösung ist erneut die Bestimmung einer optimalen Blasenlebensdauer t_{life} durch Aufnahme der Oberflächenspannung von mindestens drei Konzentrationen (Abbildung 4.60) erforderlich. Dabei ergibt sich für RbOH und CsOH eine zu KOH identische optimale Blasenlebensdauer von 600ms.

Anschließend wird für unterschiedliche Lösungskonzentrationen von RbOH und CsOH die Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der Temperatur in einem Bereich von $25-90^\circ\text{C}$ aufgenommen (Abbildung 5.15).

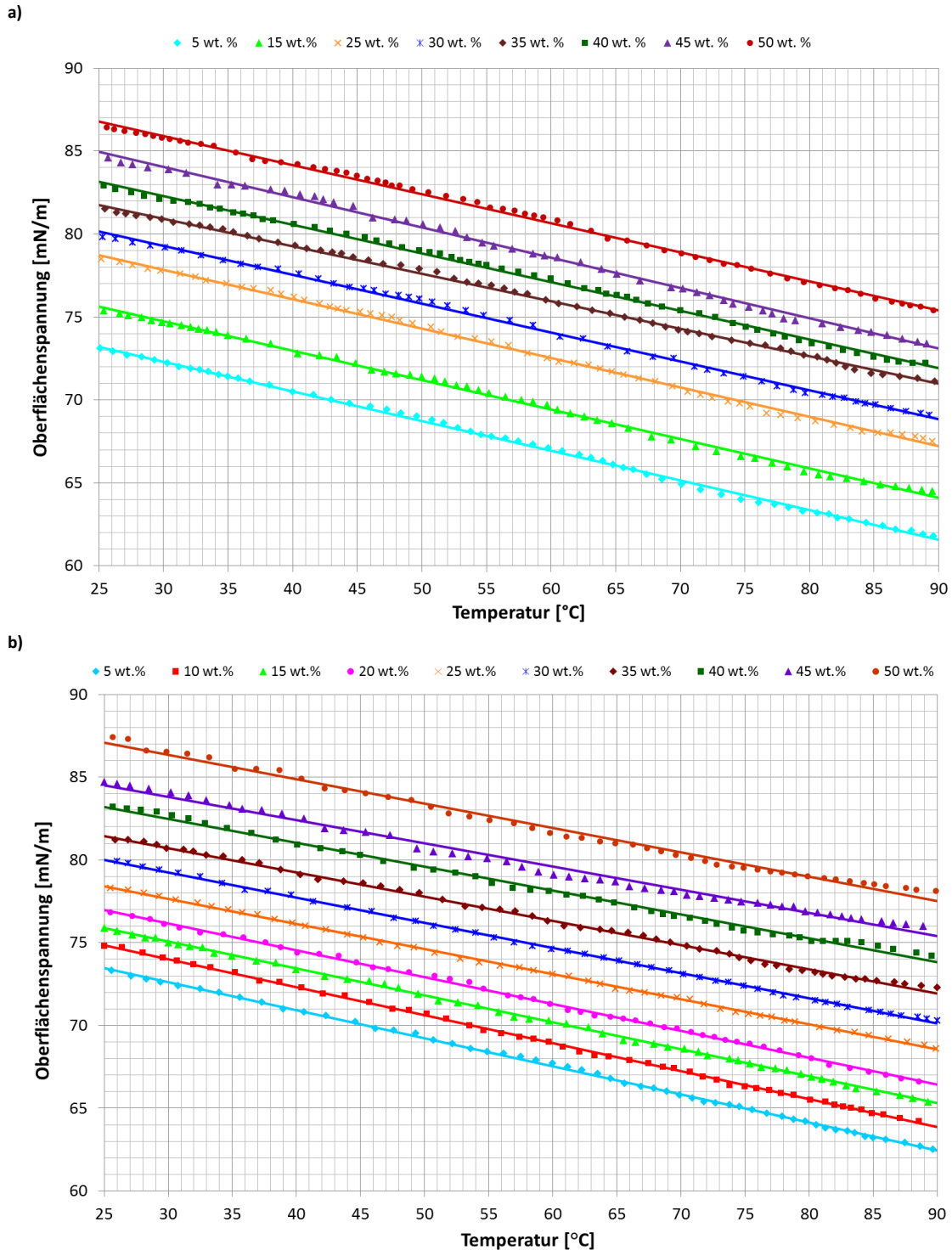


Abbildung 5.15: Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der Temperatur für unterschiedliche Lösungskonzentrationen von a) RbOH ($t_{life} = 600\text{ms}$) und b) CsOH ($t_{life} = 600\text{ms}$)

Aufgrund der Verwendung rein wässriger Lösungen ist der Abfall der Oberflächenspannung mit steigender Temperatur annähernd linear. Ein Vergleich mit [Abbildung 5.6](#) zeigt, dass auch bei identischer $(\text{OH})^-$ Konzentration erhebliche Unterschiede in der Oberflächenspannung der bisher untersuchten Hydroxide der 1. Hauptgruppe bei konstanter Konzentration existieren.

Hiermit lässt sich die Eignung der anorganischen Hydroxide für die Generierung vertikaler Randstrukturen festlegen. NaOH zeigt die stärkste Basizität innerhalb der 1. Hauptgruppe, gefolgt von KOH, CsOH und RbOH, wobei die Unterschiede zwischen CsOH und RbOH marginal sind.

Ein Zusammenhang dieses Trends mit der Ionengröße der Kationen der Lösung ist dabei nicht auszuschließen, da für die Kationengröße nach [235] gilt:

$$\text{Na}^+ (117\text{pm}) < \text{K}^+ (149\text{pm}) < \text{Rb}^+ (163\text{pm}) < \text{Cs}^+ (186\text{pm}). \quad (5.1)$$

Des Weiteren ist der temperaturabhängige Verlauf der Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der Konzentration der Hydroxidlösung (vgl. [Abbildung 5.15](#)) mit steigender Kationengröße enger verteilt ist. Unabhängig hiervon sollten jedoch die Grenzbereiche der Oberflächenspannung für die Generierung vertikaler Strukturen nahezu identisch sein, auch wenn die jeweiligen Freiheitsgrade hinsichtlich Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit eingeschränkt sind.

Für einen entsprechenden Nachweis werden erneut Ätzungen mit CsOH auf unterschiedlich dotierten Grundmaterialien mit unterschiedlichen Maskenorientierungen durchgeführt. [Abbildung 5.16](#) zeigt, dass eine Orientierung der Maskenkante in $\langle 110 \rangle$ -Richtung nicht für eine Generierung vertikaler Randstrukturen geeignet ist. Die erzeugten Gräben werden ausschließlich durch stabile $\{111\}$ -nahe Kristallebenen begrenzt.

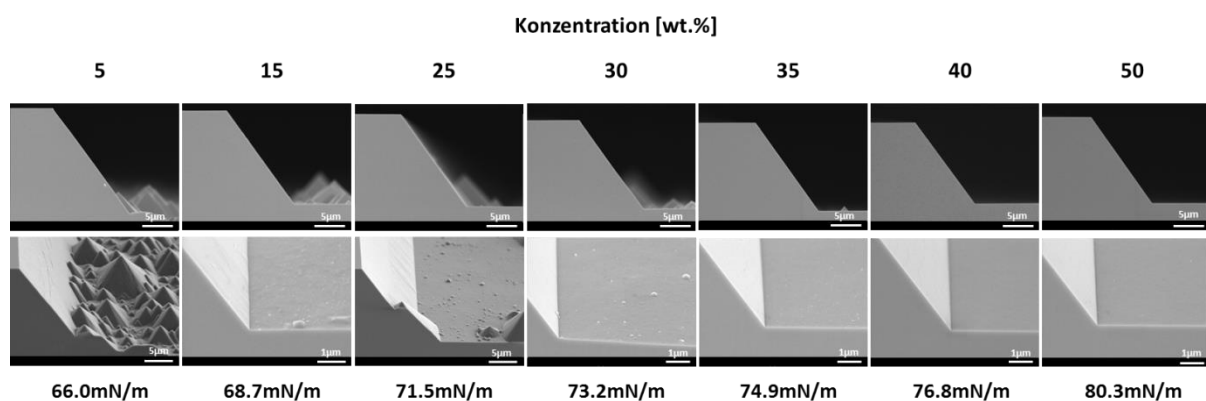


Abbildung 5.16: Flankenwinkel und Oberflächenmorphologie von Gräben in $\langle 110 \rangle$ -Richtung für unterschiedliche Lösungskonzentrationen von CsOH bei 70°C auf (100)-Si (GM0). Die Werte unterhalb der Bildreihe indizieren die entsprechende Oberflächenspannung der Lösung bei der jeweiligen Konzentration und einer Temperatur von 70°C. Die Bilder zeigen, dass der Flankenwinkel in $\langle 110 \rangle$ -Richtung unabhängig von den Konzentration und Oberflächenspannung der Lösung ist.

Wird die Masken hingegen in $\langle 010 \rangle$ -Richtung verdreht, ist auch mit CsOH in Abhängigkeit von der Lösungskonzentration und/oder Oberflächenspannung eine Generierung von sowohl um 45° zur Oberfläche geeignete Flanken vom Typ $\{110\}$, als auch vertikale $\{100\}$ -Ebenen möglich ([Abbildung 5.17](#)).

[Abbildung 5.17](#) zeigt, dass bei einer Oberflächenspannung von $\geq 75\text{mN/m}$ unter Verwendung von CsOH das Grabenprofil vorwiegend durch Ebenen des Typs $\{100\}$ bestimmt wird.

Somit zeigt sich die Grenze der Oberflächenspannung anorganischer Hydroxide unabhängig von der Stärke der Basizität, auch wenn zum Erreichen des Wertes im Vergleich zu KOH die Konzentration der CsOH-Lösung auf das Doppelte anzusetzen ist.

Die Einschränkung der Freiheitsgrade hinsichtlich Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit für die Generierung defektfreier, vertikaler Strukturen ergibt sich dadurch, dass bereits eine Reduzierung der Oberflächenspannung um nur 1.7mN/m die Geometrie des Grabenprofils stark durch die Bildung von $\{110\}$ -Ebenen beeinflusst wird. Die Einstellung eines stabilen Ätzprozesses wird hierdurch erschwert.

Bereits ab Werte von $\sim 77\text{mN/m}$ wird das Grabenprofil einzig und allein von $\{100\}$ -Ebenen begrenzt. Auch die Oberflächenmorphologie der $\{001\}$ -nahen Ebenen ist makellos ([Tab. B. 27](#)). Für die Generierung defektfreier vertikaler Grabenstrukturen zeigt sich somit für CsOH eine im Vergleich zu KOH niedrigere Grenze hinsichtlich der notwendigen Oberflächenspannung.

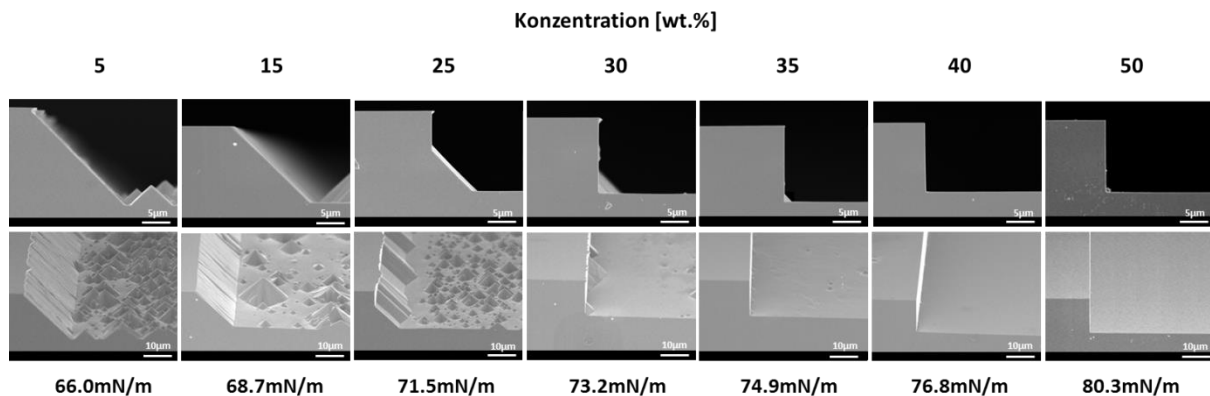


Abbildung 5.17: Flankenwinkel und Oberflächenmorphologie von Gräben in $\langle 010 \rangle$ -Richtung für unterschiedliche Lösungskonzentrationen von CsOH bei 70°C auf (100)-Si (GM1). Die Werte unterhalb der Bildreihe indizieren die entsprechende Oberflächenspannung der Lösung bei der jeweiligen Konzentration und einer Temperatur von 70°C. Die Bilder zeigen, dass für Oberflächenspannungen $\geq 75 \text{ mN/m}$ und Konzentrationen $\geq 35 \text{ wt.}\%$ das Grabenprofil vorwiegend durch vertikale $\{100\}$ -Ebenen begrenzt wird.

Eine genauere Betrachtung der Oberflächenmorphologie der mit CsOH geätzten Proben zeigt (Tab. B. 27), dass Konzentrationen $\geq 40 \text{ wt.}\%$ notwendig sind, um nahezu defektfreie $\{001\}$ -Oberflächen zu erzeugen. Die Ursache hierfür liegt in der insgesamt leicht geringeren Basizität der wässrigen CsOH-Lösung im Vergleich zu KOH oder NaOH bei konstanter Konzentration. Selbst mit Konzentrationen von 50 wt.% CsOH wird eine Oberflächenspannung von 87 mN/m bei Raumtemperatur nicht überschritten. Für die Generierung defektfreier Grundflächen liegt die Grenze der Oberflächenspannung von CsOH mit einem Wert von $\geq 80 \text{ mN/m}$ allerdings auf dem gleichen Niveau wie für KOH bzw. NaOH.

Interessant ist jedoch die Art der Morphologie im niedrigen Konzentrationsbereich der wässrigen CsOH-Lösung. Während bei KOH und NaOH im Bereich zwischen 5 wt.% und 15 wt.% die $\{001\}$ -Oberfläche durch eine grubenförmige Morphologie mit vereinzelt Pyramiden gekennzeichnet ist (s. Tab. B. 25, Tab. B. 26), so sind bei CsOH im gleichen Konzentrationsbereich nur Pyramiden auf den $\{001\}$ -Flächen erkennbar (Abbildung 5.17). Dabei nehmen die Pyramidengröße und -dichte in einem Konzentrationsbereich zwischen von 5 wt.% bis 25 wt.% mit steigender Konzentration ab. Insgesamt bleibt festzuhalten, dass für CsOH eine gleichmäßigere Ätzrate existieren muss als für wässrige Lösungen auf Basis von KOH oder NaOH.

Bei konstanter $(\text{OH})^-$ Konzentration liegt der Unterschied der Verbindungen im Wesentlichen in der Größe der vorhandenen Kationen. Die Ergebnisse gewährleisten bereits einen ersten Einblick auf einen möglichen Kationen-Einfluss während des orientierungsabhängigen Ätzens von Silizium mit Hilfe von alkalischen Lösungen.

Im Vergleich zum Kalium-Kation ist das Cäsium-Kation relativ groß. Die Ladung des Kations verteilt sich somit auf eine größere Fläche, was letztendlich eine stabile Hydratisierung durch Wassermoleküle erschwert. Der effektive Radius hydratisierter Cs^+ Kationen ist somit kleiner als der effektive Radius von K^+ . Theoretisch wird hierdurch ist eine Adsorption an H-terminierten, positiv geladenen Oberflächen, in diesem Fall $\{001\}$, durch Abstoßungseffekte positiver Kationen gemindert. Dies führt letztendlich zur einem gleichmäßigeren Angriff bzw. Ätzabtrag durch reaktive Spezies $(\text{OH})^-$, H_2O , so dass eine Grubenbildung weniger stark ausgeprägt ist. Weitere Betrachtungen hinsichtlich des Kationen-Einflusses erfolgen in Kapitel 5.2.6.

5.2.5 Organische Hydroxide

Wie bereits erwähnt kann das anisotrope nasschemische Ätzen von Silizium mit Hilfe von Alkalimetallhydroxiden wie NaOH, KOH, RbOH oder CsOH Nachteile hinsichtlich der Kontamination elektrischer Bauelemente in der heutigen Fertigung darstellen. Ist eine Anwendung anorganischer Lösungen der 1. Hauptgruppe nicht denkbar, so können auch organische Hydroxide auf Aminbasis zur Herstellung senkrechter Grabenstrukturen dienen.

5.2.5.1 TMAH

Auch wenn nach dem heutigen Wissenstand die Herstellung vertikaler Strukturen mit TMAH nur dann möglich ist, wenn hierfür (110)-orientierte Grundsubstrate verwendet werden [23], haben die hier bisher durchgeführten Untersuchungen ([Abschnitt 4.4](#)) bereits gezeigt, dass mit TMAH und TMAH-modifizierten Lösungen prinzipiell senkrechte Strukturen in <010>-Richtung auf (100)-Silizium realisierbar sind.

[Abbildung 5.18](#) zeigt die allgemeine Strukturformel von TMAH.

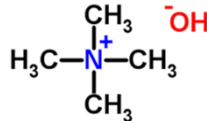


Abbildung 5.18: Strukturformel von TMAH

Hieraus lässt sich ein Molekulargewicht von 91.15 g/mol berechnen. Die in dieser Arbeit verwendete TMAH-Grundlösung liegt mit einer Konzentration von 25 wt.% in Wasser und einer Dichte von etwa 1.02g/ml vor. Ohne zusätzliche Modifikation der Grundlösung ist mit einer 25 wt.%igen TMAH-Lösung für einen Temperaturbereich bis 80°C das Limit erreicht, bei dem sich senkrechte Strukturen herstellen lassen.

Geringere Konzentrationen oder höhere Temperaturen führen zu einem linearen Abfall der Oberflächenspannung, wodurch es beim Siliziumätzen letztendlich zu einer unerwünschten Ausbildung einer Kombination von {100} und {110}-Ebenen kommt, analog zu den Ergebnissen bei anorganischen Lösungen ([Abbildung 5.13](#)).

Alternativ lässt sich durch die Zugabe von additiven Substanzen wie H₂O₂ oder KI/I₂ eine gewisse Konzentrationsunabhängigkeit der vertikalen TMAH-Ätzung generieren ([Tab. B. 17](#) und [Tab. B. 18](#)). Die Ursache für die jeweilige Profilgeometrie liegt jedoch in der starken Oxidationswirkung der Additive und nicht in der Fähigkeit, die Oberflächenspannung der Grundlösung zu steigern. Da die Oxidationswirkung mit der Dauer der Ätzung kontinuierlich nachlässt, sind die jeweiligen Freiheitsgrade in der Prozessintegration beschränkt.

Bis dato sind keine Additive bekannt, die eine adäquate Steigerung der Oberflächenspannung gewährleisten. Ein natürliches Verfahren, die Oberflächenspannung der TMAH-Lösung zu steigern, ist die Ätztemperatur entsprechend zu senken.

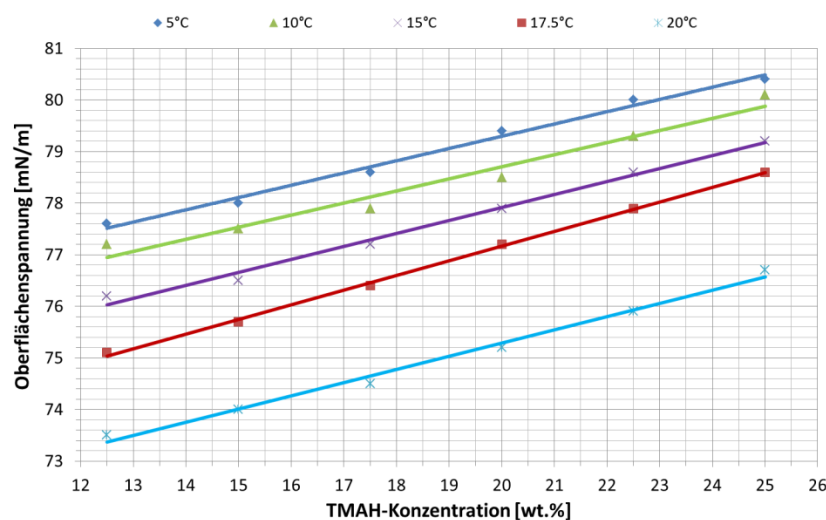


Abbildung 5.19: Oberflächenspannung vs. TMAH-Konzentration für verschiedene Temperaturen ≤20°C

Bereits die Ergebnisse mit KOH zeigen (s. [Abbildung 5.11](#)) eine starke Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Temperatur unabhängig von der Konzentration der Lösung.

Als Nachweis werden deshalb TMAH-Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen auf Temperaturen $\leq 20^\circ\text{C}$ gekühlt und ihre Oberflächenspannungen aufgenommen. [Abbildung 5.19](#) zeigt die entsprechende Oberflächenspannung wässriger TMAH-Lösungen für unterschiedliche Konzentrationen und Temperaturen.

Um die Unabhängigkeit der vertikalen Grabenrealisierung von der Konzentration nachzuweisen, wurden Ätzungen bei 10°C und 200 U/min mit unterschiedlichen TMAH-Konzentrationen durchgeführt. Dabei zeigt sich, dass in $\langle 110 \rangle$ -Richtung nur Ebenen des Typs $\{111\}$ das Grabenprofil bestimmen ([Abbildung 5.20](#)).

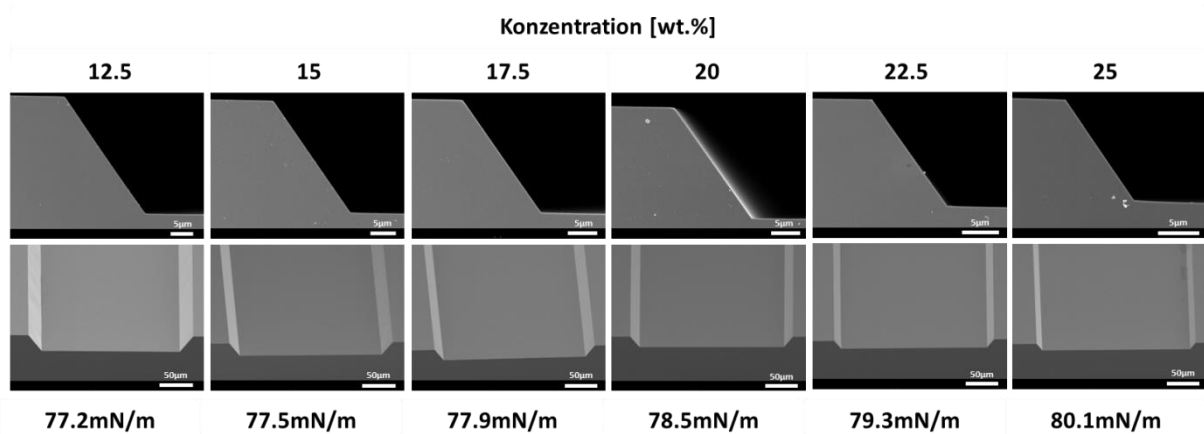


Abbildung 5.20: Flankenwinkel und Oberflächenmorphologie von Gräben in $\langle 110 \rangle$ -Richtung für unterschiedliche Lösungskonzentrationen von auf 10°C gekühltem TMAH auf (100)-Si (GM0). Die Werte unterhalb der Bildreihe indizieren die entsprechende Oberflächenspannung der Lösung bei der jeweiligen Konzentration und einer Temperatur von 10°C . Die Bilder zeigen, dass der Flankenwinkel in $\langle 110 \rangle$ -Richtung unabhängig von der Konzentration und Oberflächenspannung der Lösung ist.

Für gewöhnlich steigt die Oberflächenrauigkeit der $\{001\}$ -Ebenen mit sinkender TMAH-Konzentration ([Abbildung 4.30](#)). Unter gekühlten Bedingungen ist aufgrund der verlangsamten Reaktionskinetik sowohl die Wasserstoffgeneration als auch deren Adhäsion an der Oberfläche lokal limitiert. Ein entsprechender Maskierungseffekt nach [Abschnitt 4.3.8.4](#) tritt somit nicht auf, wodurch sich letztendlich sehr glatte $\{001\}$ -Oberflächen realisieren lassen. Folglich wird die Morphologie geätzter Oberflächen nicht nur durch die Konzentration der Ätzlösung bestimmt, sondern auch durch deren Reaktionskinetik bei der Entfernung einzelner Atomlagen.

Ist die Maske in $\langle 010 \rangle$ -Richtung orientiert, so werden die Gräben durch $\{100\}$ -nahe Ebenen mit einem Winkel von annähernd 90° bestimmt ([Abbildung 5.21](#)).

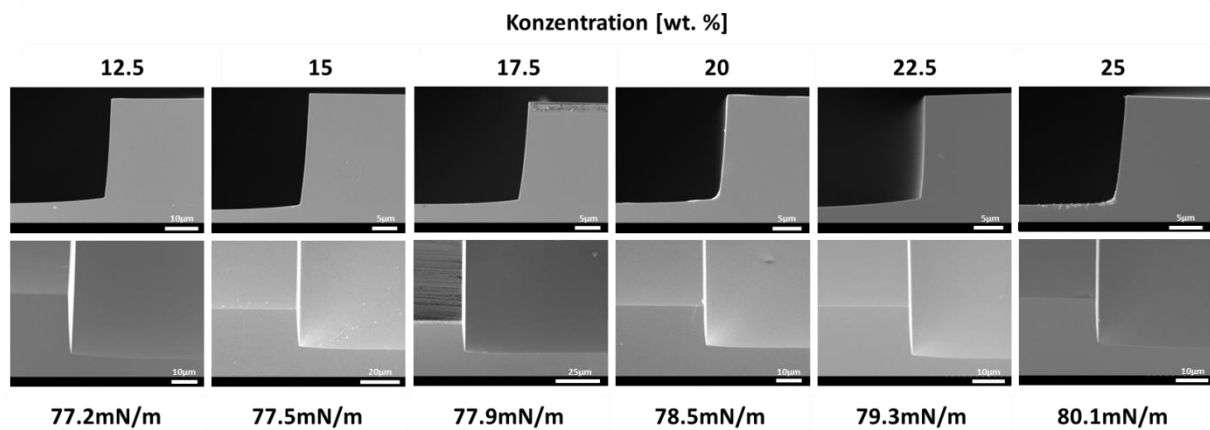


Abbildung 5.21: Flankenwinkel und Oberflächenmorphologie von Gräben in $\langle 010 \rangle$ -Richtung für unterschiedliche Lösungskonzentrationen von auf 10°C gekühltem TMAH auf (100)-Si (GM1). Die Werte unterhalb der Bildreihe indizieren die entsprechende Oberflächenspannung der Lösung bei der jeweiligen Konzentration und einer Temperatur von 10°C . Die Bilder zeigen, dass der Flankenwinkel in dem untersuchten Bereich in $\langle 110 \rangle$ -Richtung unabhängig von der Konzentration und Oberflächenspannung der gekühlten Lösung ist.

Die leichte graduelle Abweichung des Flankenwinkels lässt sich dabei auf die leichte Kissenbildung in der Grabenmitte zurückführen ([Abbildung 3.17](#)). Mit steigender Ätztiefe sollte sich der Winkel der 90° nähern, so dass ausschließlich {100}-Ebenen das Grabenprofil bestimmen.

Ätzungen unter gekühlten Bedingungen sollten theoretisch rein reaktionskontrolliert ablaufen. Die verminderte Rauigkeit der geätzten Oberflächen zeigt, dass Diffusionseffekte das Ätzergebnis prinzipiell unter diesen Bedingungen nicht beeinflussen. Die langsamste Reaktion bestimmt somit die Gesamtreaktion und damit die entsprechende Selektivität zu den einzelnen kristallographischen Ebenen.

Während die von der Konzentration unabhängige, erhebliche Reduzierung der {001}-Oberflächenrauigkeit ein wesentlicher Vorteil der gekühlten Ätzmethode darstellt, sind die nur sehr geringen Ätzraten von einigen 10nm/h für die Realisierung tiefer Ätzstrukturen nachteilig.

[Abbildung 5.22](#) zeigt die (100)-Si-Ätzrate für TMAH bei 10°C für unterschiedliche TMAH-Konzentrationen. Für die Strukturierung dünner Si-Schichten, z.B. im Bereich der Oberflächenmikromechanik, kann die reduzierte Ätzrate und erhöhte Selektivität gegenüber anderen Materialien auch vorteilhaft sein. Die Aussage, dass mit sinkender TMAH-Konzentration die (100)-Ätzrate steigt, ist auch für gekühlte Lösungen gültig.

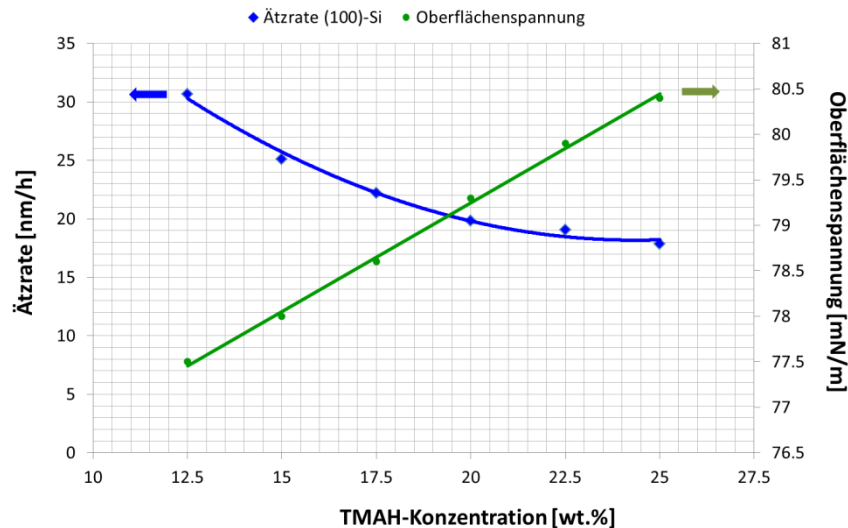


Abbildung 5.22: Ätzrate und Oberflächenspannung für verschiedene TMAH-Konzentrationen bei 10°C, 200 U/min

Mit [Abbildung 5.21](#) lässt sich hinsichtlich der Oberflächenspannung sagen, dass für gekühlte TMAH-Lösungen ab >77mN/m das Profil eines in <010>-orientierten Grabens einzig und allein durch {100}-nahe Ebenen bestimmt werden.

Im Vergleich zu anorganischen Hydroxiden, bei denen bei 77mN/m vereinzelt auch eine Kombination von {100}- und {110}-Ebenen auftreten kann, scheint für TMAH das Oberflächenspannungslimit für die Realisierung rein vertikaler Strukturen kleiner zu sein.

Um den entsprechenden Grenzwert der Oberflächenspannung für TMAH zu bestimmen, werden Ätzungen bei 70°C, mit unterschiedlichen TMAH-Konzentrationen im Bereich zwischen 15 und 25 wt.%, durchgeführt.

Wie erwartet wird in Richtung <110> das Grabenprofil nach [Abbildung 5.23a](#) ausschließlich durch Ebenen des Typs {111} bestimmt.

Im Gegensatz dazu kann mit Hilfe der entsprechenden Querschnitte für die Herstellung eines vertikalen Grabenprofils in <010>-Richtung (s. [Abbildung 5.23b](#)) eine Oberflächenspannung von >68,6mN/m als ausreichend angesehen werden.

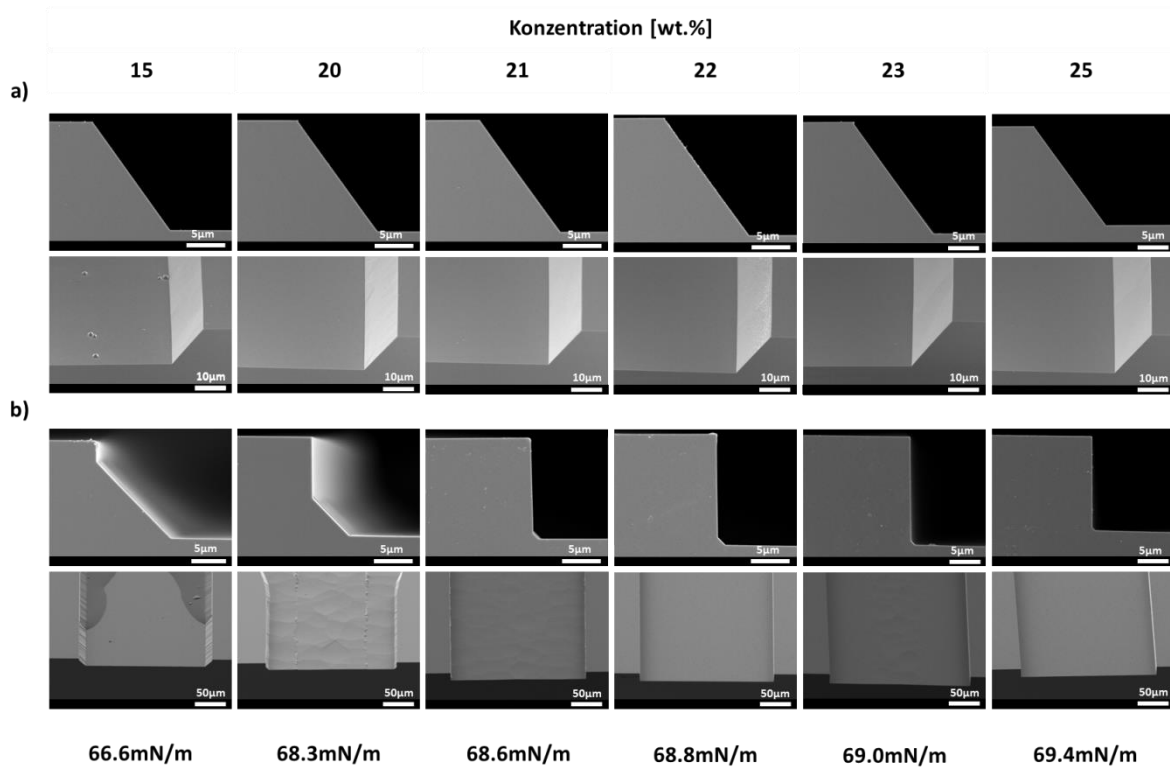


Abbildung 5.23: Flankenwinkel und Oberflächenmorphologie von Ätzungen mit unterschiedlichen TMAH Konzentrationen bei 70°C und 200U/min auf a) GM0 in $\langle 110 \rangle$ -Richtung und b) GM1 in $\langle 010 \rangle$ -Richtung. Die Werte unterhalb der Bildreihe indizieren die entsprechende Oberflächenspannung der Lösung bei der jeweiligen Konzentration

Zur Verifikation des Limits der Oberflächenspannung von TMAH für die Erzeugung eines rein senkrechten Grabenprofils werden erneut Ätzungen durchgeführt, bei denen mit Hilfe der Temperatur eine konstante Oberflächenspannung eingestellt wird.

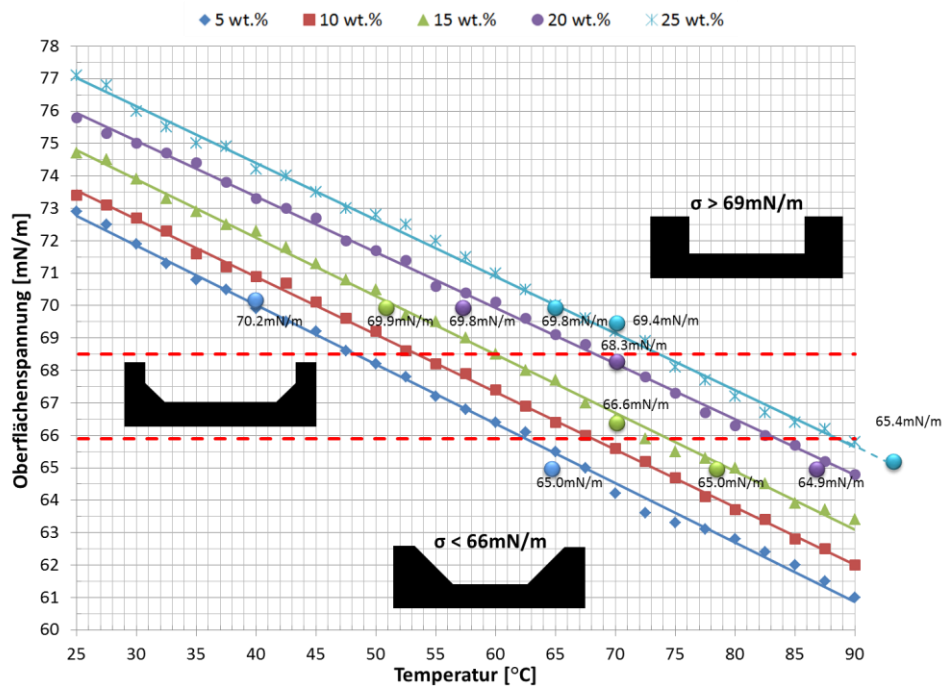


Abbildung 5.24: Oberflächenspannungen und deren Grenzwerte zur Realisierung vertikaler Trenchstrukturen in Abhängigkeit von der Temperatur für unterschiedliche Lösungskonzentrationen von TMAH ($t_{\text{life}} = 1200 \text{ ms}$)

Abbildung 5.24 zeigt neben der Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Temperatur auch die Lage der Punkte des hier gewählten Prozessfensters.

Bei einer Oberflächenspannung von 70mN/m sollten allein {100}-Ebenen das Flankenprofil bestimmen, während an der unteren Grenze um 65mN/m das Grabenprofil zumindest aus einer Kombination von {100} und {110}-Ebenen definiert sein sollte.

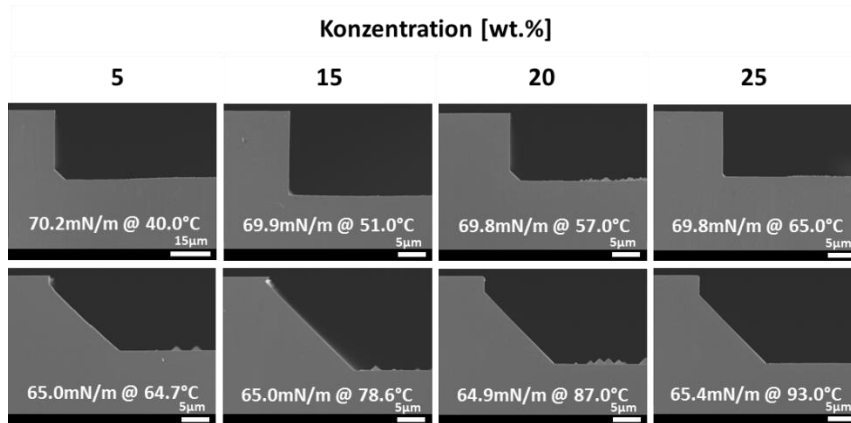


Abbildung 5.25: Nachweis der Realisierung vertikaler Trenchstrukturen auf (100)-Si (GM1) in Abhängigkeit von der Oberflächenspannung für TMAH mit unterschiedlichen Lösungskonzentrationen

Abbildung 5.25 beweist, dass auch mit Hilfe von rein wässrigen TMAH-Lösungen ein senkrechtes Strukturprofil in <010>-Richtung generiert werden kann, und dass mit Hilfe der Temperatur eine Steuerung des Prozesses möglich ist.

Im Vergleich zu anorganischen Hydroxiden liegt der Grenzwert der Oberflächenspannung, bei der nur Ebenen des Typs {100} die Grabenstruktur definieren, für TMAH ca. 7mN/m tiefer. Eine mögliche Ursache für dieses Phänomen kann erneut in die unterschiedliche Kationengröße des Hydroxids sein.

Um einen möglichen Einfluss des Kations der TMAH-Ätzlösung zu klären, werden weitere organische Hydroxide auf ihre Oberflächenspannung und Fähigkeit der senkrechten Strukturzeugung hin untersucht. Tabelle 5.1 zeigt eine Liste weiterer Lösungen, die für die Qualifikation organischer Lösungen hinzugezogen werden. Detailliertere Information über die verwendeten Hydroxide findet man im Anhang C.2.

Tabelle 5.1: Organische Hydroxide auf Ammoniumbasis

Typ	Kurzbezeichnung
Cholinehydroxid	Choline
Tetraethylammoniumhydroxid	TEAH
Tetrapropylammoniumhydroxid	TPAH
Tetrabutylammoniumhydroxid	TBAH

5.2.5.2 Cholinehydroxid

Die in dieser Arbeit verwendete Cholinehydroxidgrundlösung liegt mit einer Konzentration von 46 wt.% in Wasser vor. Aus der Summenformel $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_2\text{OH}(\text{OH})^-$ des Hydroxids lässt sich ein Molekulargewicht von 121.18 g/mol berechnen. Die Dichte der Lösung liegt bei etwa 1.07g/ml.

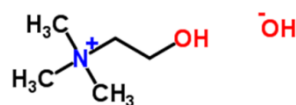


Abbildung 5.26: Strukturformel von Cholinehydroxid

Aufgrund seiner alkalischen Natur kann Choline für das anisotrope Ätzen von Silizium genutzt werden. Laut Angaben in der Literatur [236] weist Choline im Vergleich zu TMAH eine noch höhere Selektivität gegenüber Oxiden auf.

Das Kation der wässrigen Cholinlösung besitzt neben der Tetramethylammonium-Gruppe noch einen zusätzlichen 2-Hydroxyethyl-Rest und ist somit größer als das Kation einer TMAH-Lösung (Abbildung 5.26). Hinsichtlich des Grenzwertes der Oberflächenspannung für die Realisierung senkrechter Grabenstrukturen zeigen sich jedoch keine erheblichen Unterschiede im Vergleich zu TMAH. Ab 68.4mN/m wird das Grabenprofil fast ausschließlich durch Ebenen des Typs {100} bestimmt (Abbildung 5.27).

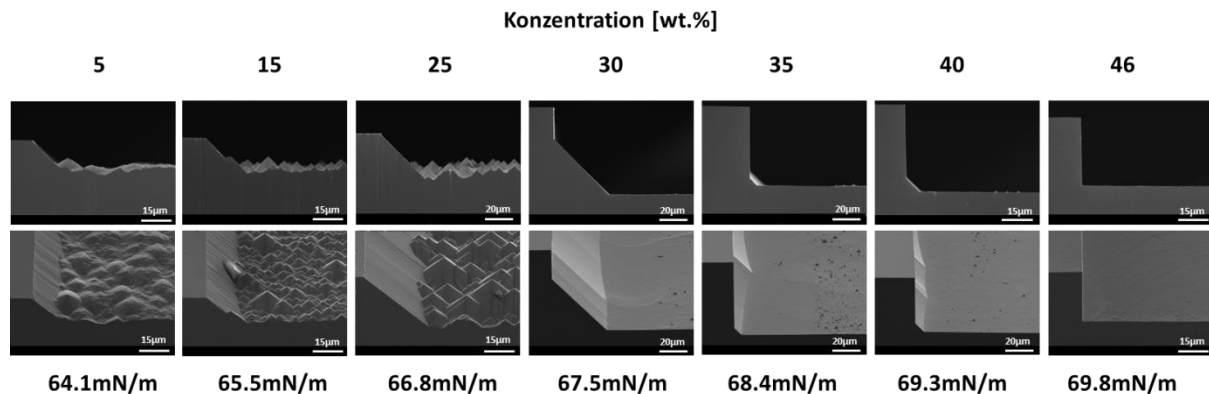


Abbildung 5.27: Flankenwinkel von Gräben in $\langle 010 \rangle$ -Richtung für unterschiedliche Lösungskonzentrationen von Choline bei 70°C auf (100)-Si (GM1). Die Werte unterhalb der Bildreihe indizieren die entsprechende Oberflächenspannung der Lösung bei der jeweiligen Konzentration für eine Temperatur von 70°C. Die Bilder zeigen, dass für Oberflächenspannungen $\geq 68\text{mN/m}$ und Konzentrationen $\geq 35\text{ wt.}\%$ das Grabenprofil vorwiegend durch vertikale {100}-Ebenen begrenzt wird.

Auch wenn Choline bis zu einer Konzentration von 46 wt.% in Wasser erhältlich ist, kann durch die höhere Lösungskonzentration keine wesentliche Steigerung der Oberflächenspannung erreicht werden. Bei Raumtemperatur liegt die Oberflächenspannung der Cholinlösung in ihrer maximalen Konzentration nur ca. 0.6mN/m höher als die einer TMAH-Lösung mit 25 wt.%.

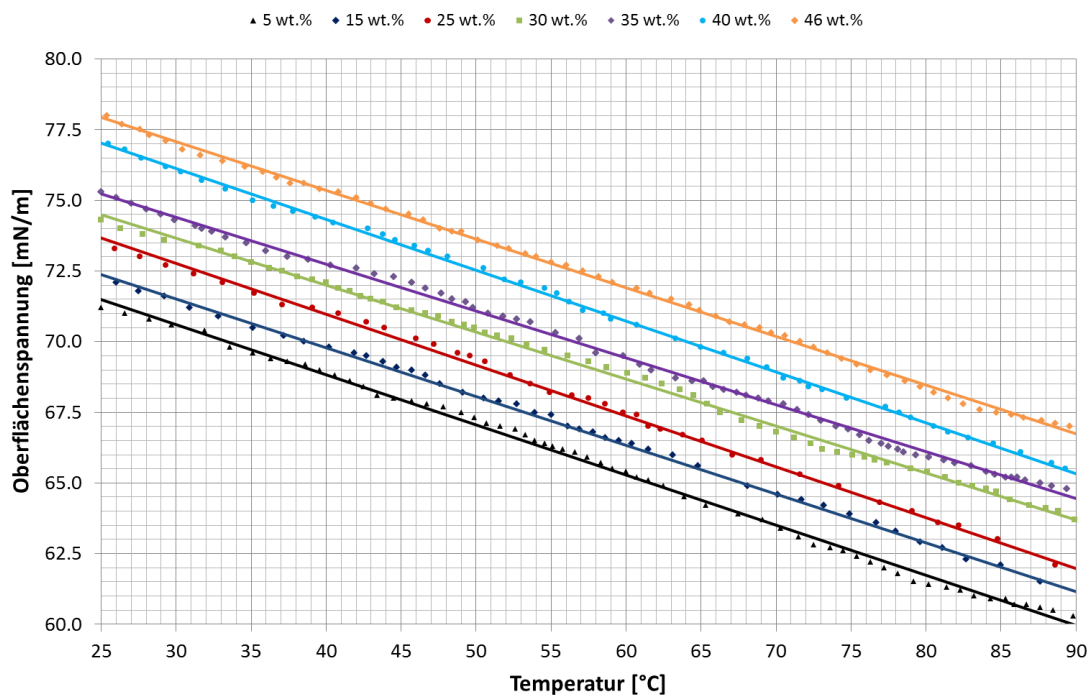


Abbildung 5.28: Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der Temperatur für unterschiedliche Lösungskonzentrationen von Choline ($t_{life} = 1200\text{ms}$)

Korreliert man die Ergebnisse aus [Abbildung 5.27](#) mit den in [Abbildung 5.28](#) aufgenommenen Oberflächenspannungen der Hydroxidlösung, so zeigt sich, dass auch mit Hilfe von Choline das senkrechte Ätzen nur bis zu einer Temperatur von 80°C möglich ist. In diesem Fall ist jedoch ebenfalls die höchste Lösungskonzentration (46 wt.%) zu wählen. Ein Rückschluss auf den Einfluss des Kations auf die Ätzeigenschaften von Silizium wird hierdurch erschwert.

Hinsichtlich der Oberflächenmorphologie lässt sich sagen, dass die Ergebnisse für Choline im Vergleich zu TMAH recht ähnlich sind, sofern die Oberflächenspannung als Maßstab herangezogen wird. Bei 70°C zeigt sich für TMAH eine erhöhte {001}-Oberflächenrauigkeit bereits bei 20 wt.% (s. [Abbildung 4.30](#)) mit einer Oberflächenspannung von 68.3mN/m. Dieser Wert der Oberflächenspannung ist bei Choline zwischen 35 wt.% und 40 wt.% zu finden ([Abbildung 5.28](#)), allerdings weisen bei Verwendung von Choline für Werte >68.4mN/m die {001}-Oberflächen nur noch wenige Ätzdefekte in einer geringen Dichte auf. Eine leichte Facettierung am Ursprung der {100}-Grabenflanke ist jedoch auch bei diesen Werten noch zu erkennen. Eine vollständige Unterdrückung der {110}-Ebenen erfolgt erst bei einer Oberflächenspannung von ≥69.8mN/m. Auch bei diesem Wert ist die Oberflächengüte nicht makellos. Somit ist Choline ungeeignet, einen stabilen Arbeitspunkt für die Generierung defektfreier, senkrechter Randstrukturen zu liefern.

5.2.5.3 Tetraethylammoniumhydroxid

Tetraethylammoniumhydroxid oder kurz TEAH besitzt die Summenformel $(C_2H_5)_4N^+(OH)^-$ und damit ein Molekulargewicht von 147.26g/mol. Die Dichte einer wässrigen Lösung, mit einer Konzentration von 40 wt.%, beträgt 1.03g/ml. [Abbildung 5.29](#) zeigt die Strukturformel von TEAH.

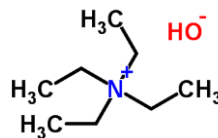


Abbildung 5.29: Strukturformel von TEAH

Die vier zusätzlichen Methylengruppen am Kation der TEAH-Verbindung haben dabei einen gravierenden Einfluss auf die Eigenschaften der Oberflächenspannung der Lösung.

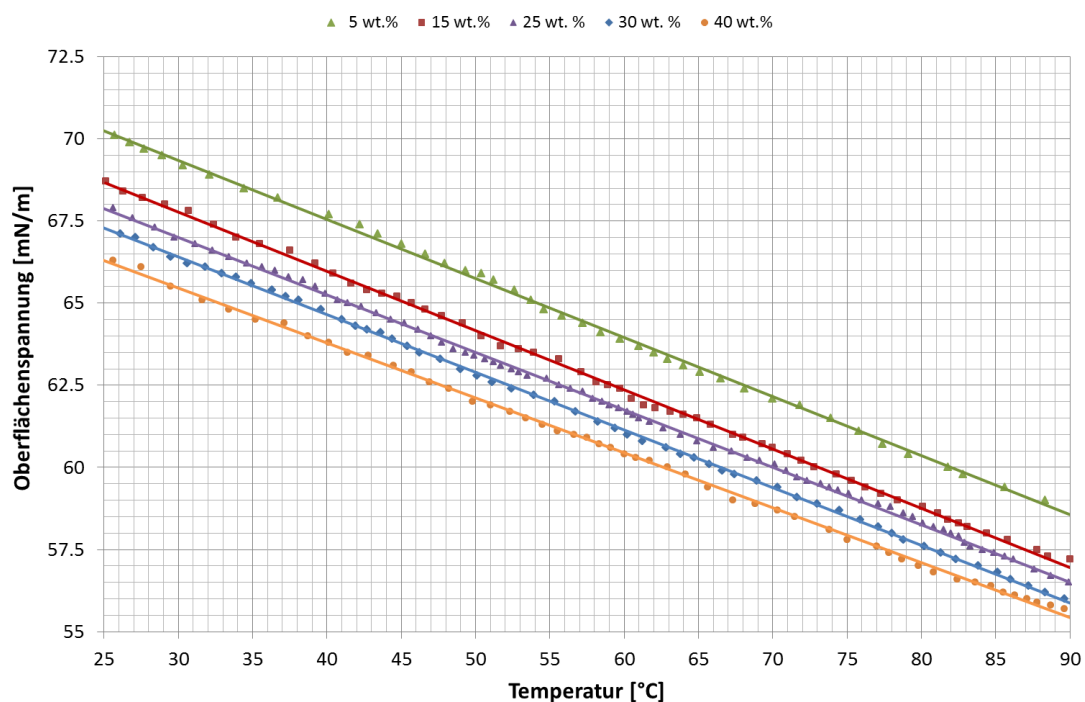


Abbildung 5.30: Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der Temperatur für unterschiedliche Lösungskonzentrationen von TEAH ($t_{life} = 1200ms$)

Während bei anorganischen Hydroxiden und auch bei TMAH und Choline die Oberflächenspannung mit steigender Konzentration des Hydroxids steigt, fällt diese für TEAH (Abbildung 5.30).

Der nur sehr geringe Unterschied der Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der Konzentration kann eine Bestimmung eines Grenzwertes für die Generierung senkrechter Strukturen erschweren. Erste in dieser Arbeit durchgeführte Ätzungen zeigen (Abbildung 5.31), dass mit TEAH eine Steuerung der Siliziumätzung über die Oberflächenspannung ein inverses Verhalten im Vergleich zu den bisher getesteten Ätzlösungen zeigt. Es existiert nun nicht mehr die Regel, je größer die Oberflächenspannung, desto höher die Ätzrate R_{110} in $\langle 010 \rangle$ -Richtung. Für Oberflächenspannungen $< 60 \text{ mN/m}$ wird mit TEAH das Grabenprofil nahezu ausschließlich durch $\{100\}$ -Ebenen bestimmt. In Bezug auf die Konzentration der Lösung behält die Regel jedoch weiterhin ihre Gültigkeit, d.h. je höher die Konzentration, desto dominanter die Entwicklung der $\{100\}$ -Ebenen in $\langle 010 \rangle$ -Richtung.

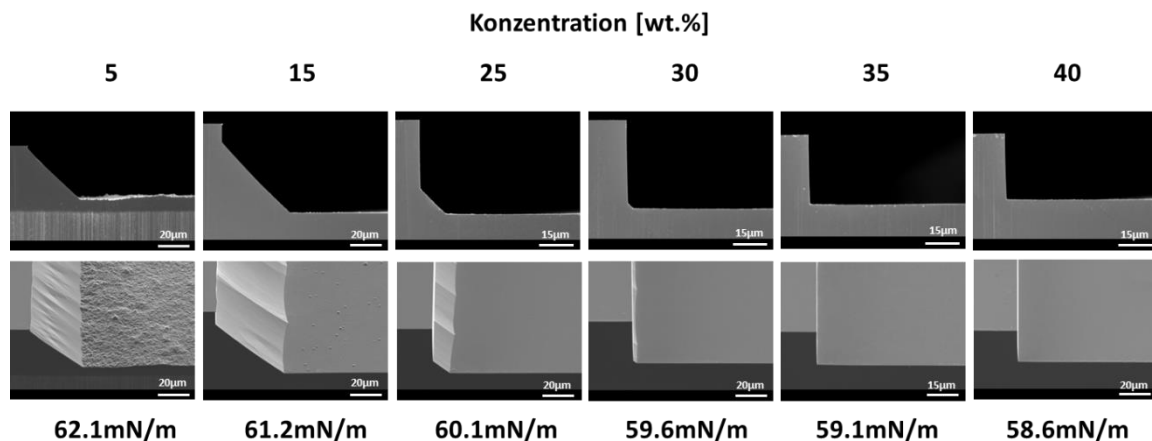


Abbildung 5.31: Flankenwinkel und Oberflächenmorphologie von Gräben in $\langle 010 \rangle$ -Richtung für unterschiedliche Lösungskonzentrationen von TEAH bei 70°C auf $\{100\}$ -Si (GM1). Die Werte unterhalb der Bildreihe indizieren die entsprechende Oberflächenspannung der Lösung bei der jeweiligen Konzentration und einer Temperatur von 70°C . Die Bilder zeigen, dass für Oberflächenspannungen $\leq 60 \text{ mN/m}$ und Konzentrationen $> 25 \text{ wt.}\%$ das Grabenprofil vorwiegend durch vertikale $\{100\}$ -Ebenen begrenzt wird.

Es stellt sich nun die Frage nach der Ursache dieses Phänomens. Vergleicht man eine $25 \text{ wt.}\%$ ige Lösung von TMAH mit TEAH so zeigt sich, dass bei Raumtemperatur die Oberflächenspannung von TEAH ca. 9 mN/m geringer ist als von TMAH. Der Wert der Oberflächenspannung fällt damit unter dem von Wasser, so dass mit sinkender TEAH-Konzentration sich dieser dem des Wassers (72.7 mN/m) nähert. Somit ist TEAH selbst eine oberflächenaktive Substanz, die jedoch im Vergleich zu Verbindungen wie Alkohole oder Tenside andere kristallographische Adsorptionseigenschaften besitzt. Diese Eigenschaften bestimmen letztendlich über die Ausbildung der Kristallebenen in $\langle 010 \rangle$ -Richtung.

Mit dem hier ermittelten Grenzwert sollte die Generierung senkrechter Strukturen in $\langle 010 \rangle$ -Richtung bei 90°C mit Hilfe einer $5 \text{ wt.}\%$ igen TEAH Lösung möglich sein. Unabhängig von der Facettierung der Grabenflanke in $\langle 010 \rangle$ -Richtung, die durch die entsprechende Selektivität der Ätzlösung bestimmt wird, ist die Oberflächengüte der $\{001\}$ -Ebenen bereits für Konzentrationen $> 15 \text{ wt.}\%$ sehr gut. Ab einer Konzentration von $25 \text{ wt.}\%$ sind die $\{001\}$ -Oberflächen vollständig frei von Ätzdefekten. Ab einer Konzentration von $35 \text{ wt.}\%$ bzw. Oberflächenspannungen von $\leq 59 \text{ mN/m}$ sind auch die Facettierungen $\{110\}$ -orientierter Ebenen am Fuß der $\{100\}$ -Flanken verschwunden.

5.2.5.4 Tetrapropylammoniumhydroxid

Tetrapropylammoniumhydroxid oder kurz TPAH besitzt ähnliche Eigenschaften wie TEAH. Mit seiner Summenformel $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+(\text{OH})^-$ besitzt die Verbindung ein Molekulargewicht von 203.36 g/mol .

Abbildung 5.32 zeigt die Strukturformel der Verbindung, die kommerziell in einer wässrigen Lösung mit $40 \text{ wt.}\%$ und einer Dichte von 1.00 g/ml erhältlich ist.

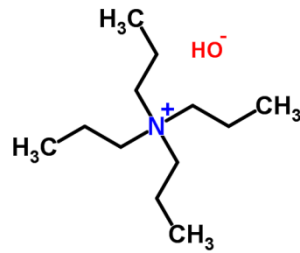


Abbildung 5.32: Strukturformel von TPAH

Im Vergleich zu TEAH besitzt das Kation des Hydroxids vier weitere Methylengruppen. Hierdurch werden die oberflächenaktiven Eigenschaften des Hydroxids noch verstärkt.

Bei Raumtemperatur liegt die Oberflächenspannung einer TPAH-Lösung mit einer Konzentration von 25 wt.% bei 58mN/m und damit 19mN/m tiefer als eine gleichkonzentrierte TMAH-Lösung. Somit steigt auch hier die Oberflächenspannung mit sinkender Hydroxidkonzentration. Der geringe Abstand im annähernd linearen Temperaturverhalten der Oberflächenspannung für Konzentrationen >25 wt.% zeigt (Abbildung 5.33), dass das Prozessfenster für die Steuerung der Ätzeigenschaften durch Temperatur oder Konzentration stark limitiert ist.

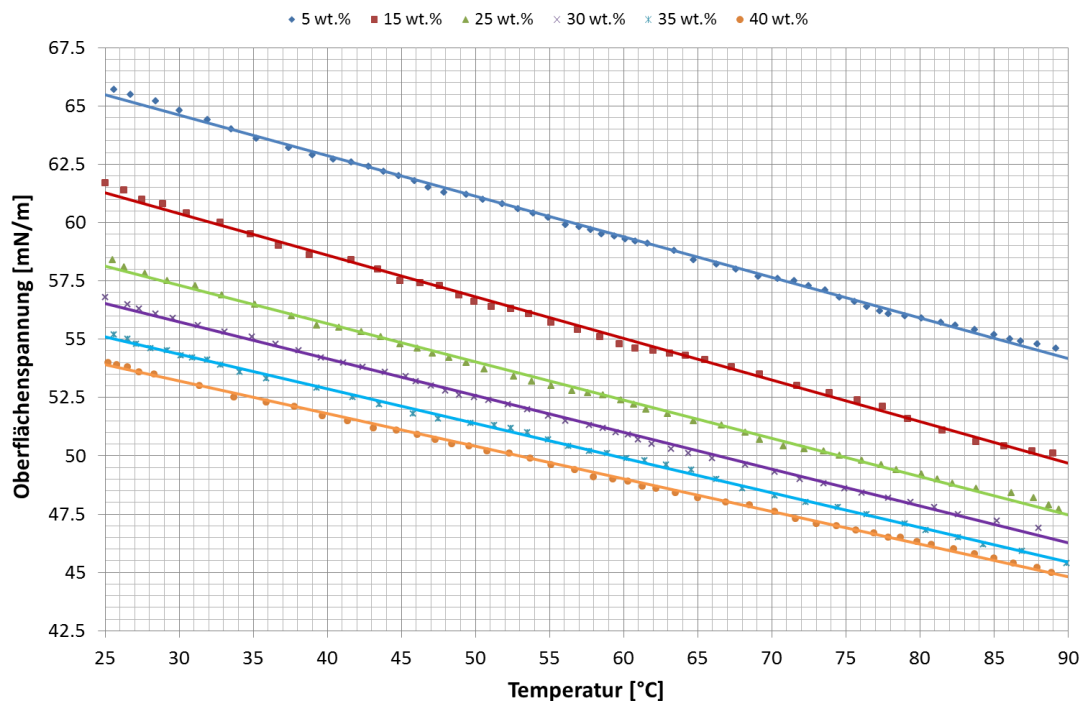


Abbildung 5.33: Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der Temperatur für unterschiedliche Lösungskonzentrationen von TPAH ($t_{life} = 1200ms$)

Erste Ätzungen bei 70°C (Abbildung 5.34) zeigen, dass für die alleinige Generierung von (100)-orientierten Ebenen, die Oberflächenspannung der TPAH-Lösung einen Grenzwert von 50mN/m nicht überschreiten darf.

Für die Realisierung eines senkrechten Grabenprofils kann, bei den typischen Ätztemperaturen von bis zu 90°C, eine Lösungskonzentration von minimal 15 wt.% genutzt werden. Moderate Ätztemperaturen von 70°C gewährleisten ein senkrechtes Grabenprofil für Konzentrationen ≥ 35 wt.%. Geringere Lösungskonzentrationen sind dagegen nicht geeignet, den entsprechenden Grenzwert der Oberflächenspannung zu erreichen (Abbildung 5.33).

Hinsichtlich der Oberflächenmorphologie lässt sich sagen, dass bereits Konzentrationen von nur 5 wt.% bei 70°C nur noch sehr geringe Dichten an Ätzdefekten zeigen, die mit steigender Konzentration stetig abnehmen. Bis zu einer Konzentration von 30 wt.% erkennt man eine gewisse Kissenbildung in der Grabenmitte (vgl. Abbildung 3.17). Eine Facettierung der Grabenflanke ist ebenfalls bis 25 wt.% erkennbar.

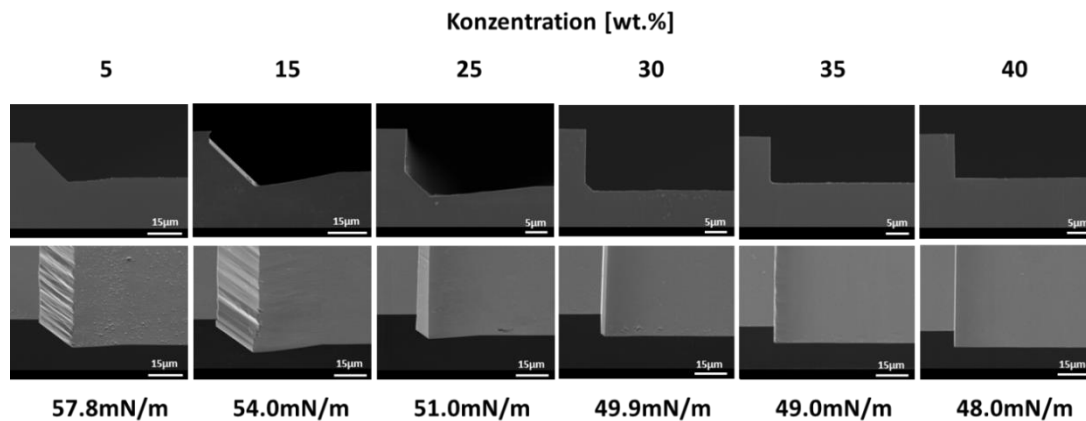


Abbildung 5.34: Flankenwinkel und Oberflächenmorphologie von Gräben in $\langle 010 \rangle$ -Richtung für unterschiedliche Lösungskonzentrationen von TPAH bei 70°C auf (100)-Si (GM1). Die Werte unterhalb der Bildreihe indizieren die entsprechende Oberflächenspannung der Lösung bei der jeweiligen Konzentration für eine Temperatur von 70°C. Die Bilder zeigen, dass für Oberflächenspannungen $\leq 50 \text{ mN/m}$ und Konzentrationen $> 25 \text{ wt.}\%$ das Grabenprofil vorwiegend durch vertikale $\{100\}$ -Ebenen begrenzt wird.

5.2.5.5 Tetrabutylammoniumhydroxid

Tetrabutylammoniumhydroxid oder kurz TBAH besitzt die Summenformel $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+(\text{OH})^-$, mit der sich ein Molekulargewicht von 259.48 g/mol ergibt. Die Dichte einer wässrigen TBAH-Lösung mit 40 wt.% liegt bei etwa 0.995g/ml. [Abbildung 5.35](#) zeigt die entsprechende Strukturformel der Verbindung.

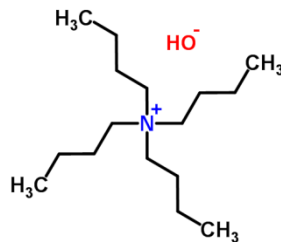


Abbildung 5.35: Strukturformel von TBAH

Im Vergleich zu TMAH besitzt das Kation des Hydroxids 12 weitere Methylengruppen. Die Oberflächenspannung einer TBAH-Lösung mit 25 wt.% liegt bei Raumtemperatur bei ca. 49mN/m und ist damit 27mN/m tiefer als eine gleichkonzentrierte TMAH-Lösung. Dies zeigt, dass die oberflächenaktiven Eigenschaften des Hydroxids durch Zunahme der Zahl der Methylengruppen wesentlich gesteigert werden. Mit sinkender TBAH-Konzentration steigt die Oberflächenspannung. Eine 5 wt.% Variation der Hydroxidkonzentration im oberen Konzentrationsbereich zeigt auch hier, dass das Prozessfenster für die Steuerung der Ätzeigenschaften über die Oberflächenspannung stark limitiert ist ([Abbildung 5.36](#)).

Erste Ätzungen bei 70°C ([Abbildung 5.37](#)) zeigen, dass in $\langle 010 \rangle$ -Richtung selbst mit einer TBAH-Konzentration von 40 wt.% bis zu einer Ätztiefe von 10µm eine alleinige Generierung von $\{100\}$ -Ebenen nicht möglich ist. Diese Tatsache wird durch kleine $\{110\}$ -Facetten am Fuß der Grabenflanke indiziert. Die sehr geringe Ätztiefe verstärkt diesen Eindruck. Mit steigender Tiefe des Grabens sollte auch die Eindeutigkeit des Grabenprofils wachsen.

Als Grenze der Oberflächenspannung für TBAH, bei der vornehmlich $\{100\}$ -Ebenen entstehen, kann dennoch ein Wert von $< 42 \text{ mN/m}$ angegeben werden.

Bei den bisher getesteten TBAH-Lösungen ist für Konzentrationen von $< 15 \text{ wt.}\%$ und Ätztemperaturen von $\leq 70^\circ\text{C}$ das Grabenprofil vornehmend durch $\{110\}$ -orientierte Ebenen definiert. Die Nutzung von TBAH zeigt, dass selbst eine Konzentration von 5 wt.% bei 70°C für die vollständige Generierung von $\{110\}$ -Ebenen unzureichend ist.

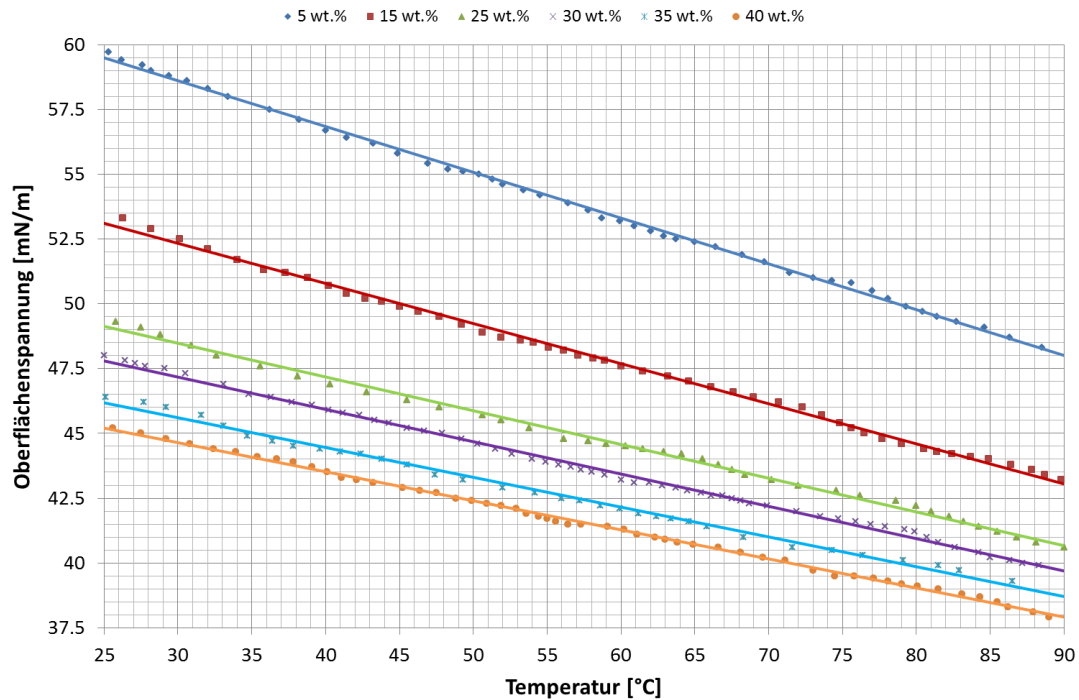


Abbildung 5.36: Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der Temperatur für unterschiedliche Lösungskonzentrationen von TBAH ($t_{life} = 1200\text{ms}$)

Für die Realisierung defektfreier senkrechter Strukturen in $\langle 010 \rangle$ -Richtung sollte bei moderaten Ätztemperaturen von $\geq 70^\circ\text{C}$ eine TBAH-Konzentration von $\geq 35\text{ wt.}\%$ bzw. eine Oberflächenspannung $\leq 42\text{mN/m}$ gewählt werden.

Die nur sehr geringen Ätzraten bei 70°C zeigen jedoch ihre Vorteile in der sehr guten Oberflächenmorphologie der geätzten Strukturen. Selbst bei Konzentrationen von $5\text{ wt.}\%$ TBAH sind sowohl eine Riefenbildung entlang den $\{110\}$ -Ebenen als auch Ätzdefekte in Form von Pyramiden auf den (100) -orientierten Oberflächen nur sehr schwach oder gar nicht zu erkennen.

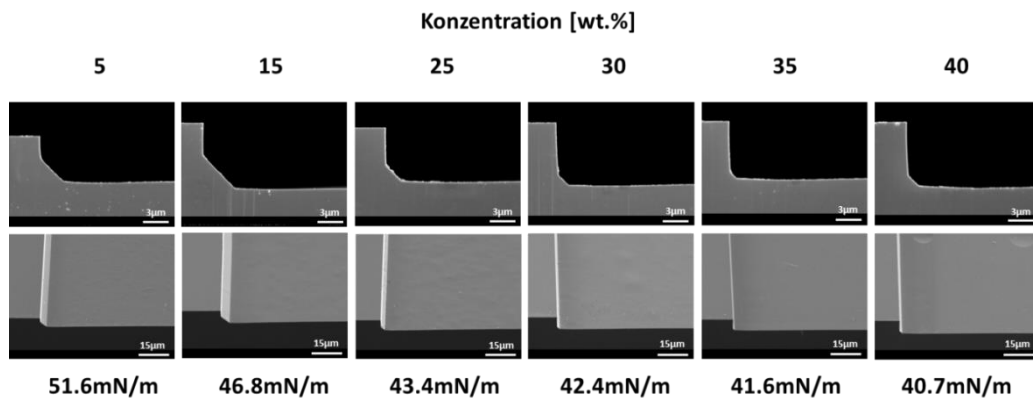


Abbildung 5.37: Flankenwinkel und Oberflächenmorphologie von Gräben in $\langle 010 \rangle$ -Richtung für unterschiedliche Lösungskonzentrationen von TBAH bei 70°C auf (100) -Si (GM1). Die Werte unterhalb der Bildreihe indizieren die entsprechende Oberflächenspannung der Lösung bei der jeweiligen Konzentration und einer Temperatur von 70°C . Die Bilder zeigen, dass für Oberflächenspannungen $\leq 43\text{mN/m}$ und Konzentrationen $\geq 30\text{ wt.}\%$ das Grabenprofil vorwiegend durch vertikale $\{100\}$ -Ebenen begrenzt wird.

5.2.6 Kationeneinfluss

Die bisherigen Ergebnisse für die Herstellung senkrechter Trenchstrukturen mit Hilfe alkalischer Ätzlösungen zeigen einen gewissen Trend, der nicht einzig und allein mit Hilfe der Konzentration der Hydroxidlösung erklärbar ist. Wie bereits erwähnt konnte sowohl für anorganische (z.B. KOH, NaOH) als auch für organische Hydroxide (TMAH) der Nachweis erbracht werden, dass die orientierungsabhängigen Ätzraten stark von der Oberflächenspannung der wässrigen Lösung abhängen. Der jeweilige Grenzwert σ_v der Oberflächenspannung, bei dem in $\langle 010 \rangle$ -Richtung das Grabenprofil durch defektfreie, vertikale $\{100\}$ -Ebenen definiert wird, ist abhängig von der Natur des entsprechenden Hydroxids. [Tabelle 5.2](#) zeigt eine entsprechende Zusammenfassung des Grenzwertbereiches der Oberflächenspannung für die bisher untersuchten Hydroxide.

Tabelle 5.2: Grenzwerte der Oberflächenspannung σ_v unterschiedlicher Hydroxide für die Erzeugung senkrechter, defektfreier Trenchstrukturen in $\langle 010 \rangle$ -Richtung auf $\{100\}$ -Si

Hydroxid	Grenzwert σ_v [mN/m]
KOH	≥ 80
NaOH	≥ 80
CsOH	≥ 75
TMAH	≥ 69
Choline	> 69
TEAH	≤ 59
TPAH	≤ 49
TBAH	≤ 42

Insgesamt ist auffällig, dass sich sowohl für anorganische als auch organische Hydroxide der Grenzwert mit steigender Kationengröße zu niedrigeren Werten verschiebt. Des Weiteren ist bei den auf Ammonium basierten Lösungen ersichtlich, dass mit steigender Zahl der Methylgruppen im Kation auch die oberflächenaktiven Eigenschaften der Lösung steigen.

Allerdings sind diese Eigenschaften nicht vergleichbar mit denen der Tenside, da die Ätzrate von $\{110\}$ -Si ebenfalls ansteigt, so dass selbst mit diesen ein senkrechtes Trenchprofil generierbar ist.

Um einen möglichen Einfluss des Kations während der nasschemischen Ätzung von Silizium zu verifizieren, werden charakteristische Größen der Kationen unterschiedlicher Hydroxide miteinander verglichen.

Die Ursache für die in der Literatur oftmals sehr unterschiedlichen Werte der Ionenradien liegt vor allem in der Methode ihrer Bestimmung und/oder theoretischen Annahmen der Koordinationszahlen der hydratisierten Ionen [237]. Dennoch ist immer eine grundlegende Tendenz ersichtlich, die in [Tabelle 5.3](#) mit den aus [235], [238] und [239] extrahierten Daten verdeutlicht wird.

Tabelle 5.3: Ionischer Radius, effektiver Radius und Diffusionskoeffizient hydratisierter Kationen in Wasser bei 25°C

Kation	ionischer Radius		effektiver Radius		Hydrations-Zahl n		Diffusionskoeffizient* [$10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$]
	[nm]	Ref.	[nm]	Ref.		Ref.	
Li^+	0.094	[235]	0.382	[235]	7.0	[238]	0.64
Na^+	0.117	[235]	0.358	[235]	5.0	[238]	0.69
K^+	0.149	[235]	0.331	[235]	2.3	[238]	0.74
Rb^+	0.163	[235]	0.329	[235]	2.0	[238]	0.76
Cs^+	0.186	[235]	0.329	[235]	2.0	[238]	0.76
NH_4^+	0.148	[235], [238]	0.331	[235]	-		0.74
TMA^+	0.285	[235]	0.347	[235]	-		0.71
TEA^+	0.348	[235]	0.400	[235], [238]	-		0.61
TPA^+	0.398	[235]	0.452	[235], [238]	-		0.54
TBA^+	0.437	[235]	0.494	[235], [239]	-		0.50

*berechnet mit [Gleichung 5.5](#) mit den vorliegenden Daten

Für Alkali-Metall-Ionen gilt, je kleiner der ionische Radius des Kations, desto stärker seine Hydratation. Die Ursache hierfür liegt vor allem in der höheren Ladungsdichte kleiner Kationen [240], wobei eine direkte Abhängigkeit der Hydrationsstärke H zum Verhältnis Ladungsdichte (Z^2) zu Ionenradius (r_i) existiert [237]. Es gilt:

$$H \sim \frac{Z^2}{r_i} \quad (5.2)$$

Mit steigendem Ionenradius bleibt lt. *Sangwal* [238] ab ca. 0.15nm die Hydrationszahl annähernd konstant und somit auch der effektive Radius der Kationen. Dieser unterschreitet für die hier ausgewählten Kationen einen Wert von 0.33nm nicht.

Hiermit ergibt sich für den effektiven Kationenradius (hydratisierter Alkali-Ionen) die Beziehung:

$$\text{Li}^+(\text{aq}) > \text{Na}^+(\text{aq}) > \text{K}^+(\text{aq}) \geq \text{Rb}^+(\text{aq}) \geq \text{Cs}^+(\text{aq}). \quad (5.3)$$

Kationen von Hydroxiden auf Ammoniumbasis zeigen hinsichtlich ihrer Hydratation ein inverses Verhalten. Mit steigendem Ionenradius steigt auch die Hydratation und damit auch der effektive Radius des Kations.

Somit gilt für den effektiven Radius von Kationen auf Ammonium basierter Hydroxide:

$$\text{NH}_4^+(\text{aq}) < \text{TMA}^+(\text{aq}) < \text{TEA}^+(\text{aq}) < \text{TPA}^+(\text{aq}) < \text{TBA}^+(\text{aq}). \quad (5.4)$$

Insgesamt ist anzunehmen, dass je größer der effektive Radius des Kations, desto weiter ist der positiv-geladene, kationische Kern eines eventuell adsorbierten Ions von der Siliziumoberfläche entfernt, so dass eine entsprechende elektrostatische Interaktion mit dem i.d.R. positiven geladenen Si-Atom schwächer sein sollte. Hierdurch wird letztendlich eine Adsorption großer, hydratisierter Kationen begünstigt und damit auch die blockierende Wirkung gegenüber reaktiven Spezies wie z.B. $(\text{OH})^-$.

Die theoretische Betrachtung der auftretenden Mechanismen ist jedoch weit komplexer, da die Adsorptionsneigung der Kationen von weiteren Faktoren, wie z.B. dem Oberflächenzustand, abhängig ist.

Bereits *Cheng et al.* [73] nahmen einen elektrostatischen Einfluss der unterschiedlich terminierten Oberflächen auf das Kation der Ätzlösung an (111)-orientierten Stufen wahr. Dabei ist zwischen Mono- und Dihydrid-terminierten Stufen zu unterscheiden, die gewöhnlich H-terminiert sind. Die H-Substitution durch reaktive OH-Spezies ist dabei stärker an SD-terminierten Stufen ausgeprägt als an SM-terminierten Oberflächen. Hieraus folgt wiederum, dass die Dihydrid-terminierten Stufen durch die partielle OH-Terminierung auf positiv geladene Kationen eine stärkere elektronegative Anziehung ausüben. [73] Hierdurch resultiert ebenfalls eine stabilere Adsorption der Kationen und dadurch eine größere physikalische und chemische Hinderung des Ätzabtrags an dieser Stufenart. [128]

Mit Bezug auf die hier vorliegenden Ergebnisse entspricht dies einer Senkung der Ätzrate R_{100} unter dem Wert von R_{110} . Der Effekt verstärkt sich mit steigender Konzentration bzw. Anzahl der Kationen in der Ätzlösung.

Mit Hilfe der Einstein-Stokes Gleichung ([Gleichung 5.5](#)) lässt sich zusätzlich der Diffusionskoeffizient (Beweglichkeit) hydratisierter Kationen bestimmen.

$$D = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot R_{eff}} \quad (5.5)$$

k_B – Boltzmann-Konstante

T – Temperatur (K)

η – dynamische Viskosität des Lösungsmittels

R_{eff} – effektiver Ionenradius diffundierender Teilchen

Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Viskosität η des Lösungsmittels eine Funktion der Temperatur ist. Für Wasser bei 25°C kann diese mit 0.891 mPa·s angegeben werden.

Für die Diffusionskoeffizienten hydratisierter Kationen typischer Hydroxide (Tabelle 5.3) ergibt sich somit die Beziehung:

$$\text{Cs}^+(\text{aq}) \geq \text{Rb}^+(\text{aq}) \geq \text{K}^+(\text{aq}) \geq \text{NH}_4^+(\text{aq}) > \text{TMA}^+(\text{aq}) > \text{Na}^+(\text{aq}) > \text{Li}^+(\text{aq}) > \text{TEA}^+(\text{aq}) > \text{TPA}^+(\text{aq}) > \text{TBA}^+(\text{aq}). \quad (5.6)$$

Die Abhängigkeit der Kationen-Beweglichkeit vom effektiven Radius ist dabei direkt ersichtlich. Korreliert man nun die bisherigen Ergebnisse der Hydroxide untereinander, so wird hiermit bestätigt, dass TMAH ähnliche Lösungscharakteristika bzw. Ätzeigenschaften wie KOH oder NaOH aufweisen muss.

Des Weiteren sollte allein mit Hilfe des effektiven Kationenradius und/oder Diffusionskoeffizienten hydratisierter Kationen eine Aussage über die oberflächenaktiven Eigenschaften der Lösung möglich sein. Auch hier besitzt TMAH ähnliche Eigenschaften wie die bisher untersuchten anorganischen Hydroxide.

Der Grenzwert des Kationenradius, bei der eine alkalische Lösung oberflächenaktive Eigenschaften zeigt, ist soweit bekannt bis dato nicht definiert. Aktuelle Ergebnisse (s. Abbildung 5.30) weisen darauf hin, dass Hydroxide ab einer effektiven Kationengröße von $\geq 0.4\text{nm}$ bereits oberflächenaktive Eigenschaften besitzen. Bei einer Kationengröße von ca. 0.5nm sind diese bereits dominant.

Neben dem Parameter der Oberflächenspannung kann somit auch die effektive Kationengröße zur Bewertung und Charakterisierung einer alkalischen Ätzlösung genutzt werden. Wie bereits erwähnt ist jedoch ein wesentlicher Nachteil dieses Kriteriums, dass sowohl die theoretischen Annahmen hinsichtlich der Koordination und Hydratation als auch die experimentellen Nachweisverfahren der Radien hydratisierter Kationen sehr komplex und in der Regel fehlerbehaftet sind.

Um diese Theorie zu bestätigen wurden weitere organische Ätzlösungen auf ihre oberflächenaktiven Eigenschaften hin getestet. Tabelle 5.4 zeigt die entsprechenden Strukturformeln dieser Hydroxide. Die Auswahl des Hydroxids erfolgte aufgrund des Kations der Verbindung. Weitere Informationen zu die Eigenschaften der Verbindung sind im Anhang (Tab. C. 7) zu finden.

Tabelle 5.4: Weitere organische Hydroxide

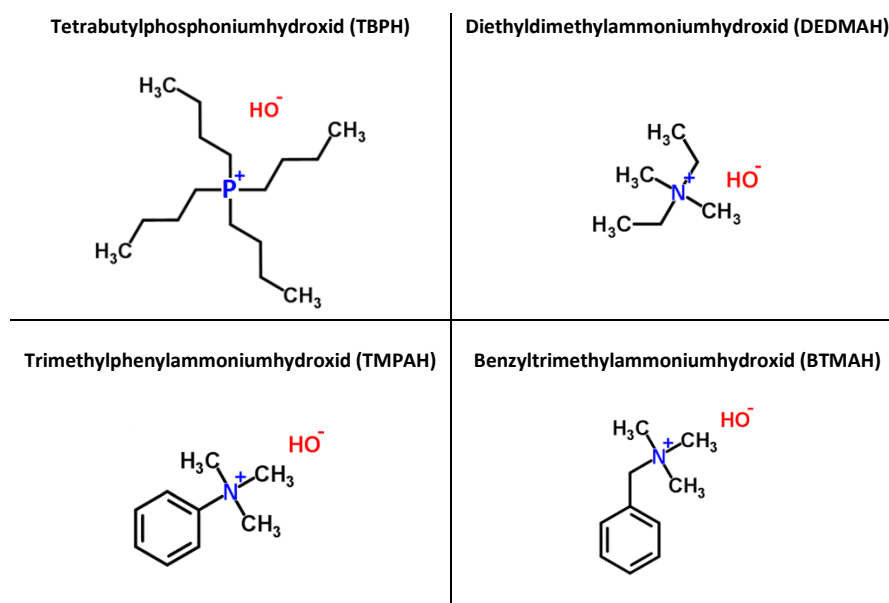


Abbildung 5.38 zeigt die entsprechende Oberflächenspannung der in Tabelle 5.4 erwähnten Lösungen in Abhängigkeit von der Temperatur. Um ein Vergleich zu den auf Ammonium-Basis standardisierten Hydroxiden zeigen zu können, wurde dem Diagramm ebenfalls Choline und TMAH hinzugefügt.

Im Bereich von 25°C bis 90°C ist der temperaturabhängige Verlauf der Oberflächenspannung von 25 wt.% TMAH und 40 wt.% Choline identisch. Der Unterschied zwischen den Kationen beider Hydroxide liegt darin, dass Choline anstelle einer vierten Methylgruppe eine (2-Hydroxyethyl)-Gruppe aufweist.

Das Kation der Verbindung übt somit anscheinend einen stärkeren Einfluss auf die Oberflächenspannung der Lösung aus als die $(OH)^-$ Konzentration.

In einem Konzentrationsbereich von 5-25 wt.% liegt das maximale Delta der Oberflächenspannung für Choline bei nur 2.5mN/m (Abbildung 5.28), während für TMAH ein Delta von 4mN/m (Abbildung 5.24) existiert. Somit kann bereits eine weitere Ethylgruppe einen erheblichen Einfluss auf Lösungseigenschaften organischer Hydroxide ausüben.

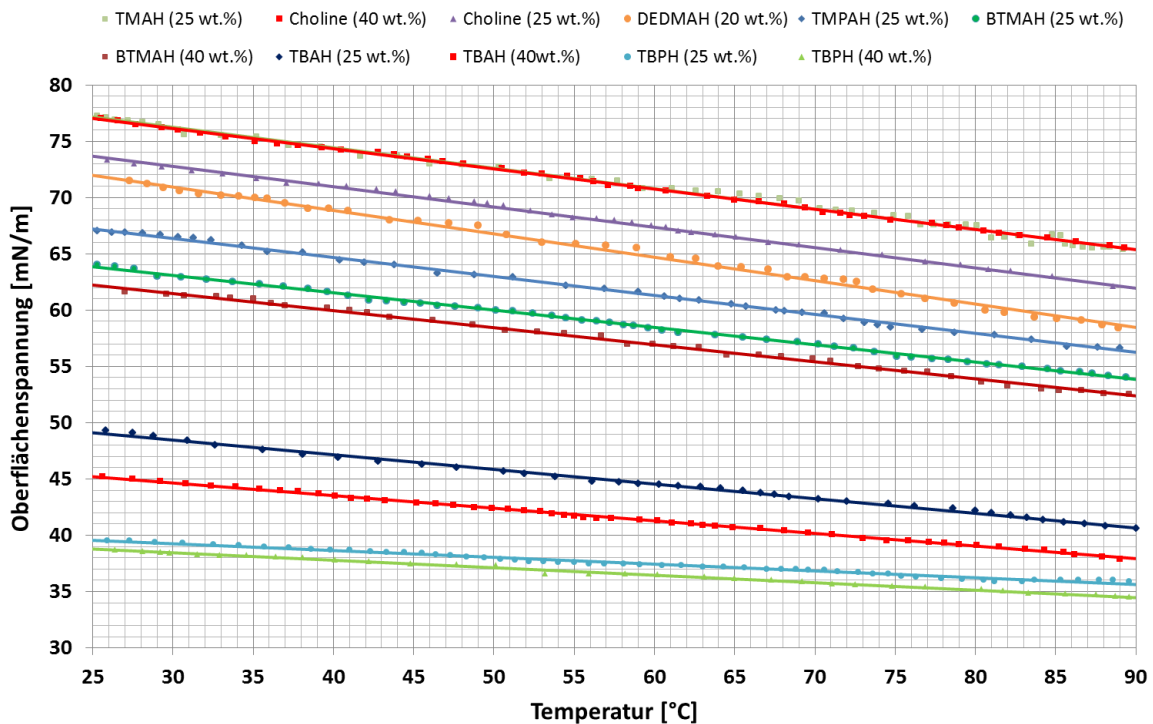


Abbildung 5.38: Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der Temperatur für unterschiedlich konzentrierte, organische Hydroxide ($t_{life} = 1200ms$)

Im Gegensatz zu Tetrabutylammoniumhydroxid (TBAH) weist das Kation von Tetrabutylphosphoniumhydroxid (TBPH) ein Phosphoratom anstelle eines Stickstoffatoms auf. Ein Vergleich der Oberflächenspannung zeigt, dass beide Verbindungen für Konzentrationen ≥ 25 wt.% einen Wert von 50mN/m nicht überschreiten. Sie weisen somit im Vergleich zu den anderen getesteten organischen Lösungen die geringste Oberflächenspannung auf.

Wie bereits erwähnt scheint die Anzahl der Methylengruppen einen wesentlichen Einfluss auf die oberflächenaktiven Eigenschaften des Hydroxids auszuüben. Insgesamt sollte der effektive Radius des Kations beider Verbindungen größer als das Kation von TMAH (Tabelle 5.3) sein.

Während die Unterschiede der Lösungskonzentration im Bereich von 25-40 wt.% bei TBAH (Abbildung 5.36) eindeutig mit einem nahezu konstanten Abstand von ca. 4mN/m in der Oberflächenspannung gekennzeichnet sind, liegen die Werte bei TBPH nur maximal 1mN/m auseinander (Abbildung 5.38).

Die extrem starken oberflächenaktiven Eigenschaften der TBPH-Lösung zeigen sich somit nahezu unabhängig von der Konzentration oder Temperatur der Lösung. Ein mögliches stabiles Prozessfenster für die zuverlässige Generierung vertikaler Trenchstrukturen in Abhängigkeit von der Oberflächenspannung ist somit nicht gegeben.

Eine Erklärung des hier auftretenden Phänomens mit Hilfe des effektiven Kationenradius scheitert im Fall von TBPH aufgrund fundamentaler Betrachtungen der Bindungskonfiguration. Tabelle 5.5 zeigt die charakteristischen Merkmale unterschiedlicher Grundelemente innerhalb des Kations eines organischen Hydroxids.

Tabelle 5.5: Merkmale der Grundelemente des Kations einer organischen Hydroxidlösung

Element	Kohlenstoff C	Phosphor P	Stickstoff N
Atomradius in nm	0.077	0.110	0.070
Ionenradius in nm	0.260	0.212	0.171
Elektronegativität	2.50	2.06	3.07
e- Affinität [kJ/mol]	-7	+72	+122
1. Ionisierungsenergie [kJ/mol]	1402	1012	1086

Insbesondere ist hier auf die unterschiedliche Elektronegativität hinzuweisen. Die C-N-Bindung ist aufgrund der höheren Elektronegativität von N mit 0.150nm [241] kürzer als die C-P-Bindung, die nach [242] mit 0.185nm angegeben wird. Somit sinkt der Kationen-Radius von TBA^+ , während gleichzeitig die Ladungsdichte steigen sollte. Dies sollte nach den bisherigen Betrachtungen wiederum zu einer stärkeren Hydratation führen, wodurch letztendlich der effektive Radius des Kations steigt. Somit sollten die oberflächenaktiven Eigenschaften von TBAH stärker ausgeprägt sein als die von TBPH. Jedoch ist das Gegenteil der Fall.

Eventuell geben die Ätzergebnisse einen Hinweis auf die hier vorliegende Diskrepanz. Aufgrund der nur geringen zur Verfügung stehenden Mengen von einigen 100ml wird sowohl die höchste Konzentration der Lösung als auch - wenn möglich - 25 wt.% für die Ätzungen verwendet, um hiermit einen direkten Vergleich mit einer standardisierten TMAH-Lösung zu ermöglichen. [Abbildung 5.39](#) zeigt die Ätzergebnisse von unterschiedlichen organischen Hydroxidlösungen bei 70°C in Abhängigkeit von der Konzentration.

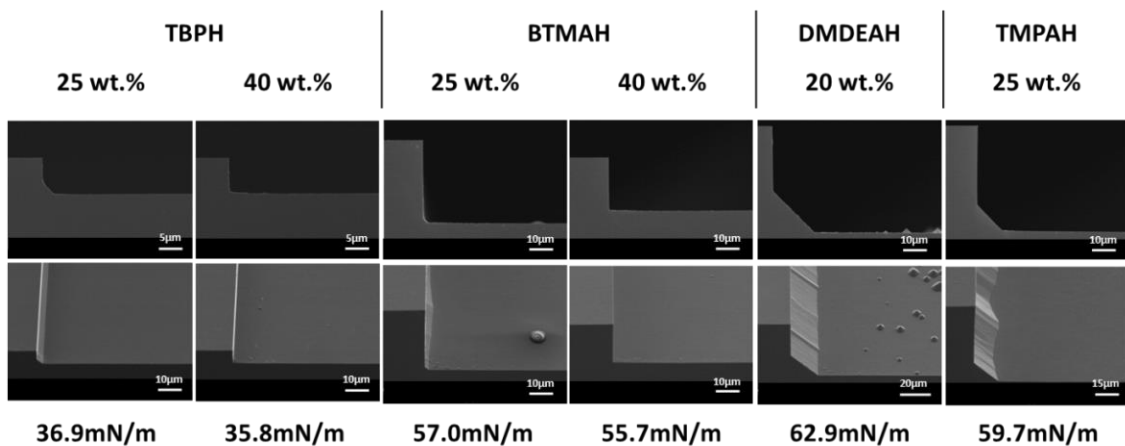


Abbildung 5.39: Flankenwinkel von Gräben in <010>-Richtung (GM1) für unterschiedliche Konzentrationen verschiedener organischer Hydroxide. Die Werte unterhalb der Bildreihe indizieren die entsprechende Oberflächenspannung der Lösung bei der jeweiligen Konzentration für eine Temperatur von 70°C.

Auch wenn für unterschiedliche TBPH-Konzentrationen die Unterschiede in der Oberflächenspannung nur sehr geringfügig sind, so zeigt sich hinsichtlich der Grabengeometrie ein sehr ähnliches Bild wie bei der Nutzung von TBAH als Ätzmedium (s. [Abbildung 5.37](#)). Für Konzentrationen <40 wt.% wird das Profil des Grabens in <010>-Richtung noch durch Ebenen des Typs {110} bestimmt ([Abbildung 5.39](#)). Dieses Phänomen wird zusätzlich durch die geringe Ätztiefe des Grabens hervorgehoben. Auch die {001}-Oberflächenflächenmorphologie beider Verbindungen sind im untersuchten Konzentrationsbereich identisch. Somit liefern die Ätzergebnisse keine weiteren Informationen, die die Eigenschaften der Lösung in Abhängigkeit vom Kation erklären.

Eine Untersuchung in wie weit eine höhere Ätztemperatur die Abhängigkeit der Strukturrealisierung von der Konzentration kompensieren kann, konnte bisher nicht durchgeführt werden.

Diethyldimethylammoniumhydroxid (DEDMAH) ist aufgrund seiner Struktur sehr vergleichbar mit TMAH und auch mit TEAH. Die zwei zusätzlichen Methylengruppen steigern die oberflächenaktiven Eigenschaften des Hydroxids (s. [Abbildung 5.38](#)). Aufgrund der Tatsache, dass kommerziell nur eine Konzentration von 20 wt.% verfügbar ist, konnte nur eine Ätzung bei 70°C mit Hilfe von DEDMAH durchgeführt werden. Mit einer leicht höheren Oberflächenspannung als TEAH zeigt sich, dass die realisierbare Grabenstruktur durch eine Kombination von Ebenen des Typs {100} und {110} definiert ist.

{001}-orientierte Oberflächen weisen eine erkennbare Defektdichte in Form von vereinzelt Pyramiden auf. Diese Ergebnisse stimmen mit den entsprechenden Erwartungen überein.

Auch die Verwendung von Trimethylphenylammoniumhydroxid (TMPAH) zeigt keine wesentlichen Unterschiede bei der Ätzung von <010>-orientierte Gräben. Auch hier wird das Profil durch eine Kombination der charakteristischen Ebenen bestimmt. Aufgrund der höheren Konzentration der TMPAH-Lösung und der damit verbundenen geringeren Oberflächenspannung ergibt sich im Vergleich zu DEDMAH eine schwächere Dominanz der {110}-Ebenen. Die Folge hieraus ist die stärkere Facettierung der noch erkennbaren {110}-Stufen in <010>-Richtung. Im Gegensatz zu DEDMAH sind die {001}-Oberflächen bei Verwendung von TMPAH vollkommen defektfrei.

Wird das Kation der Trimethylphenylammoniumhydroxid-Verbindung um eine Methylengruppe ergänzt, so erhält man Benzyltrimethylammoniumhydroxid (BTMAH). Dies führt dazu, dass die Oberflächenspannung einer 25 wt.-%igen Lösung um bis zu 3mN/m sinkt. Die Realisierung von Ebenen des Typs {110} in <010>-Richtung wird bei dieser Konzentration nahezu vollständig unterdrückt. BTMAH ist kommerziell auch in höheren Konzentrationen bis zu 40 wt.% erhältlich. Hierdurch ist die Festlegung eines Prozessfensters in Abhängigkeit von der Oberflächenspannung bzw. Temperatur/Konzentration der Lösung weniger stark limitiert. Auch die {001}-Oberflächenmorphologie ist bereits bei 25 wt.% nahezu defektfrei.

Ein Fazit der bisherigen Untersuchung organischer Hydroxide auf Basis von Ammonium zeigt, dass bei rein wässrigen Lösungen i.A. gilt, je größer das effektive Kation, desto stärker die oberflächenaktiven Eigenschaften der Lösung und desto größer die Ätzrate R_{110} . Für die Generierung senkrechter Strukturen in <010>-Richtung ist die Festlegung eines speziellen Grenzwertes für die Oberflächenspannung nur für die genauer untersuchten Hydroxide möglich (s. [Tabelle 5.2](#)). Im Gegensatz zu anorganischen Alkali-Hydroxiden, mit einer effektiven Kationengröße von maximal 0.382nm für Lithium, scheint die Kationengröße organischer Hydroxide nicht limitiert. Zusätzliche Methylengruppen können die oberflächenaktiven Eigenschaften der Verbindung soweit steigern, dass die Oberflächenspannung der rein wässrigen Lösung unterhalb der von Wasser liegt und mit steigender Konzentration weiter sinkt. Bei diesen Lösungen gilt dann, je geringer die Oberflächenspannung, desto größer die Ätzrate R_{110} . Die Bestimmung der Oberflächenspannung bei der einzig und allein Ebenen des Typs {100} in <010>-Richtung generiert werden, ist bei diesen Verbindungen individuell zu treffen.

Die bisherigen Untersuchungen zeigen, dass eine 1:1 Übertragung des Kationeneinflusses auf die Eigenschaften organischer Ätzlösungen auf Basis von Phosphor nicht ohne weiteres möglich ist.

Die Substitution von N durch P scheint den Einfluss des Kations auf die Lösungseigenschaften immens zu verändern. Des Weiteren stellen die Aufklärung der physikalischen Natur und auch die Interaktion der Kationen mit Wasser (Hydratation) ein Themengebiet dar, welches in seiner inhaltlichen Komplexität und auch Weitläufigkeit die Zielsetzung dieser Dissertation überschreitet. Somit werden vorläufig keinen weiteren Untersuchungen durchgeführt, den Einfluss der Kationen in einer Ätzlösung genauer zu bestimmen. Allerdings wären sowohl theoretische (z.B. mit Hilfe der Simulation) als auch praktische Analysen (z.B. IR-Laser- und Massenspektrometrie) weiterer Hydroxide auf Basis von Ammonium und Phosphonium sinnvoll, um die bisherigen Hypothesen weiter zu verifizieren.

5.2.7 Alternative Strukturrealisierung mit Hilfe des Durchätzens

Aufgrund der Orientierungsabhängigkeit des Ätzprozesses kann eine senkrechte Trenchrealisierung auf {100}-Si nur einseitig dann erfolgen, sofern die Maskenöffnungen exakt entlang der <010>-Richtung ausgerichtet sind. Des Weiteren ist die prozessbedingte, hohe Unterätzung von bis zu 100% bei der Geometrieauslegung des Layouts zu berücksichtigen, was jedoch für das bisherige Konzept keine Limitierung darstellte.

Ist eine nasschemische Generierung vertikalen Strukturen in <110>-Richtung gefordert, kann dies mit der sog. Methode der Waferperforation erfolgen. Hierbei wird der Wafer beidseitig geätzt, wobei die Maskenöffnungen zueinander in <110>-Richtung ausgerichtet sind. Nach einer ersten Ätzperiode bilden sich die charakteristischen inversen Mesa- oder Pyramidenstrukturen von beiden Seiten aus ([Abbildung 5.40a](#)). Treffen die Kavitäten von der Vorder- und Rückseite zusammen, kommt es zu einem Durchbruch und zur Ausbildung einer konvexen Ecke in der Tiefe ([Abbildung 5.40b](#)).

Mit der Entwicklung dieser neuen Ätzfront lassen sich in der Vertikalen qualitativ vollständig neue Strukturen generieren, denn von dieser Kante aus werden die $\{111\}$ -Ebenen, ähnlich einer Pyramide auf einer $\{001\}$ -Oberfläche, nun ebenfalls aufgelöst, so dass sich nach einer bestimmten Zeit ein senkrechter Bereich zur Waferober- und -unterseite bildet (Abbildung 5.40c). Dieser Bereich vergrößert sich kontinuierlich. An den vier konkaven Ecken kommt es erneut zur Ausbildung von $\{552\}$ -Ebenen mit geringerer Ätzrate, die nach der entsprechenden Ätzzeit meist in den Eckbereichen einer Kavität verbleiben (Abbildung 5.40d). Eine detailliertere Beschreibung des Verfahrens erfolgt in [243].

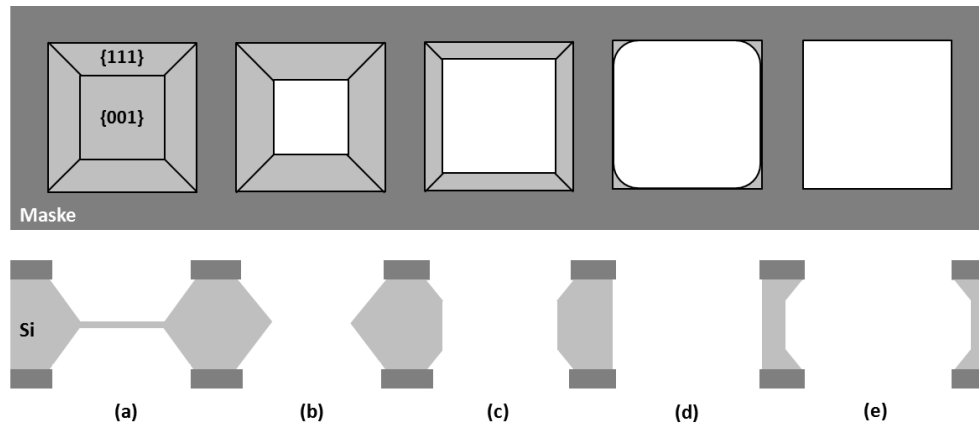


Abbildung 5.40: Zeitliche Verlauf der geometrischen Strukturbildung beim Verfahren der Waferperforation auf (100)-Silizium mit Maskenöffnungen in Richtung $\langle 110 \rangle$ (nach [243])

Nachteilig ist, dass die Ätzzeit sehr genau auf die gewünschte Strukturgeometrie abgestimmt sein muss. Wird die notwendige Zeit für die Realisierung der senkrechten Struktur überschritten, kommt es erneut zur Ausbildung stabiler $\{111\}$ -Ebenen (Abbildung 5.40e). Neben der exakten Ausrichtung der Vorder- und Rückseitenlithographie zueinander, ist es i.d.R. notwendig, die bereits auf der Vorderseite erzeugte aktive Strukturen vor dem Ätzangriff zu schützen. Diese Tatsachen limitieren den Einsatz dieser Methode in der Realität erheblich.

6. Passivierung und Verfüllung

6.1 Anforderungen an die Passivierung und Verfüllung

Die Qualität eines Leistungshalbleiterbauelementes wird im Wesentlichen durch den Emitterwirkungsgrad bestimmt. [244] Um diesen zu erhöhen, kann die Emitterzone hoch dotiert werden. Gleichzeitig muss im Sperrfall die Raumladungszone über eine möglichst lange Strecke an der Substratoberfläche verlaufen. Das typische eingesetzte Verfahren des Anschleifens der Chipkanten unter positivem Winkel (*engl.* bevel edge terminations) reicht als Maßnahme bei heutigen Hochvoltbauelementen nicht mehr aus, da dieses Verfahren nur bei großflächigen Chips anwendbar ist bzw. die Herstellung dieser Geometrie in einer Massenfertigung nicht umsetzbar ist. Deshalb werden heute außerhalb des aktiven Zellenfeldes weite Bereiche aus der Substratoberfläche herausgeätzt (Channel Stopper). Hierdurch vergrößert sich zwar die freie Wegstrecke für die Raumladungszone, jedoch verringert sich die effektive Emitterzone und damit die notwendige Landungsträgerkonzentration für einen Spannungsdurchbruch an der Oberfläche.

Extrem hohe Feldstärken an der Substratoberfläche können bei Überschreitung der kritischen Durchbruchfeldstärke (bei Silizium zwischen 170 und 220 kV/cm) schon bei geringen Spannungen zu einem verfrühten Durchbruch im Randbereich des Bauelements führen. [244] Des Weiteren wird die Sperrfähigkeit des pn-Übergangs durch das Driftverhalten von Oberflächen- und Ionenladungen im elektrischen Feld oder in der Passivierung beeinflusst. Oberflächenladungen in und auf der Passivierung sind deshalb besonders in Hinblick auf die Reduzierung der Sperrspannungsdrift und der damit verbundenen Sperrinstabilität zu vermeiden. Hierfür muss das Integral der Ionisierung an der Randoberfläche kleiner sein als im Volumen, d.h. unerwünschte elektrische Feldspitzen müssen abgebaut werden. Ein gängiges Verfahren zum Aufbau von zusätzlichen Ladungen im Randbereich bzw. zum Abbau der genannten Feldspitzen ist der Einsatz von dielektrischen und oder semiisolierenden Schichten.

Auf der Seite isolierender Materialien werden heute im Wesentlichen Dielektrika, z.B. thermische Oxide, CVD-abgeschiedene Oxide und Nitride mit einem hohem spezifischen Widerstand größer $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ als Passivierung eingesetzt. Der Schutz des Randbereichs mit dünnen dielektrischen Schichten ist besonders bei den heutigen Hochvoltbauelementen problematisch. Äußere Einflüsse wie Ladungen, Feuchtigkeit und Kontaminationen (metallisch oder alkalisch) können zu einer erheblichen Veränderung der Langzeitstabilität führen. Eine andere Maßnahme zur Unterdrückung von Oberflächenladungen am pn-Übergang ist der Einsatz von semiisolierenden Schichten wie z.B. amorphes Silizium (a-Si), amorpher Kohlenstoff (a-C) oder amorphes Siliziumkarbid (a-Si_xC_{1-x}). Alle Schichten können zusätzlich auch mit Wasserstoff dotiert sein (a-Si:H, a-C:H, a-Si_xC_{1-x}:H). Auch Diamond-Like-Carbon-Schichten (DLC) sind als Passivierung denkbar. Über die Schichtdicke und Dotierung kann der Einfluss der Oberflächenladung reduziert bzw. vollständig unterdrückt werden. Auch der Aufbau von aktiven Bildladungen, die für eine Abschirmung äußerer Fremdladungen bzw. für den Abfluss injizierter Ladungsträger sorgen, ist aufgrund der endlichen Zustandsdichte der semiisolierenden Schichten möglich. Für sehr verlustarme Halbleiterbauelemente reicht diese Maßnahme jedoch nicht aus, da die Ladungsdichte der Oberflächenladungen mit der Temperatur abnimmt, so dass eine ausreichende Sperrfähigkeit insbesondere bei sehr tiefen Temperaturen nicht mehr gewährleistet werden kann. Auch wenn in Hinblick auf die Langzeitstabilität der Einsatz von semiisolierenden gegenüber dielektrischen Passivierungen vorzuziehen ist, so zeigt sich der damit verbundene erhöhte Aufwand für die Einstellungen der gewünschten Schicht- und Grenzflächenparameter als nachteilig.

Neuere Konzepte sehen vor, die Passivierung entsprechend zu verstärken. Insbesondere bei den vertikalen Randabschlusskonzepten wird vorgesehen, die in vertikaler Richtung erzeugten Gräben vollständig mit einem geeigneten Dielektrikum zu verfüllen. Dies kann jedoch einen entscheidenden Einfluss auf die Realisierbarkeit der gewünschten Technologiestrukturen ausüben.

Prinzipiell sind folgende Fragen zu klären:

- (i) Welche Eigenschaften müssen die Verfüllmaterialien haben?
- (ii) Welche Materialien sind geeignet?
- (iii) Welche Verfüllmethoden können angewendet werden und welche Güte haben diese?

Die Eigenschaften und Anforderungen an die Passivierung bzw. Verfüllung sind

- eine lunkerfreie Verfüllung;
- eine hohe dielektrische Durchbruchfestigkeit ($\geq 1\text{MV/cm}$);
- ein an das Grundmaterial angepasster Ausdehnungskoeffizient (CTE);
- eine gute Haftung;
- kein/geringer Volumensshrink;
- eine hohe Temperaturbeständigkeit ($>380^\circ\text{C}$ für $>2\text{h}$);
- gute Barriere-Eigenschaften gegenüber Feuchte und Kontaminationen;
- gute Strukturierbarkeit (geringer Überstand oder gute Abtragsrate bzw. selektive Planarisierbarkeit);
- eine geeignete Viskosität;
- eine CMOS-Kompatibilität.

Die Materialwahl und Depositionsmethoden richten sich im Wesentlichen nach der Strukturgeometrie und dem erlaubten Temperaturbudget der Abscheidung. Dielektrika in Form von Oxiden oder Nitriden sind als Passivierung und/oder Verfüllung denkbar.

Um Chipfläche einzusparen, können die Grabenstrukturen in den Ritzrahmen des Wafers verlagert werden, der nach Fertigstellung der aktiven Bereiche bei der Chipvereinzelnung mittig durchtrennt wird. Hieraus ergibt sich, dass die laterale Strecke (Grabenbreite), die mit dem Dielektrikum verfüllt werden muss, mehr als doppelt so hoch ist wie die Dicke bzw. Schichtstärke der Randpassivierung. Wesentlicher Vorteil ist, dass in Abhängigkeit von den verwendeten Vereinzelnungsverfahren (z.B. Sägen oder Lasern) das Verfüllmaterial gleichzeitig als eine Art "Chipping-Stopper" dient, das die Ausbreitung von mechanischen bzw. thermischen Defekten von der Kante in das aktive Gebiet unterbindet. Hierfür sollte die Randpassivierung mindestens noch eine Restschichtdicke von $15\mu\text{m}$ bis $20\mu\text{m}$ aufweisen. Thermische Verfahren und/oder Abscheidungen aus der Gasphase (CVD) sind nicht geeignet, um ein Dielektrikum mit derartigen Abmessungen zu implementieren.

Dies zeigt bereits, dass die Verfüllung von Gräben technisch eine große Herausforderung darstellen kann, wenn die Dimensionen Werte annehmen, die nicht mehr mit den üblicherweise verwendeten Methoden bewerkstelligt werden können. Aufgrund der relativ groß dimensionierten Randabschlüsse kann mit den konventionellen Depositionsmethoden maximal eine zusätzliche Randpassivierung als Barriere gegenüber Feuchte und Kontaminationen generiert werden, während eine vollständige Füllung der Gräben nicht gewährleistet werden kann.

Für eine vollständige Verfüllung großer Volumen werden heute vor allem organische Materialien auf Polyimid-Basis verwendet [245], die nicht nur die Anforderungen an die Durchbruchs- und Isolationsfestigkeit erfüllen, sondern gleichzeitig über eine ausreichend hohe Elastizität verfügen. Hierüber kann ein Ausgleich von thermischen Lastwechseln bzw. Schwankungen der Temperatur bei der erforderlichen Dicke des Dielektrikums bzw. Schichtstärke ermöglicht werden.

Neben der Tatsache, dass herkömmliche Imide als Feuchtebarriere ungeeignet sind, stellt sich auch das thermische Verhalten als problematisch heraus.

Beim Zyklisieren (Curen) kommt es zu einer erheblichen Abspaltung organischer Gruppen, wodurch sich die Abmessungen der Imidschicht und damit das Dielektrikum volumenmäßig verringern (*engl.* shrink). Während im planaren Fall der Shrink nur in einer Dimension erfolgt, kann das Zyklisieren in einem Graben zu einer Agglomeratbildung führen, was wiederum eine Ablösung des Dielektrikums vom Chiprand nach sich zieht. Ein ausreichender Schutz der Chipkante ist damit nicht mehr gewährleistet.

Eine formstabile Verfüllung des Grabens ist unter Verwendung spezieller Polymere (z.B. Benzocyclobuten (BCB), Epoxy, Polynorbornen) [246] oder mit thermisch vernetzbaren Silikonen möglich, die i.A. einen geringen Shrink aufweisen. Nachteilig hierbei ist nicht nur der damit verbundene höhere Aufwand bzgl. der Prozessierung bzw. Abscheidung dieser Materialien, sondern auch die Tatsache, dass diese organischen Stoffe eine hohe Durchlässigkeit gegenüber typischen Kontaminationsquellen, wie Alkali-Ionen oder Feuchtigkeit, aufweisen. Die Güte ihrer Eigenschaften als Barriere ist somit limitiert.

6.2 Materialien für die Verfüllung einer vertikalen Randstruktur

In [Kapitel 4](#) wurde gezeigt, dass eine defektfreie Realisierung einer mesaförmigen Grabenstruktur mit einem Winkel von 54.7° und 45° in Silizium mit Hilfe eines anisotropen Nassätzprozesses möglich ist. Aus den dimensional Abmessungen der Grabenstruktur resultiert, dass herkömmliche thermische Verfahren und/oder Abscheidungen aus der Gasphase (CVD) für eine vollständige Verfüllung der Gräben ausscheiden. Auch die an die Verfüllung gestellten Anforderungen schränken die Materialauswahl stark ein, so dass nur Materialien auf Polymer- oder Silikonbasis als Verfüllmaterial in Frage kommen.

In dieser Arbeit werden folgenden Verbindungen auf ihre Eignung geprüft und getestet:

- Spin-On-Glass (SOG);
- Spin-On-Silicon (SOS);
- Epoxy;
- SU-8 (Epoxy für MEMS);
- Polyimid;
- Polynorbornene;
- Benzocyclobuten (BCB).

Das sog. Spin-On-Glass (SOG) wird in der Halbleitertechnologie unter anderem zur Planarisierung und Dotierung von Silizium eingesetzt. Hierbei handelt es sich um Siliziumdioxid-Partikel, die mit entsprechenden Dotierstoffen wie Bor oder Phosphor versetzt sind. Die Mischung liegt in der Regel als eine wässrige Suspension vor, wobei für die Deposition das in der Lithographie verstärkt eingesetzte Spin-Coating-Verfahren zum Einsatz kommt. Dabei verbleibt meist eine dünne Schicht dotiertes SiO₂ auf dem Substrat zurück, die über einen Hochtemperaturschritt eine Dotierung des Siliziums ermöglicht. Für eine homogene Planarisierung sollte die Topographie des Wafers Werte von einigen Mikrometer (0.5...3µm) nicht überschreiten.

Spin-On-Silicon (SOS) kommt in der Halbleitertechnologie ebenfalls als eine flüssige Verbindung vor, die mit entsprechenden Spin-Coating-Verfahren auf die gewünschten Oberflächen abgeschieden wird. Die Silicon-Schichten werden i.d.R. als Vorder- und Rückseitenschutz, Opferschichten, Lotmasken oder zur Stresskompensation genutzt. Die Zusammensetzung des Spin-On-Silicons kann je nach Anwendung recht unterschiedlich sein. Typische Hauptbestandteile sind 1,3,5-Trimethylbenzene, Dimethyl-Methylhydrogen-Siloxan und Dimethyl-Methylhydrogen-Cyclosiloxan. Vorteile der Verbindung sind die guten dielektrischen Eigenschaften, wie die hohe thermische Stabilität bei geringem Shrink, geringer Stress und gute Feuchteresistenz.

Epoxy ist ein Kunstharz auf Basis eines Polyethers mit gewöhnlich zwei endständigen Epoxidgruppen. Das Harz kann dabei mit Hilfe spezieller Härter in einen duroplastischen Kunststoff umgesetzt werden. Epoxy wird i.d.R. als Zweikomponentenkleber, für Reaktions- und Einbrennlacke, sowie für Lamine und als Formmassen für Komponenten in der Elektronik verwendet. Als Härter werden mehrfache Amine eingesetzt, wobei die Aushärtung gewöhnlich bereits bei Zimmertemperatur (Kalthärtung) erfolgt. Bei der Ansetzung des Reaktionsharzes (Epoxy) sollte vor allem das stöchiometrische Harz-Härter-Verhältnis eingehalten werden, da sonst Teile von Harz oder Härter ohne Reaktionspartner verbleiben und damit die Festigkeit bzw. Elastizität der Verbindung limitieren.

SU-8 ist ein spezieller Fotolack (*engl.* resist), der vor allem im MEMS Bereich und bei LIGA-Verfahren eingesetzt wird. Der meist negative Fotor resist besteht aus einem Epoxidgrundharz, welches mit Lösungsmitteln und fotoempfindlichen Komponenten versetzt ist. Die Viskosität der Verbindung lässt sich über den Anteil des Lösungsmittels im Resist steuern. Die Deposition und Härtung der Verbindung erfolgt dabei wieder mit Hilfe standardisierter Methoden aus der Lithographie. [247]

Die Imidgruppe ist das wichtigste Strukturmerkmal der in der Halbleitertechnologie eingesetzten Polyimide. Besonders aromatische Bausteine in der Polymerkette steigern die Hitzebeständigkeit der Verbindung. So sind hohe Dauereinsatztemperaturen von bis zu 230 °C und kurzzeitig bis 400 °C durchaus möglich. Daneben sind die guten Isoliereigenschaften, geringe Ausgasung und Strahlungsbeständigkeit weitere Vorteile, die den Einsatz von Polyimid in der Elektronik sichern. Die Imid-Deposition erfolgt ebenfalls i.d.R. mit Hilfe von Spin-On-Verfahren.

Polynorbornen ist ein verbrückter, bityklischer Kohlenwasserstoff, der sich vor allem durch seinen hohen Erweichungspunkt (ca. 375°C) auszeichnet. Die Dekomposition spezieller cis- und trans-Polynorbornene liegen i.d.R. bei etwa 460°C, was diese Verbindungen besonders für Hochtemperaturprozesse in der Halbleiterfertigung interessant macht. [248] Daneben sind Eigenschaften wie der geringe Schicht-Stress sowie die geringe Feuchteadsorption der Polynorbornen-Verbindungen von Vorteil bei der Verfüllung großer Volumina. [249]

Tabelle 6.1 gibt einige charakteristische Merkmale der Materialien in Hinblick auf die hier geforderten Eigenschaften wieder.

Tabelle 6.1: Eigenschaften hier eingesetzter Verfüllmaterialien (lt. Hersteller)

	Polyimid Durimide 7520	BCB Cyclotene 4024-40	Epoxy EPO-TEK 353ND	SU-8 3000	SOS Dow Corning WL-5150	SOG	Polynor bornen Avatrel
Durchbruchfestigkeit [MV/cm]	3.45	5.3	~1	1.15	0.39	5-21	4
Dielektrische Konstante	3.2-3.3	2.65	3.17	3.28	3.2	3.2-3.9	2.5
Shrink [wt.%]	45 @ 350°C	1.7 @ 350°C	0.87 @ 300°C	5 @ 357°C	3.5 @ 300°C	>50	5 @ 405°C
Viskosität [cPs]	6400	350	3000-5000	65-12000	450	3-10	3
Feststoffanteil [wt.%]	n.a.	57	n.a.	50-75.5	n.a.	2-15	n.a.
Temperaturbeständigkeit (400°C)	ja	ja (>350°C)	ja (bis 412°C)	nein	nein	ja (>425°C)	ja (<425°C)
Feuchteadsorption [wt.%]	1.08	<0.2	n.a.	0.55	0.24	n.a.	0.1
chemische Resistenz	gut	sehr gut	gut	gut	gut	sehr gut	gering
selektive Entfernung	einfach	aufwendig	aufwendig	aufwendig	einfach	einfach	aufwendig
CMOS-kompatibel	ja	ja	ja	ja	bedingt	nein	ja
Referenz	[250]	[251]	[252]	[253]	[254]	[255], [256]	[257], [258]

Aufgrund der Anfälligkeit und oftmals geringen Langzeitstabilität der zum Einsatz kommenden Verfüllmaterialien gegenüber Kontaminationsquellen (alkalisch, metallisch oder Feuchte) wird der Silizium-Randbereich zunächst mit einer oder mehreren dünnen Isolationsschichten geschützt.

Für die Abführung von Ladungen bei vernachlässigbarem Leckstrom haben sich besonders carbonhaltige Schichten bewährt, wie z.B. amorpher Kohlenstoff mit/ohne Wasserstoffdotierung (a-C, a-C:H) oder Diamond-Like-Carbon-Schichten (DLC) in einer Kombination mit Siliziumnitrid als Feuchtebarriere. Ihre Abscheidung erfolgt mit gut etablierten CVD-Verfahren in Abhängigkeit von der gewünschten Konformität und dem erlaubten Temperaturbudget.

Anschließend erfolgt die vollständige Füllung der Gräben. Die Anforderungen an die Depositionsmethode werden durch das Material (z.B. Viskosität) und auch durch die Strukturgeometrie bestimmt. Neben einer hohen Reproduzierbarkeit ist vor allem eine

- lunkerfreie Verfüllung mit
- geringem/keinem Materialüberstand außerhalb der Gräben und
- kein Materialfehlstand in den Gräben

zu gewährleisten.

Die Vielfalt der zur Deposition möglichen Verfahren wird durch die Tatsache, dass alle Verbindungen (meist) als hochviskose Flüssigkeiten vorliegen, stark limitiert. Wie bereits erwähnt ist eine typische Methode zur ganzflächigen Materialabscheidung das sog. Aufschleudern (*engl.* spin-on or spin coating), deren Domäne vor allem in der Lithographie bei der Fotolackdeposition liegt. Der Vorteil dieses Verfahrens ist die hohe Homogenität der Materialabscheidung auf planaren Flächen. Die Konformität wird jedoch durch eine hohe Topographie stark limitiert. Die Alternative wären ein entsprechendes Sprühverfahren (*engl.* spray coating), welches auch bei hohen Topographien eine gleichmäßige Deposition gewährleisten kann.

Des Weiteren bieten sich Druckmethoden, wie der Schablonendruck (*engl.* stencil printing) oder das sog. Ink-Jet-Printverfahren, zur Materialabscheidung an.

Diese Verfahren werden vor allem für die ganzflächige oder lokale Deposition von Lotpasten in der heutigen Fertigung elektronischer Bauelemente eingesetzt. Neuere elektrostatische Druckmethoden wie das Q-Jet-Printing [259] sind ebenfalls denkbar.

Im Nachfolgenden werden exemplarisch am Beispiel von Benzocyclobuten (BCB) die Depositionsmethoden hinsichtlich ihrer qualitativen Güte für eine vollständige Grabenverfüllung untersucht und bewertet. Aufgrund ihrer Verfügbarkeit werden in dieser Arbeit vor allem das Spin-Coating- und auch das Stencil-Print-Verfahren näher beschrieben. Die Machbarkeit und Ergebnisse weiterer Druckmethoden, wie z.B. das Ink-Jet- und Q-Jet-Printing, werden am Ende des Kapitels nur kurz erläutert.

6.2.1 BCB als Verfüllmaterial

Benzocyclobuten (BCB) mit der Summenformel C_8H_8 ist polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoff. Seine chemische Struktur ist gekennzeichnet durch einen Benzolring in Verbindung mit einem Cyclobutanring ([Abbildung 6.1](#)). Seine molare Masse beträgt 104.15 g/mol mit einer Dichte von 0.957 g/cm³ bei der hier vorliegenden Konzentration.

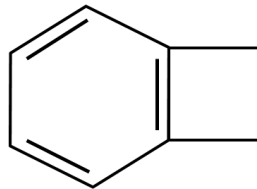


Abbildung 6.1: Chemische Strukturformel von Benzocyclobuten (BCB)

Wie auch die in [Tabelle 6.1](#) aufgeführten Materialien besitzt BCB einige Vorteile (z.B. eine geringe dielektrische Konstante, geringe Feuchteadsorptions- und Ausgaseigenschaften) und macht damit den Einsatz von BCB für elektronische Applikationen als Passivierung, Package- oder Bondmaterial besonders interessant. Im Gegensatz zu anderen Materialien besitzt BCB eine hohe Lagerungslangzeitstabilität von bis zu 2 Jahren bei Raumtemperatur. BCB ist kompatibel mit den standardisierten Spin-Coating-Anlagen der heutigen elektronischen Bauelementfertigung.

Die Haftung von BCB wird von der Art und Vorbehandlung der Oberfläche bestimmt. In der Regel ist eine kurze Behandlung der Substratoberfläche in einem Sauerstoffplasma mit anschließender Wasserspülung ausreichend, um eine gute Adhäsion gewährleisten zu können. Alternativ ist der Einsatz haftungsunterstützender Verbindungen (*engl.* adhesion promoter) kurz vor der BCB-Deposition üblich. Kommerziell sind diese Promoter z.B. von der Fa. DOW Chemicals mit dem Namen "AP3000" verfügbar. [260] Andere in der Lithographie eingesetzte Haftungsvermittler (z.B. HMDS, Hexamethyldisilazan) sind nur bedingt mit BCB kompatibel. [261]

6.2.2 Spin-Coating von BCB

Der Spin-Coating-Prozess von BCB gliedert sich wie folgt:

1. Aufbringung (*engl.* dispense);
2. Verteilung (*engl.* spread);
3. Homogenisierung und Abschleudern (*engl.* spin coat);
4. Stabilisierung (*engl.* soft bake or flow fill);
5. Aushärtung (*engl.* hard bake or cure).

[Abbildung 6.2](#) zeigt eine schematische Darstellung der BCB-Deposition mit Hilfe der Spin-Coating-Methode.

Während die Aufbringung des BCBs meist zentrisch bei geringen Umdrehungsgeschwindigkeiten von 50U/min bis 200U/min innerhalb von 5s bis 40s erfolgt, wird je nach Viskosität des Materials die Rotationsgeschwindigkeit für dessen Verteilung höher angesetzt (z.B. 500-700U/min für 5-40s).

Anschließend erfolgen in Abhängigkeit von der gewünschten Schichtdicke eine Homogenisierung bei 700-1000U/min (für 10-20s) und ein Abschleudern des Materials bei höheren Umdrehungen (2000-4000U/min für 2-20s).

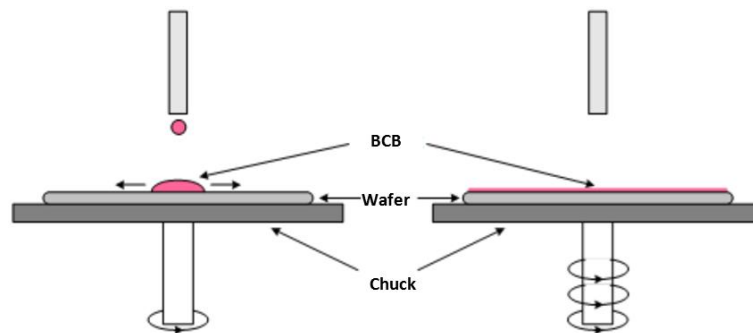


Abbildung 6.2: Aufbringung und Verteilung von BCB mit Hilfe des Verfahrens des Spin-Coating [45]

Die vom Hersteller gelieferte BCB-Variante hat eine definierte Oberflächenspannung, Dichte, einen Feststoffgehalt G_F und eine bestimmte Viskosität ν . Bei einer gegebenen Viskosität ν ist die BCB-Schichtdicke d_{BCB} unabhängig von der dosierten Menge und nur abhängig von der Umdrehungs- bzw. Winkelgeschwindigkeit ω der Belackungsanlage.

Gleichung 6.1 beschreibt die Abhängigkeit der Schichtdicke von der Viskosität ν und der Rotationsgeschwindigkeit ω beim Spin-Coating Verfahren, während Abbildung 6.3 die endgültige BCB-Schichtdicke nach deren Aushärtung für unterschiedliche BCB-Verbindungen zeigt. Der wesentliche Unterschied der BCB-Varianten liegt dabei in der Viskosität, d.h. im Verhältnis Feststoff/Lösungsmittel.

$$d_{BCB} = K_S \cdot G_F \cdot \sqrt[3]{\frac{\nu}{\omega^2 \cdot R^2}} \quad (6.1)$$

K_S ist eine Konstante und R der Radius des Wafers.

Die Homogenität der Schichtdicke beträgt typischerweise $\pm 1\%$. Durch Reduzierung der Viskosität, z.B. durch eine Verdünnung mit einem geeigneten Lösungsmittel, kann die BCB-Schichtdicke verändert werden.

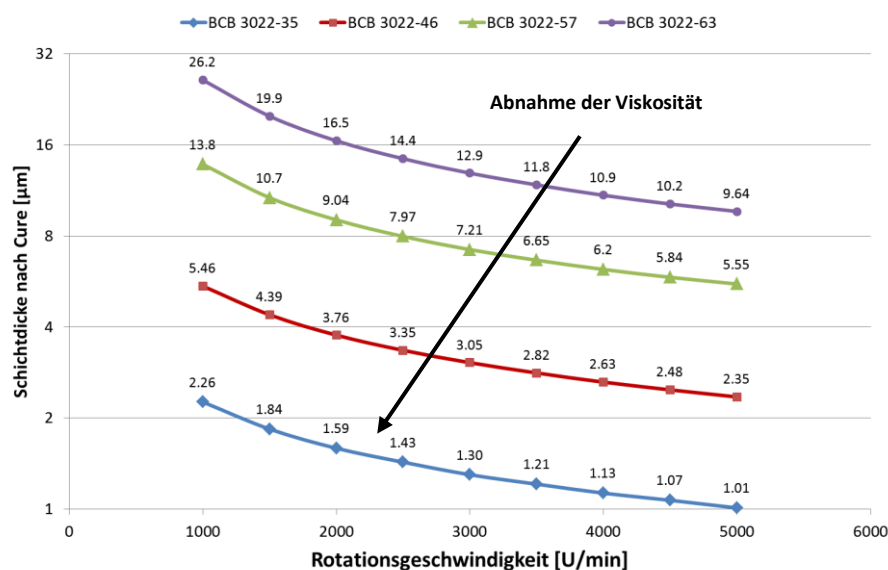


Abbildung 6.3: BCB-Schichtdicke nach Aushärtung (Cure) in Abhängigkeit von der Spin-Geschwindigkeit für unterschiedliche Varianten von BCB (nach [262])

Dadurch steigt die Strukturauflösung, jedoch auch die Neigung zu Löchern (*engl.* pinholes, voids). Aufgrund der erhöhten Topographie der zu verfüllenden Strukturen sind niederviskose BCB-Varianten nur bedingt geeignet, da das Abschleudern des Materials zu einem erheblichen Fehlstand im Graben führen kann.

Nach der Deposition erfolgt je nach Material ein Backschritt in einem Reflow-Ofen bei 80-150°C für 60-480s. Alternativ ist auch ein sog. Soft-Bake auf einer Heizplatte (*engl.* hot plate) denkbar. Hierdurch erfolgt eine Stabilisierung des Filmmaterials bei dem bereits leicht flüchtige Lösungsmittelverbindungen ausgetrieben werden. Durch die Temperatur wird das Material kurzzeitig niederviskos und kann damit eventuelle Topographieunterschiede ausgleichen. Aus diesem Grund wird der Prozessschritt im Nachfolgenden auch als Flow-Fill bezeichnet. Aufgrund des Oxidationspotentials des BCBs sollte die Softbake-Temperatur nicht höher als 150°C gewählt werden.

Die Aushärtung (Cure) des Materials erfolgt typischerweise bei höheren Temperaturen in Inertgas-Atmosphäre (z.B. Ar oder N₂) unter Ausschluss von Sauerstoff (<100ppm). Hierfür sind sowohl Konvektions- als auch Vakuumöfen geeignet. Die notwendigen Prozesszeiten richten sich dabei im Wesentlichen nach der Prozesstemperatur. **Abbildung 6.4** zeigt den Aushärtegrad von BCB für unterschiedliche Aushärtetemperaturen in Abhängigkeit von der Zeit.

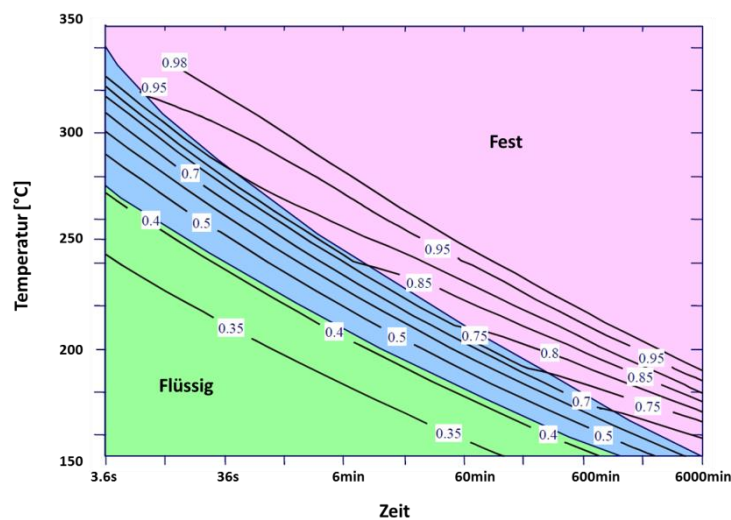


Abbildung 6.4: Aushärteverhalten von BCB in Abhängigkeit von der Temperatur und der Zeit [262]

Die Aushärtung wird von der Temperaturrampe nur schwach beeinflusst, wobei eine optimale Planarisierung bei einer geringen Rampe erreicht wird (**Abbildung 6.5**). Die für eine vollständige Polymerisation empfohlenen Prozessparameter für den Hard-Cure von BCB-3022 sind 60min bei 250°C [262].

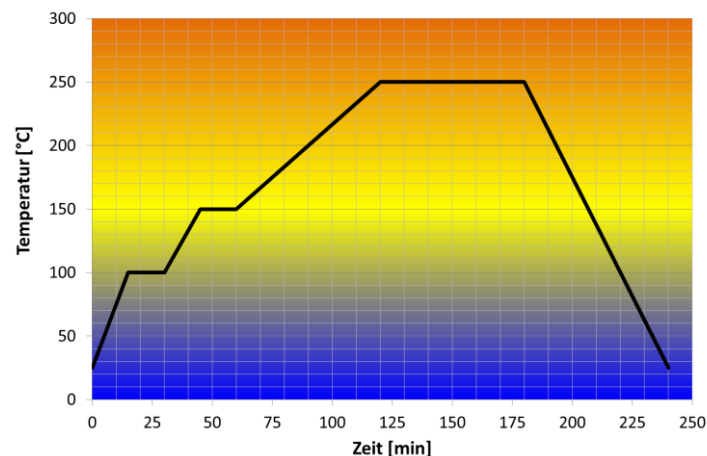


Abbildung 6.5: Temperatur-Profil für die Aushärtung von BCB in Abhängigkeit von der Zeit (nach [262])

Erst nach Härtung des Materials erreicht dieses seine endgültigen Eigenschaften. Eine nachteilige Eigenschaft von BCB ist die hohe chemische Resistenz gegenüber vielen Chemikalien, die eine Planarisierung der bei der Deposition generierten Materialüberstände außerhalb der Gräben erheblich erschwert.

Abbildung 6.6 zeigt einige Ergebnisse zur Deposition von BCB mit Hilfe des Aufschleuderns nach der BCB-Aushärtung (Cure), während Tabelle 6.2 die lokal gemessene Schichtdicke innerhalb und außerhalb der Grabenstrukturen zusammenfasst.

Tabelle 6.2: Zusammenfassung der Schichtdickenmessung zweier BCB-Spin-On-Versuche
Wafer #03 bei 35s/100rpm, 35s/500rpm, 30s/0rpm, 15s/1000rpm, 2s/2000rpm
Wafer #04 bei 35s/100rpm, 35s/500rpm, 30s/0rpm, 15s/1000rpm, 2s/4000rpm

	#03		#04	
	Mitte	Rand	Mitte	Rand
Grabentiefe [μm]	115.3	119.3	111.7	113.4
BCB-Schichtdicke im Graben [μm]	69.9	69.6	56.3	45.3
BCB-Überstand (planar) [μm]	24.5	21.5	14.3	13.5

Eine vollständige Verfüllung der Gräben kann unabhängig von den Prozessparametern mit Hilfe des Spin-Coating-Verfahrens nicht gewährleistet werden. Aufgrund der hohen Topographie sind die Gräben teilweise sehr inhomogen gefüllt.

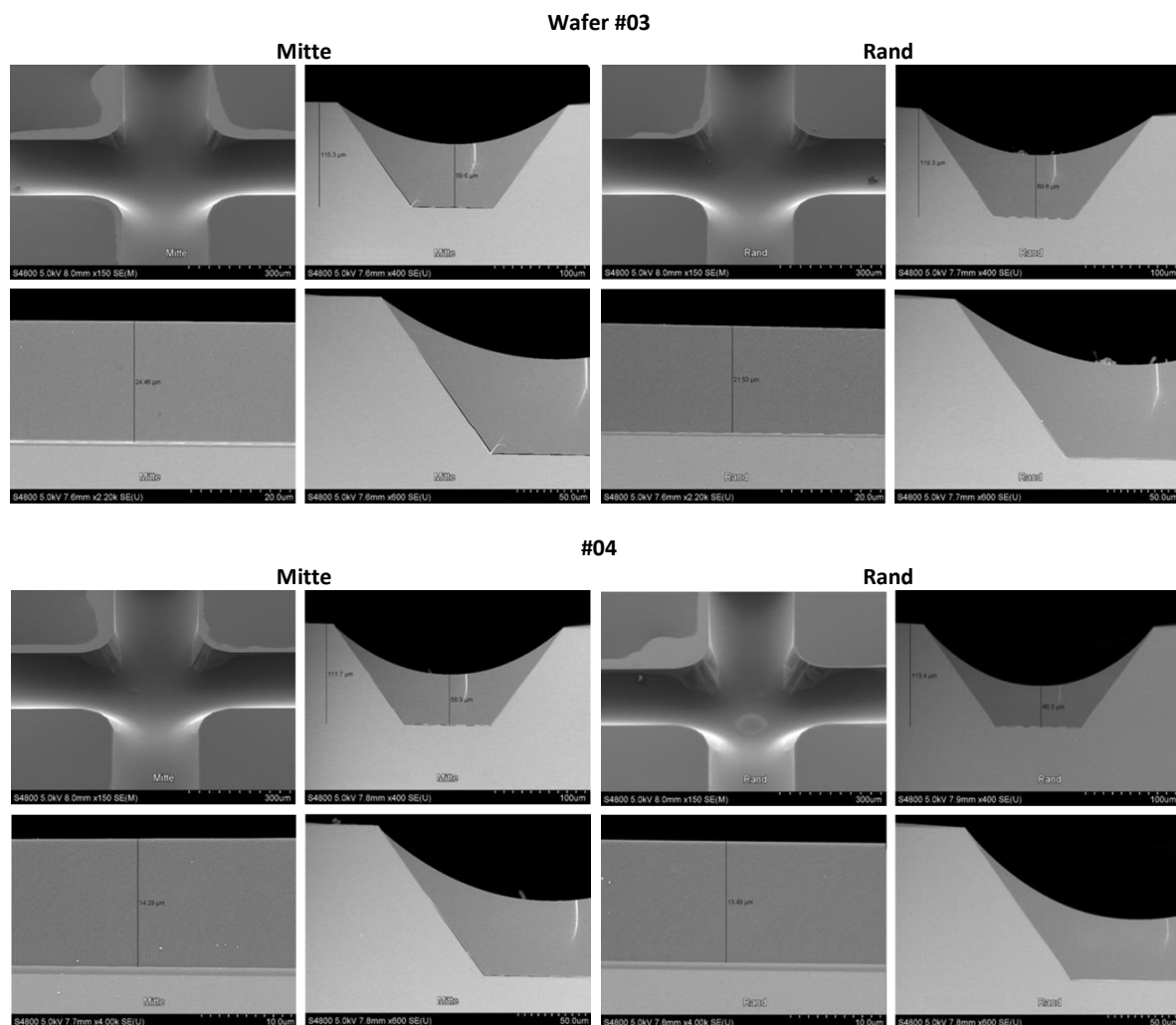


Abbildung 6.6: Ergebnisse zweier Spin-Coating Versuche mit BCB als Verfüllmaterial und Spin-Stop: (oben) Wafer #03 bei 35s/100rpm, 35s/500rpm, 30s/0rpm, 15s/1000rpm, 2s/2000rpm, (unten) Wafer #04 bei 35s/100rpm, 35s/500rpm, 30s/0rpm, 15s/1000rpm, 2s/4000rpm

Zusätzlich wird das Material aufgrund des Grabenflankenwinkels bei mittleren bis hohen Drehgeschwindigkeit wieder aus den Gräben herausgetragen. Hierdurch resultiert ein erheblicher Materialfehlstand in den Kreuzungspunkten der Strukturen.

Eine Reduzierung des Fehlstands kann durch eine Senkung der Abschleudergeschwindigkeit erreicht werden. Hierdurch ergibt sich jedoch ein Nachteil, der durch ein Anwachsen der Materialschichtdicke (Überstand) außerhalb der Gräben gekennzeichnet ist. Diesen selektiv wieder zu entfernen stellt sich als besonders kritisch heraus.

Behandlungen in Salpetersäure (HNO_3) oder Dichlormethan zeigen nahezu keinen Ätzangriff der Schichten. Mit Mischungen aus Schwefelsäure (H_2SO_4) mit Wasserstoffperoxid (H_2O_2) (sog. Carosche Säure) ergeben sich Ätzraten von $0.24\mu\text{m}/\text{min}$. Nachteile der nasschemischen Prozessierung zeigen sich vor allem in der Generierung einer erhöhten Oberflächenrauigkeit (Abbildung 6.7).

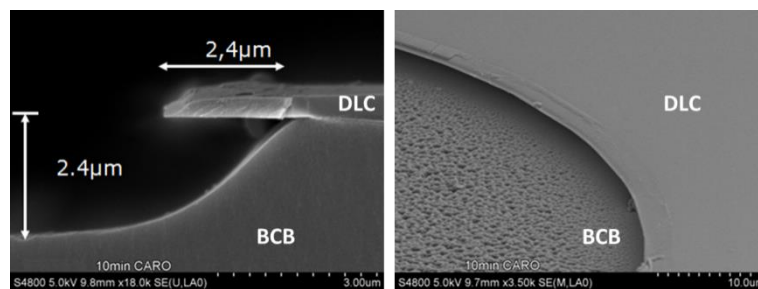


Abbildung 6.7: Nasschemische Ätzung von BCB mit Carosche Säure bei 100°C , 10min

Um die Grabenbereiche vor dem Ätzangriff zu schützen, ist zusätzlich eine ätzresistente Hartmaske in diesem Bereich zu applizieren. Hierfür bieten sich vor allem carbonhaltige Materialien (z.B. DLC) an, deren Deposition auch bei geringen Temperaturen ($<350^\circ\text{C}$) möglich sind. Aber auch anorganische, dielektrische Materialien (Oxid, Nitrid) sind denkbar. Eine Strukturierung der Hartmaske erfolgt mit Hilfe eines Lithographie- und Ätzschrittes.

Alternativ kann eine Abtragung des BCBs über ein O_2/CF_4 -Plasma erfolgen, mit einer maximalen Ätzrate von $0.24\mu\text{m}/\text{min}$. Da ein strukturierter Fotolack aufgrund der erhöhten Prozesszeit lokal keinen ausreichenden Schutz vor dem Ätzangriff bietet, ist auch hier die Deposition und Strukturierung einer Hartmaske erforderlich. Die Ätzung erfolgt mit gut etablierten Verfahren wie dem Reaktiven Ionenätzen (*engl.* RIE, reactive ion etching) oder mit Hilfe von induktiv gekoppelten Plasmaprozessen (*engl.* ICP, inductive coupled plasma).

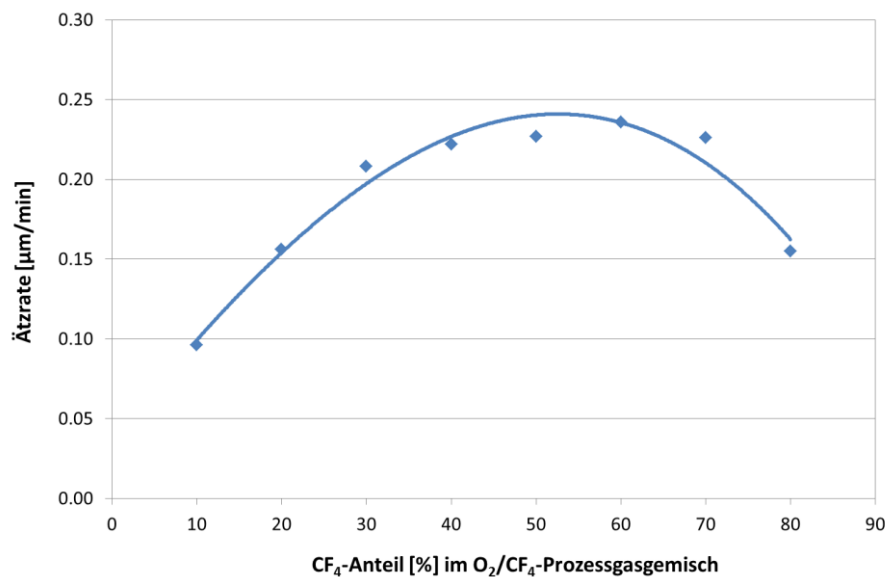


Abbildung 6.8: BCB-Trockenätzrate in Abhängigkeit des CF_4 -Anteils [262]

Reine Sauerstoff-Plasmen ohne Fluor generieren i.d.R. eine Selbstpassivierung der BCB-Schichten. Hierdurch kann es zur Rissbildung des Materials und auch zu einer schlechten Haftung weiterer Schichten (z.B. Metalle) auf dem BCB kommen. [262] Durch eine Steigerung des Fluoranteils kann auch eine Steigerung der Ätzrate erreicht werden. Übersteigt dieser jedoch ein Limit, sinkt die BCB-Ätzrate wieder. [Abbildung 6.8](#) zeigt die von *Schier* [263] ermittelten Ätzraten von BCB in Abhängigkeit vom CF_4 -Anteil.

Alternativ kann anstelle von CF_4 auch SF_6 oder NF_3 [264] als Prozessgas genutzt werden. Durch Zugabe von Inertgasen (N_2 , Ar) kann der Druck und damit die chemische Ätzkomponente des Prozesses gesteigert werden. Dies führt wiederum zu einer Erhöhung der Ätzrate und auch Selektivität zu dielektrischen Materialien wie Oxiden oder Nitriden. Aus höheren Ätzleistungen resultiert meist eine nicht-uniforme Ätzrate des BCBs.

Letztendlich ist eine restlose Entfernung der gehärteten BCB-Überstände von bis zu $25\mu\text{m}$ nur durch eine mehrfache Plasma-Anwendung mit anschließendem chemisch-mechanischen Polierprozess (CMP) möglich. Selbst bei maximalen Ätz- und Abtragsraten ist dies jedoch wirtschaftlich nicht vertretbar. Aus den erhöhten Prozesszeiten ($<30\text{min}@1.0\mu\text{m}/\text{min}$ (Infineon, [265]) bzw. $100\text{min}@0.24\mu\text{m}/\text{min}$ [262]) und -kosten resultiert eine Eliminierung des Kostenvorteils des Vertikalrandabschlusskonzeptes.

Besonders die selektive Entfernung des Überstandes zur Grabenfüllung ist als kritisch zu bewerten. Eine Schädigung des Grabendielektrikums sowohl durch Plasma- als auch nasschemische, mechanische Verfahren kann nicht ausgeschlossen werden. Die zusätzliche Generierung eines Fehlstandes der Verfüllung (sog. dishing) ist nur ein Phänomen des Poliervorgangs, das eine adäquaten Planarisierung stark limitiert.

Alternativ wäre die Verwendung eines fotostrukturierbaren BCB-Polymers denkbar, die jedoch durch höhere Materialkosten (durch die verkürzte Haltbarkeit des Materials) gekennzeichnet ist. Offen ist auch die Frage, ob die optische Strukturierfähigkeit mit den notwendigen bzw. erreichbaren Schichtdicken kompatibel ist.

6.2.3 Stencil-Printen von BCB

Als alternative Verfüllmethode wird das sog. Schablonendruckverfahren (*engl.* stencil printing) näher auf seine Qualität hin untersucht. Das Verfahren kann sowohl eine planare als auch lokale Beschichtung mit Hilfe einer entsprechend strukturierten Schablone (*engl.* stencil) auf einem Wafer erzeugen. Hierfür wird meist eine hochviskose Flüssigkeit bzw. Paste mit Hilfe eines Rakels über die Oberfläche des zu beschichtenden bzw. zu verfüllenden Substrats gezogen. Der Materialüberstand kann mit Hilfe des Rakels restlos entfernt werden. Die Materialschichtdicke richtet sich letztendlich nur nach der Stencildicke, die typischerweise $>50\mu\text{m}$ sein kann.

[Abbildung 6.9](#) zeigt eine schematische Darstellung des Printprozesses.

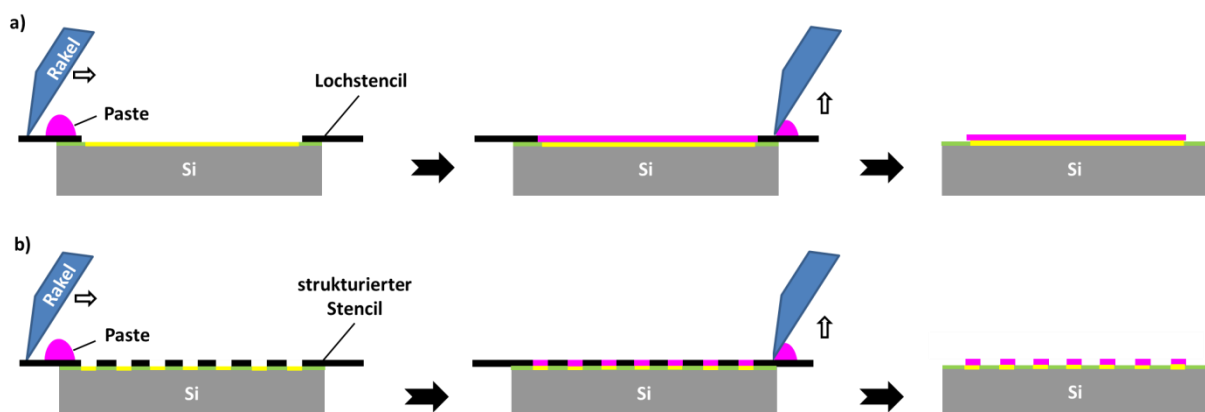


Abbildung 6.9: Schematische Darstellung des Stencil-Printings mit a) Lochschablone und b) strukturierter Schablone

Das Verfahren wird gewöhnlich für die planare oder lokale Deposition von Weichloten in der Elektronik genutzt. Die zu beschichtenden Substrate weisen dabei i.d.R. nur eine sehr geringe Topographie auf, wobei die typischen Lotschichtdicken zwischen $50\mu\text{m}$ und $200\mu\text{m}$ variieren können.

Nach einem kurzen Reflow-Prozess können mit Hilfe des aufgetragenen Lotes elektronische Bauelemente auf Waferlevel irreversibel mit dem Substrat verbunden/verlötet werden.

Der Druckprozess kann prinzipiell in zwei Schritte geteilt werden:

- (i) Verfüllung der Stencilöffnungen;
- (ii) Trennung von Stencil und Substrat.

Während bei dem eigentlichen Druckvorgang vor allem Parameter wie

- die Druckgeschwindigkeit;
- Anzahl der Druckvorgänge (Einfach- oder Zweifachdruck);
- Rakelwahl und
- Rakelanpressdruck

von Bedeutung sind, bestimmt vor allem die Trenngeschwindigkeit zwischen Stencil und Substrat die wirkenden Kapillarkräfte und den daraus resultierenden Materialfehlstand im Graben bzw. Materialüberstand außerhalb des Grabens. Je nach Material und Geometrie der Strukturen ist mit den gegebenen Parametern ein entsprechendes Printoptimum zu entwickeln.

Abbildung 6.10 zeigt den Prozessablauf eines Druckvorgangs mit Hilfe einer Stencil-Print-Anlage vom Typ *Horizon iX* der Fa. *DEK* (Printing Machines Ltd.). Für die BCB-Deposition werden Stencilschablonen aus hochpolierten Edelstahl verwendet. Für die planaren Printversuche wird ein sog. Lochstencil mit einem Durchmesser von 140mm und einer Dicke von 100µm genutzt (s. [Abbildung 6.10a](#)).

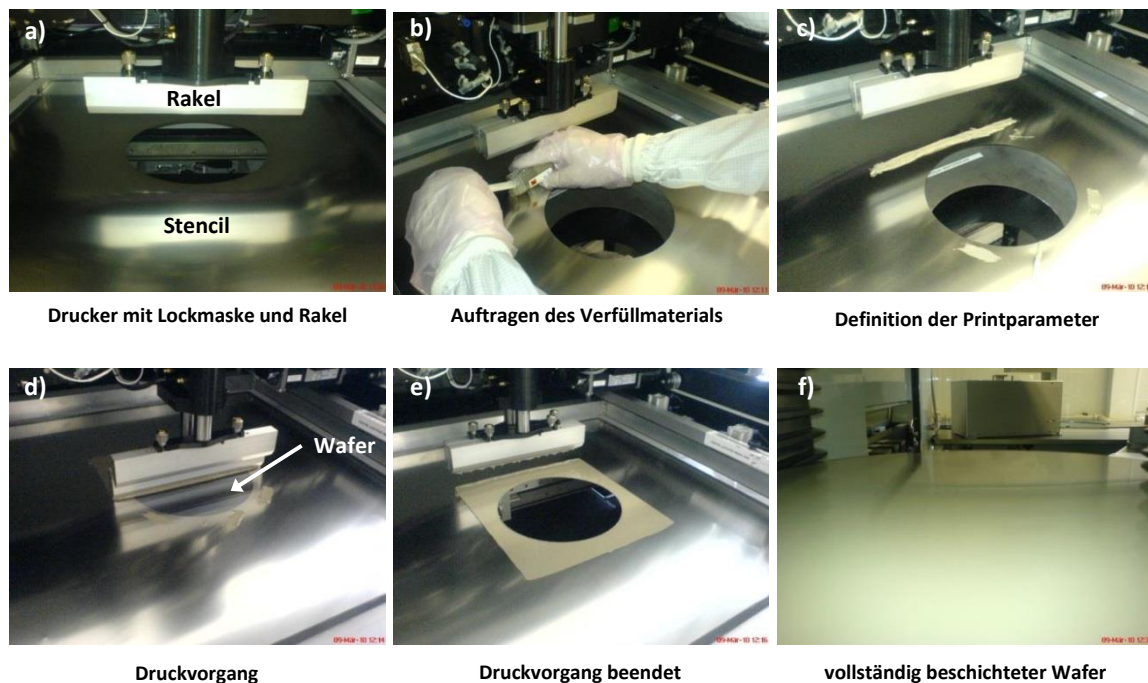


Abbildung 6.10: Prozessablauf des Stencil-Printings mit Hilfe einer Lochschablone

Abbildung 6.11 zeigt die Ergebnisse eines Printversuchs mit einer Lochschablone, während [Tabelle 6.3](#) die hieraus ermittelten Schichtdicken zusammenfasst.

In der bisher vorliegenden Konfiguration kann auch das Verfahren des Stencil-Printings eine vollständige Verfüllung der nasschemisch erzeugten Gräben nicht gewährleisten.

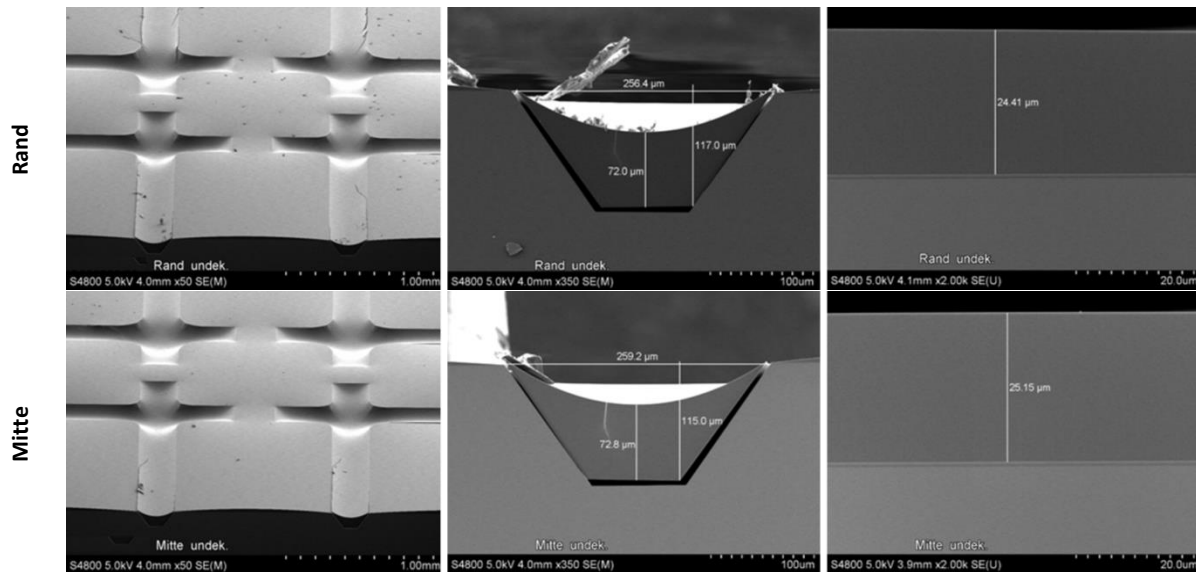


Abbildung 6.11: Ergebnisse eines Printversuchs (Wafer #02) zur Grabenverfüllung mit einem 6 Zoll Lochstencil

Ein Vergleich zur Spin-Coating-Methode mit geringer Abschleudergeschwindigkeit (Tabelle 6.2) zeigt nur minimale Unterschiede. Insgesamt lässt sich mit beiden Methoden ein Verfüllgrad von nicht viel größer als 60% erreichen (Tabelle 6.3). Auch die Generierung eines erhöhten Materialüberstandes außerhalb der Gräben von bis zu 25µm ist bei der Verwendung von BCB als Verfüllmaterial aufgrund der chemischen Natur des Polymers als kritisch anzusehen.

Tabelle 6.3: BCB-Schichtdickenmessung nach einer Grabenverfüllung mit Hilfe des Stencil-Printverfahrens

	#02	
	Mitte	Rand
Grabentiefe [µm]	115.0	117.0
BCB-Schichtdicke im Graben [µm]	72.8	72.0
BCB-Überstand (planar) [µm]	25.2	24.4

Die selektive Entfernung des gehärteten Materialüberstandes mit Hilfe von Plasma- und Polierprozessen zeigt sich hinsichtlich Qualität und Wirtschaftlichkeit als nicht zielführend. Auch wenn in [266] gezeigt werden konnte, dass eine Planarisierung von 25µm dicken BCB-Schichten mit Hilfe von chemisch-mechanischen Polierverfahren (CMP) und Abtragsraten von 0.24µm/min durchaus möglich ist, ergaben erste interne Polierversuche, dass eine defektfreie BCB-Bearbeitung i.d.R. nicht oder nur mit erheblichen Aufwand realisierbar ist. Insbesondere bei gehärteten BCB-Schichten kommt es aufgrund der relativ großen Dimensionen zu einer erhöhten Rissbildung sowie zu einem sog. dishing, bei dem Material aus der bereits vollständig verfüllten Grabenstruktur abgetragen wird. Auch eine oberflächige Absplitterung der Randpassivierung (Abbildung 6.12) aufgrund der mechanischen Natur des Polierverfahrens konnte festgestellt werden. Des Weiteren zeigte sich, dass mit Abtragsraten von 0.1µm/min, CMP-Prozesszeiten von ≥4h wirtschaftlich gesehen nicht für eine Massenfertigung geeignet sind.

Eine Lösung für das Problem der unzureichenden Planarisierung ist entweder die Erhöhung der Abtragsraten von BCB und/oder die Reduzierung der Materialdeposition außerhalb der Gräben. Die Erhöhung der Polierabtragsrate konnte nur mit Hilfe unterschiedlicher Aushärtegrade des BCBs erreicht werden [265].

Für die Eliminierung des BCB-Überstandes außerhalb der Gräben besteht die Möglichkeit, anstelle des bisher genutzten Lochstencils eine an das Grabenlayout angepasste, strukturierte Schablone zu nutzen. Hiermit erfolgt eine lokale Materialabscheidung, während die nicht bedruckbaren Chipbereiche geschützt werden.

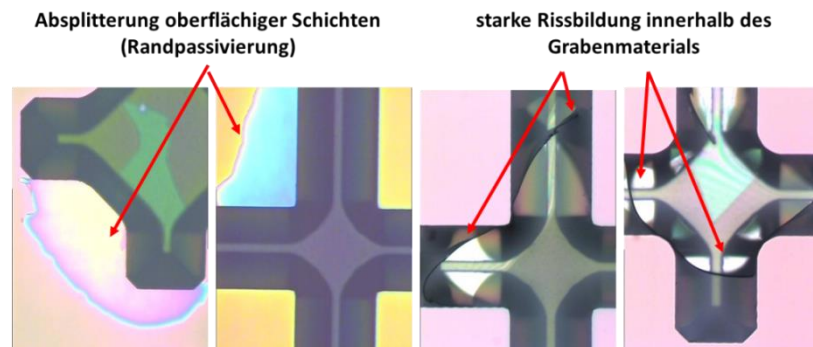


Abbildung 6.12: Absplitterung der Randpassivierung und Rissbildung im Verfüllmaterial aufgrund mechanischer Belastungen während der chemischen-mechanischen BCB-Planarisierung

Aufgrund der heute stetig steigenden Miniaturisierung werden die Schablonen meist mit Hilfe von hochgenauen Laserverfahren strukturiert. Die Öffnungen wiederum definieren dabei die zu bedruckenden Flächen, wobei zu berücksichtigen ist, dass es i.d.R. zu Abweichungen zwischen der Fläche der Stencilöffnung und der bedruckten Fläche auf dem Substrat kommen kann.

Abbildung 6.13 zeigt mögliche Layoutgeometrien für eine rechteckige Grabenstruktur. Die Stencilöffnungen (weiss) sind nur über dem Graben angeordnet. Da eine planare Entfernung des BCBs sehr schwierig ist, sollte eine Materialdeposition nur im Grabenbereich erfolgen. Hierfür sind die Stencilöffnungen im Vergleich zur Grabenstruktur geometrisch kleiner dimensioniert, um eine Materialdeposition außerhalb des Grabens zu reduzieren. Das Stencil besitzt dabei eine Stärke von 80µm.

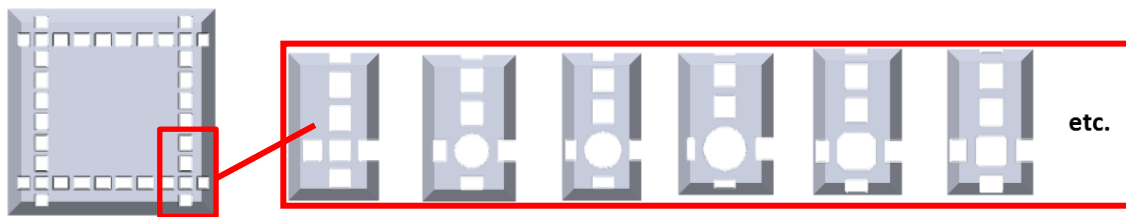


Abbildung 6.13: Layout einer strukturierten Stencilschablone (grau) mit geometrisch unterschiedlichen Öffnungen (weiss)

Der auf das Verfüllmaterial ausgeübte Druck wird im Wesentlichen durch die Art und Form des Rakels (*engl. squeegee*) bestimmt. Je nach Verfüllmaterial kommen Rakel aus Aluminium oder elastomere Verbindungen zum Einsatz. Dabei wird ein hoher Druck bei geringer Vorschubgeschwindigkeit durch eine Rakel mit einer Flanke von $\leq 45^\circ$ generiert. Nachteile ergeben sich dadurch, dass ein hoher Druck dafür sorgt, dass Druckmaterial unter die Stencilstege gedrückt wird und somit zu einer Brückenbildung (*engl. wet bridge*) am Fuß der Druckstrukturen führt (Abbildung 6.14).

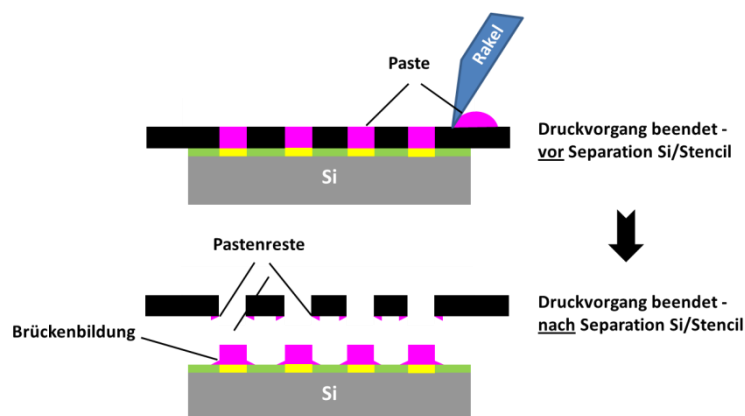


Abbildung 6.14: Separationsvorgang zwischen Substrat und Stencil (nach [267])

Dieser Effekt wird durch die geringe Viskosität des Verfüllmaterials noch verstärkt. Aufgrund des hohen Anteils an flüchtigen Verbindungen kommt es bereits nach dem Flow-Fill zu einem erheblichen Volumensverlust, der nur über die Stencildicke kompensiert werden kann. Reduziert man den Verfülldruck durch eine Rakel mit einem größeren Winkel (80-90°) und erhöht man die Printgeschwindigkeit, resultiert hieraus meist eine unvollständige Verfüllung.

Zusätzlich kann es vorkommen, dass ein Teil des Druckmaterials an der unteren Stencilseite haften bleibt. Die Ursache hierfür liegt im Wesentlichen in den wirkenden Kapillarkräften, die bei der Trennung zwischen Substrat und Stencil entstehen und das Material mitreißen. Das Material wird dann beim nächsten Druckvorgang durch den Justage- und Fixierungsprozess lokal auf dem Wafer verteilt.

Mit steigender Anzahl der Druckvorgänge und/oder sinkendem Abstand der Strukturen (*engl.* pitch) steigt somit die Gefahr einer unerwünschten Verbindung zwischen den erzeugten Geometrien. Um in der Massenfertigung nicht zusätzliches Material von der vorherigen Scheibe auf das Substrat zu bekommen, sind die Anlagen i.d.R. mit einer unteren Stencilreinigung ausgerüstet, welche das Material nach einer bestimmten Anzahl an Druckvorgängen entfernt.

Eine Erhöhung der BCB-Viskosität kann durch eine Zugabe von SiO_2 -Partikeln erreicht werden. Mit der hieraus resultierenden pastenähnlichen Substanz ist eine qualitative Steigerung der Druckresultate möglich. Nachteile zeigen sich vor allem in der inhomogenen Verteilung des Verfüllmaterials in Abhängigkeit von der Druckrichtung.

Gräben senkrecht zur Druckrichtung werden nur ansatzweise gefüllt, während die Gräben parallel zur Druckrichtung nur einen geringen Fehlstand aufweisen. Die Ursachen für die lokalen Unterschiede des Verfüllungsgrades liegen vor allem in der künstlich gesteigerten Viskosität und Haftkraft der Verbindung. Durch die erhöhte Viskosität folgt eine erhebliche Veränderung der Fließfähigkeit des Materials, so dass eine vollständige Verfüllung nicht gewährleistet werden kann.

Der durch die Rakel induzierte Druck kann eine vollständige Verfüllung senkrecht zur Druckrichtung orientierter Gräben nicht gewährleisten. Eine Optimierung des Verfüllungsgrads kann durch Anwendung eines Doppeldrucks (Rakel vor und zurück) erreicht werden, was zu Fehlständen von nur noch 8-15µm führt. Gleichzeitig sorgt jedoch die erhöhte Haftkraft des Materials zu einer verstärkten Adhäsion am Rakel. Hierdurch verarmt das Verfüllmaterial an der Kontaktfläche Rakel/Stencil, so dass bei einem Doppeldruck das bereits in den Gräben vorhandene Material wieder herausgezogen wird. Dieses Phänomen ist beim Einsatz von hochviskosen Lotpasten bereits bekannt und kann kommerziell durch spezielle Druckköpfe kompensiert werden, die während des Druckvorgangs das Material unter Druck in die Gräben pressen. Alternativ wäre eine Senkung der Viskosität während der Rakelbewegung durch eine lokale Wärmebestrahlung denkbar.

Das Phänomen, dass es selbst bei einer im Vergleich zur Grabenweite reduzierten Stencilöffnung außerhalb des Grabens zur Generierung eines Materialüberstandes kommt, ist ebenfalls durch den Effekt der Kapillarkraft erklärbar. [Abbildung 6.15](#) erläutert schematisch das Prinzip.

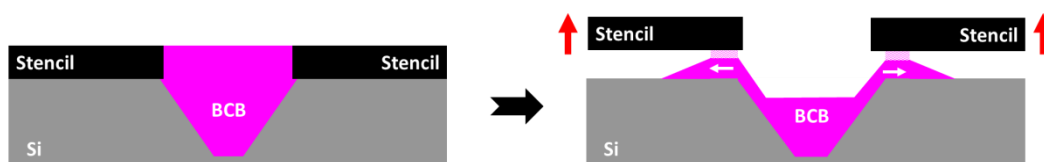


Abbildung 6.15: Resultierende Wirkung der Kapillarkräfte beim Trennvorgang zwischen Stencil und Substrat

Werden Substrat und Stencil nur langsam getrennt, wird in Abhängigkeit von der Oberflächenspannung des BCBs dieses aus dem Graben angehoben, bis es bei einem ausreichend hohen Abstand zu einem Filmabriss und einer BCB-Deposition auf der aktiven Chipfläche kommt. Durch Erhöhung der Trenngeschwindigkeit zwischen Stencil und Substrat kann das hochviskose Material der Kapillarkraft nicht schnell genug folgen und es kommt frühzeitig zu einem Materialabriss an der unteren Seite des Stencils. Hieraus resultiert eine erhebliche Reduzierung des Materialüberstandes im Randbereich des Grabens (s. [Abbildung 6.16](#)).

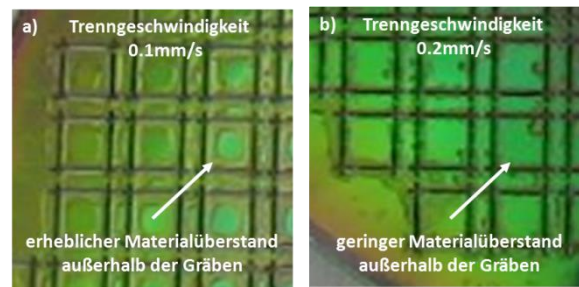


Abbildung 6.16: Materialüberstand in Abhängigkeit der Separationsgeschwindigkeit [mm/s] zwischen Stencil und Substrat mit a) 0.1mm/s und b) 0.2mm/s

Eine vollständige Lösung des Problems der Materialadhäsion kann hierdurch jedoch nicht erfolgen. Aus diesem Grund werden heute kommerziell verfügbare Stencilschablonen mit entsprechenden Nanomaterialien beschichtet, welche eine erhöhte Oberflächenspannung (Kontaktwinkel) zu den üblichen Printmaterialien aufweisen und damit keine oder nur eine sehr geringe Adhäsion mit dem Stencilmaterial zulassen. Hierdurch kann nicht nur ein Ankleben des Verfüllmaterials auf der Unterseite des Stencils auf ein Minimum reduziert werden, sondern auch die typischen Kriech- und Ausbreitungseffekte, die während des Trennvorgangs zwischen Substrat und Stencil aufgrund von Kapillarkräften wirken. [267]

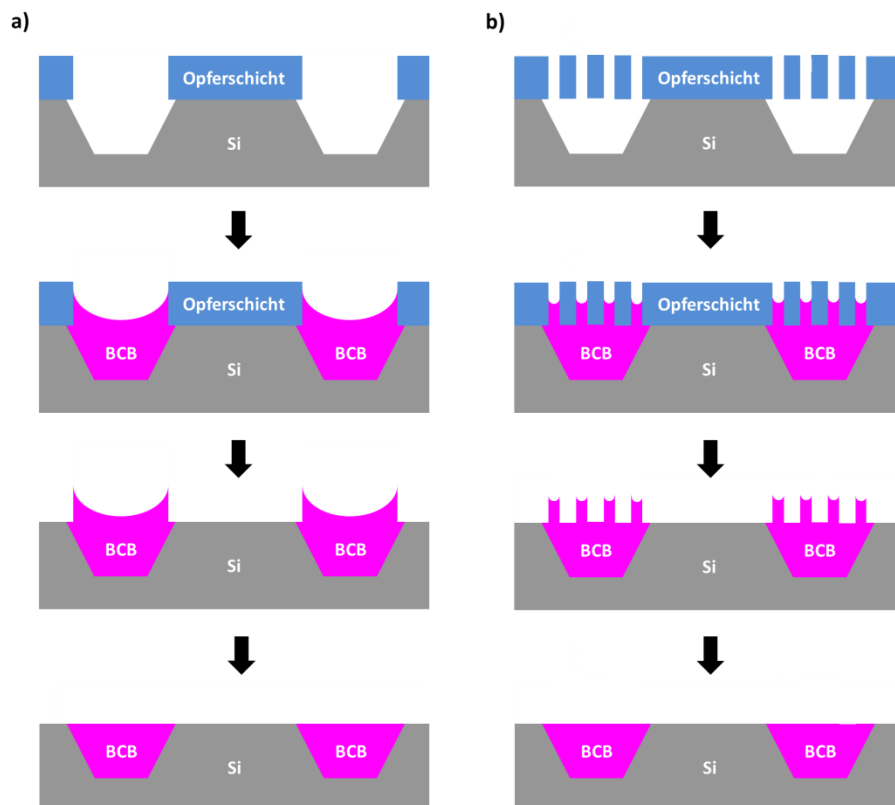


Abbildung 6.17: Kompensation des Grabenfehlstands und Materialüberstandes außerhalb der Gräben durch Anwendung eines Lift-Offs mit Hilfe einer applizierten, temporären Opferschicht mit a) einfacher und b) strukturierter Öffnung

Sollten diese Maßnahmen immer noch unzureichend sein, kann alternativ der Materialüberstand außerhalb der Gräben und auch ein Fehlstand im Graben mit Hilfe eines sog. Lift-Offs kompensiert werden.

Hierfür erfolgt die Abscheidung einer ausreichend dicken Opferschicht. Im Gegensatz zum Stencil-Prozess verbleibt diese jedoch nach der Grabenverfüllung auf dem Substrat. Nach der Aushärtung des Verfüllmaterials kann die Opferschicht aufgrund der hohen chemischen Stabilität des BCBs wieder selektiv entfernt werden.

Eine Abscheidung des Verfüllmaterials außerhalb der Gräben erfolgt nicht. Die für die Verfüllung notwendigen Öffnungen in der Opferschicht sollten somit den Grabendimensionen entsprechen. Dabei sind sowohl einfache ([Abbildung 6.17a](#)) als auch multiple Öffnungsstrukturen ([Abbildung 6.17b](#)) denkbar.

Multiple Öffnungen haben den Vorteil, dass nach der Entfernung der Opferschicht das BCB bereits strukturiert ist und somit leichter oberhalb des Grabens planarisiert werden kann. Nachteil der Lift-Off-Methode ist, dass mit den bisher ermittelten Materialfehlständen von $\geq 40\mu\text{m}$ die Schichtdicke der Opferschicht ebenfalls in diesem Bereich liegen muss. Eine Abscheidung geeigneter Schichtmaterialien mit Hilfe thermischer oder chemischer Methoden (CVD) mit einer Dicke von $>3\mu\text{m}$ ist in der Regel nicht möglich. Alternativ kann das Grabensubstrat mit einem weiteren Substrat auf Basis von Silizium oder Glas reversibel (z.B. Kleben) oder irreversibel (z.B. über anodische Bondprozesse) verbunden werden. Standardisierte Schleif- und Polierverfahren sind in der Lage, das Opferschichtsubstrat präzise auf bis zu $5\mu\text{m}$ zu dünnen. Anschließend erfolgt die Strukturierung mit Hilfe einer Lithographie und eines Ätzprozesses. Alternativ kann aber auch ein vorstrukturiertes Substrat (z.B. Glas) als Opferschicht auf den Systemwafer aufgebracht werden. Des Weiteren kann über die applizierte Opferschicht die Generierung der Grabenstruktur mit Hilfe eines anisotropen nasschemischen Ätzprozesses erfolgen.

Sowohl das Drucken über einen Stencil als auch das Aufschleuderverfahren sind für die Verfüllung bei einer ausreichend hohen Opferschichtdicke mit der Lift-Off-Methode kompatibel. Letztendlich ist die Anwendung des beschriebenen Verfahrens nach den gesetzten Anforderungen und prozessintegrativen Gesichtspunkten zu beurteilen.

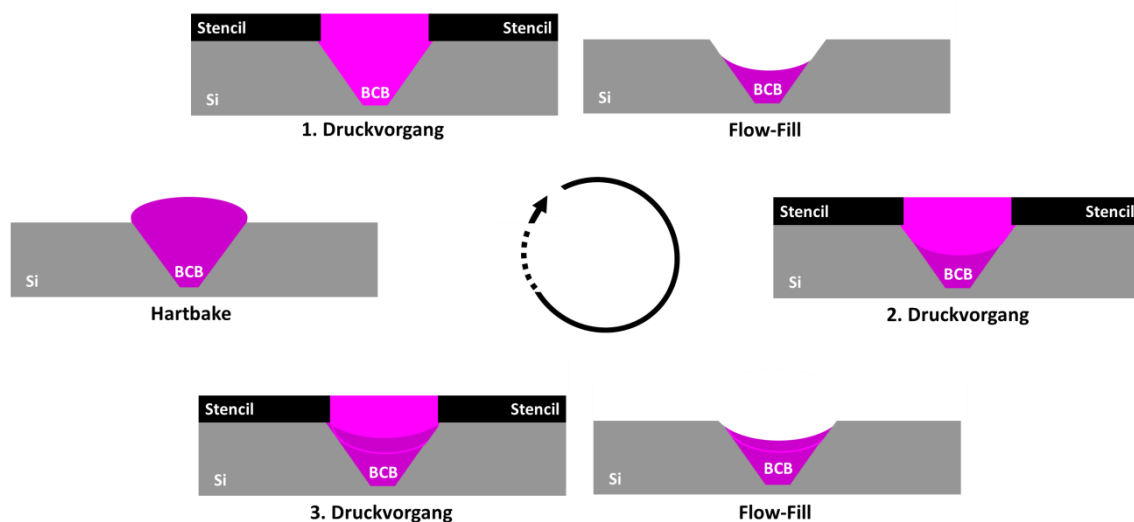


Abbildung 6.18: Schematische Darstellung der Kompensation des Volumenverlustes durch wiederholte Druck- und Flow-Fill-Vorgänge

Interne Untersuchungen haben gezeigt, dass eine Kompensation des Volumenverlustes durch die Austreibung flüchtiger Verbindungen (Flow-Fill) mit Hilfe der wiederholten Anwendung des Druck- und Flow-Fill-Vorgangs erreicht werden kann. Mit den in [Abbildung 6.13](#) gezeigten strukturierten Stencil ist es somit möglich, auch einen Materialüberstand über dem Graben zu erzeugen ([Abbildung 6.18](#)).

[Tabelle 6.4](#) fasst die mit dem Profilometer gemessenen BCB-Strukturhöhen bzw. Verfüllungsgrade in Abhängigkeit von den Druckvorgängen zusammen. Positive Werte beschreiben dabei den generierten Materialüberstand.

Nach jedem Druckvorgang erfolgt ein Flow-Fill bei 120°C für 8min. Für die Beurteilung des Füllstands der Eckbereiche wird beispielhaft die Chipecke 8 (s. [Tab. D. 2](#)) mit den größten geometrischen Dimensionen (open area) vermessen.

Tabelle 6.4: Mögliche Strukturhöherzeugung und Grabenfüllstände bei Verwendung eines strukturierten Stencils mit BCB als Verfüllmaterial, Rakeldoppeldruck und Flow-Fill zwischen den Druckvorgängen

Druckanzahl	BCB-Stufenhöhe (planar) [μm]	BCB-Füllstand im Graben [μm]	BCB-Füllstand in Ecke 8 [μm]
1x + Flow-Fill (#28)	+31	-8	n.a.
2x + Flow-Fill (#25)	+45	+21	+18
3x + Flow-Fill (#07)	+53	+32	+27
4x + Flow-Fill (#24)	+51	+29	+27

Auch hier ist eine Planarisierung des erzeugten Materialüberstandes notwendig. Die geringen Abtragsraten gehärteter BCB-Schichten und die daraus resultierenden Prozesszeiten der genutzten Plasma- und Polierverfahren schließen bisher eine Anwendung der Prozesse aus. Für die Realisierung einer defektfreien, planaren Oberfläche ist somit einer Modifikation des Materials und/oder Methode notwendig.

Wie bereits erwähnt erlaubt die Zusammensetzung des BCBs nach [Abbildung 6.4](#) in Abhängigkeit von der Curetemperatur und -zeit auch nur eine teilweise (partielle) Härtung des Materials [265]. Nach [262] erlaubt ein Polymerisationsgrad von 75-82% die sukzessive Abscheidung weiterer BCB-Schichten und/oder anderer Materialien (z.B. Metalle) ohne Einschränkung der BCB-Eigenschaften. Die für den sog. Soft-Cure notwendigen Prozessparameter sind typischerweise 40min bei 220°C. Die typischen CMP-Abtragsraten liegen hier jedoch nur in einem Bereich von 0.2μm/min.

Mit einem BCB-Aushärtegrad von 56% (190°C, 120min) lassen sie die CMP-Abtragsraten auf 3.3μm/min erhöhen. Aufgrund des nur teilweise gehärteten BCBs ist während des Polierens ein gewisses "dishing" und ein hieraus resultierender Materialfehlstand zu erwarten. Besonders im Randbereich in den Ecken der Grabenstruktur können Füllstände von bis zu 850nm generiert werden ([Tabelle 6.5](#)).

Tabelle 6.5: Verfüllungsgrad von Gräben mit teilgehärtetem BCB nach der Planarisierung mit Hilfe des CMP-Verfahrens

Füllstand [nm]			
Mitte		Rand	
Graben	Ecke 8	Graben	Ecke 8
-160	-250	-300	-850

Dies sollte jedoch für die Funktionsfähigkeit des Bauelements nicht kritisch sein, da die Genauigkeit der Ätztiefe ebenfalls nur in diesem Bereich liegt. Eine erhöhte Rissbildung der Schichten konnte nicht beobachtet werden. Die Ursache hierfür liegt vor allem in der elastischen Natur des nur teilweise gehärteten Verfüllmaterials.

Eine vollständige Verfüllung nasschemisch erzeugter Gräben mit einem planaren Abschluss kann mit Hilfe des Stencil-Printverfahrens unter folgenden Voraussetzungen gewährleistet werden:

- (i) Verwendung eines strukturierten Stencils zur lokalen Deposition;
- (ii) Modifikation der Viskosität des Verfüllmaterials, z.B. mit Hilfe von SiO₂-Partikeln;
- (iii) wiederholte Anwendung des Druck- und Flow-Fill-Vorgangs;
- (iv) Teilcure des Verfüllmaterials zur Erhöhung der Abtragsrate bei der Planarisierung mit Hilfe von chemisch-mechanischen Polierverfahren.

6.2.4 Weitere Verfüllmethoden

Neben der bisher beschriebenen Schablonendruckmethode besteht auch die Möglichkeit, eine lokale Verfüllung nasschemisch erzeugter Gräben mit Hilfe sog. Ink-Jet-Verfahren zu gewährleisten.

Seit Mitte der 80er Jahre wird das Ink-jet-Printing kommerziell für das Bedrucken von Papier genutzt. Wesentlicher Vorteil der heute in der Halbleitertechnologie eingesetzten Methode ist, dass unterschiedliche keramische, metallische oder polymerartige Materialien direkt und strukturiert aufgebracht werden können. Herkömmlichen Verfahren, wie die Fotolithographie oder die stromlose Galvanik, sind dagegen nicht nur zeitintensiv und aufwendig, sondern produzieren in der Regel einen hohen chemischen Abfall.

Das direkte Schreiben von Strukturen vereinfacht nicht nur die Prozessführung, sondern reduziert gleichzeitig auch deren Kosten. Ein weiterer Vorteil der Ink-Jet-Print-Verfahren ist, dass diese vor allem für die Abscheidung funktioneller Schichten auf temperaturempfindlichen Substraten geeignet sind.

Ink-Jet-Drucker bestehen in der Regel aus einer Serie von Düsen (*engl.* nozzles), aus denen ein Tintenstrahl oder einzelne Tropfen direkt auf das zu bedruckende Substrat gesprüht werden. Je nach Verfahren unterscheidet man somit zwischen dem Drucken mit einem kontinuierlichen Tintenstrahl (*engl.* continuous ink jet, CIJ) oder mit Hilfe einzelner Tropfen (*engl.* drop on demand, DOD)

Bei der Tintenstrahlmethode wird der Tintenstrahl über einen piezoelektrischen Wandler so moduliert, dass dieser gleichmäßig in einzelne Tropfen zerfällt (**Abbildung 6.19**). Über eine Ladeelektrode werden die einzelnen Tropfen mehr oder weniger stark elektrostatisch aufgeladen und über eine Ablenkelektrode, je nach Ladung, abgelenkt. Je nach Typ gelangen so die geladenen oder ungeladenen Tropfen auf das Substrat. Nicht benötigte Tropfen werden dem Tintenkreislauf zugeführt.

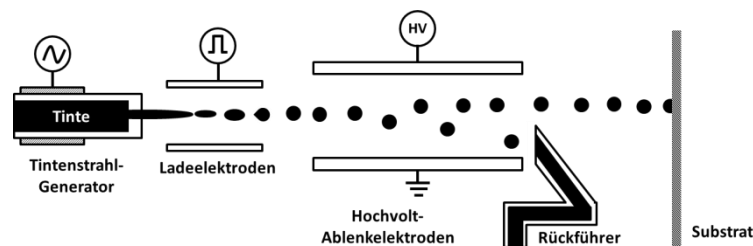


Abbildung 6.19: Schematische Darstellung Ink-Jet-Printings mit der Tintenstrahlmethode (nach [268])

Im Gegensatz hierzu wird bei den DOD-Druckern nur der Tropfen ausgestoßen, der auch tatsächlich benötigt wird. Dabei unterscheidet man prinzipiell zwischen zwei Arten von Techniken: Bubble-Jet und Piezo-Jet.

Beim Bubble-Jet (**Abbildung 6.20a**) wird mit Hilfe eines Heizelements eine winzige Dampfblase erzeugt. Die Ausbreitung der Blase und der hierdurch entstehende Druck führen dann zu einem Ausstoß eines Tintentropfens. Durch das Kollabieren der Blase wird über die wirkenden Kapillarkräfte automatisch Tinte aus dem Reservoir nachgefüllt. Heutige Heizelemente arbeiten mit einer Frequenz von 10kHz bis 24kHz.

Beim Piezo-Jet wird der piezoelektrische Effekt ausgenutzt, der bei Anlegung einer Spannung zu einer Verformung keramischer Elemente führt und somit für den Ausstoß des Tropfens sorgt (**Abbildung 6.20b**). Die Größe des Tropfens lässt sich dabei über die Größe des elektrischen Impulses steuern. Die Frequenz der Piezokristalle kann bis zu 23kHz betragen.

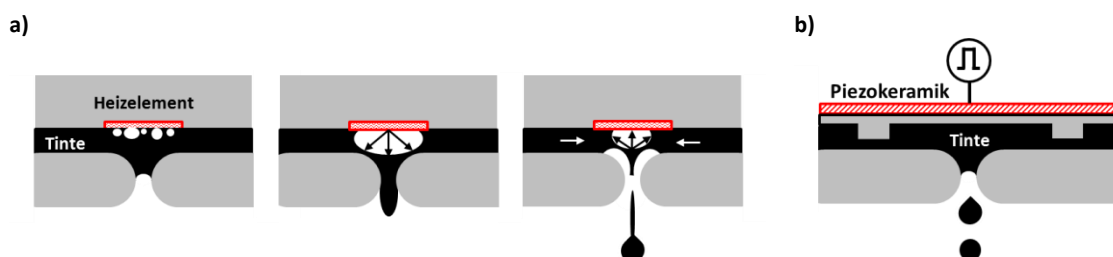


Abbildung 6.20: Schematische Darstellung des Ink-Jet-Printings mit der a) Bubble-Jet-Methode und b) Piezo-Jet-Methode (nach [268])

Die Herausforderungen der Verfahren liegen je nach Material in der Formulierung geeigneter Tinten, die nicht nur die Charakteristik und Stabilität des Tropfenausstoßes bestimmen, sondern auch die Qualität der gedruckten Struktur. Die Tropfengröße liegt typischerweise in einem Bereich von 50-60µm [32], wobei ihre Positioniergenauigkeit eine Auflösung von bis zu 1440x720 Punkten pro Zoll (*engl.* dpi, dots per inch) beträgt.

Um eine Veränderung der Viskosität der zu untersuchenden Printmaterialien durch Austreibung leicht flüchtiger Lösungsmittel ausschließen zu können, kommt in dieser Arbeit ein Ink-Jet Printer nach der Methode des Piezo-Jets zum Einsatz ([Abbildung 6.21](#)).

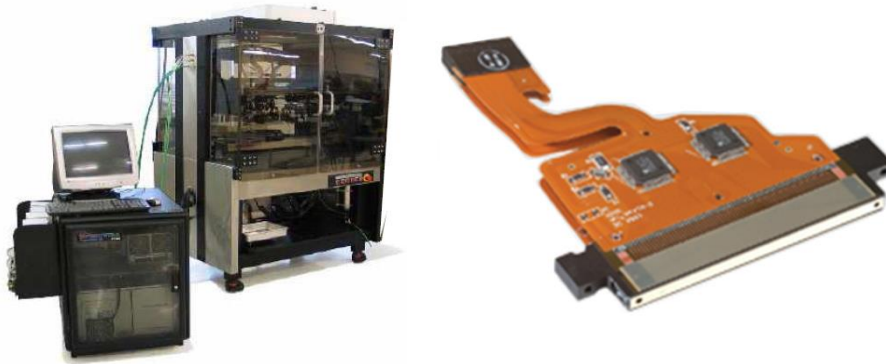


Abbildung 6.21: Aufbau des Ink-Jet-Printers (links) und Druckkopfes für Polyimid (rechts)

Vorteil gegenüber dem Bubble-Jet-Verfahren ist vor allem die geringere Temperaturbelastung des Druckmediums. Mit dem hier vorliegenden Druckkopf kann pro Tropfen ca. 90µl appliziert werden.

[Abbildung 6.22](#) zeigt den mit einem Profilometer gemessenen Grad der Grabenfüllung nach einer unterschiedlichen Anzahl an Druckvorgängen (1x, 5x, 10x).

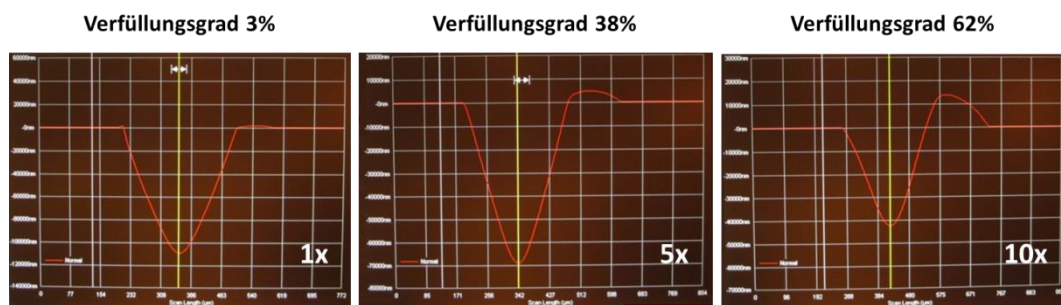


Abbildung 6.22: Verfüllungsgrad eines Grabens in Abhängigkeit von der Anzahl der Druckvorgänge mit Hilfe des Ink-Jet-Printings von Polyimid

Als Verfüllmaterial wird Polyimid verwendet, da BCB relativ schnell zu einer Verstopfung der Düsen sorgt. Durch eine entsprechende Einstellung der Viskosität ist sowohl die Verwendung von BCB als auch anderer Verbindungen als Druckmaterial denkbar.

Aus dem ermittelten Grad der Verfüllung lässt sich die Anzahl der Druckvorgänge, mit der eine vollständige Füllung der Gräben möglich ist, auf 16 abschätzen ([Abbildung 6.23](#)).

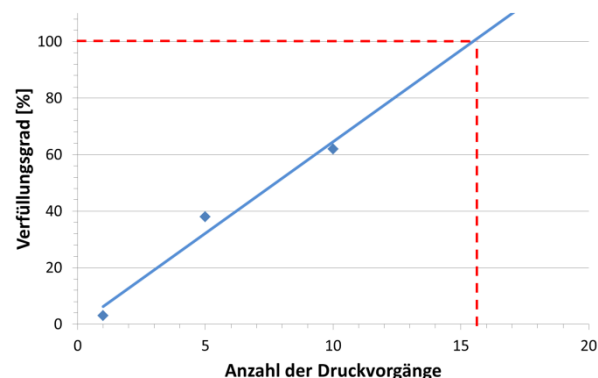


Abbildung 6.23: Abschätzung der Anzahl der Ink-Jet-Druckvorgänge für eine vollständige Grabenfüllung

Ein Nachteil des Verfahrens zeigt sich vor allem in der nötigen Prozesszeit. Für einen Druckvorgang werden im Durchschnitt 4s benötigt. Für eine vollständige Verfüllung sind somit 64s notwendig. Die Füllung aller 729 Gräben auf einem 6 Zoll Wafer würde somit etwa 13h dauern, ohne Berücksichtigung der Zeit für die Neujustage der Düsen pro Graben. Eine Beschleunigung des Prozesses könnte durch eine Erhöhung des Düsendurchmessers, der Düsenanzahl und/oder Druckköpfe im System gewährleistet werden.

Eine Art Weiterentwicklung des Ink-Jet-Print-Verfahrens ist die sog. Q-Jet-Druckmethode ([Abbildung 6.24](#)). Bei diesem Verfahren wird eine homogenere Materialdeposition entweder über elektrostatische Anziehung oder mit Hilfe eines pneumatischen Pumpsystems erzielt. In dieser Arbeit kommt für die Verfüllung der erzeugten Gräben ein pneumatisches Q-Jet-System zum Einsatz.

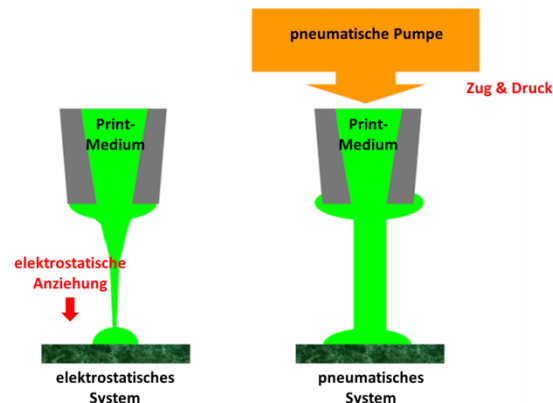


Abbildung 6.24: Schematische Darstellung der Q-Jet-Printings mit einem elektrostatischen System (links) und einem pneumatischen System (rechts) (nach [259])

[Abbildung 6.25](#) zeigt eine mit Silikon vollständig verfüllte Grabenstruktur. Die Verfahrwege des Druckkopfes sind dabei im Bild gekennzeichnet.

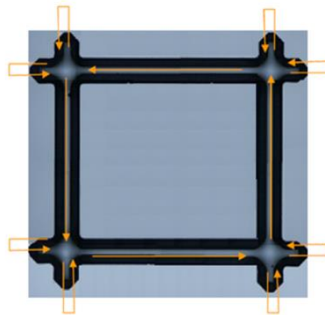


Abbildung 6.25: Beispiel einer mit Silikon vollständig gefüllte Grabenstruktur mit Hilfe des Q-Jet-Printverfahrens

Durch einen erhöhten Düsendurchmesser und dem zusätzlich applizierten pneumatischen Druck kann die Prozesszeit für eine vollständige Grabenfüllung auf 48s gesenkt werden. Auf Waferlevel ist somit für die Füllung aller 729 Gräben eine Zeit von knapp 10h zu veranschlagen. Durch Erhöhung des Düsendurchmessers, der Düsenanzahl und/oder Druckköpfe im System kann prinzipiell die Prozesszeit weiter minimiert werden. Im Vergleich zum Ink-Jet-Printverfahren zeigt sich bei der Q-Jet-Methode eine wesentlich höhere Justiergenauigkeit der Düsen, wodurch die Generierung eines Materialüberstandes außerhalb des Grabens nahezu nicht erfolgt.

6.2.5 Temperaturstabilität und Durchbruchfestigkeit von BCB

Eine weitere wichtige Anforderung (s. [Abschnitt 6.1](#)) an das Verfüllmaterial ist vor allem die Temperaturstabilität, da in der weiteren Prozessfolge oftmals unterschiedliche Temperaturschritte (z.B. für Passivierungen, Metallisierungen und Ausheilung) zur Anwendung kommen. Auch das hier vorliegenden Bauelementkonzept benötigt einen Ausheilprozess (*engl.* anneal) von $>380^{\circ}\text{C}$ für mehr als 2h. Polymere sind in der Regel nicht geeignet höheren Temperaturen von $\geq 250^{\circ}\text{C}$ langfristig standzuhalten.

BCB hingegen soll lt. Datenblatt des Herstellers [260] auch langfristig für Temperaturen von $>350^{\circ}\text{C}$ geeignet sein, ohne dabei großartig an Volumen zu verlieren. Ein vollständiger Polymerisierungsgrad von BCB wird bei einer Glasatemperatur T_G im Bereich von 400°C angegeben.

Untersuchungen an planaren Schichten haben ergeben, dass dies nicht der Fall ist. [Abbildung 6.26](#) zeigt den Materialverlust an BCB beschichteten Substraten in Abhängigkeit von der Zeit bei Temperaturen $>380^{\circ}\text{C}$ unter Inertgas-Atmosphäre. Die entsprechenden Schichtdicken wurden mit Hilfe des Profilometers gemessen und mit Hilfe von REM-Querschnittsaufnahmen verifiziert.

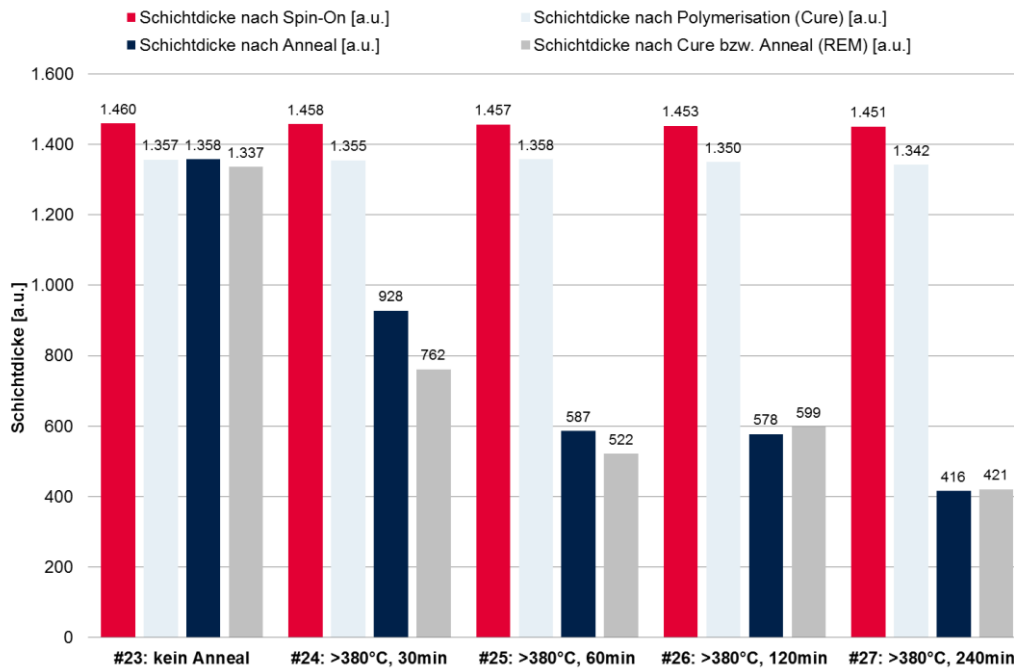


Abbildung 6.26: Volumenverlust planarer BCB-Schichten bei $>380^{\circ}\text{C}$ in Abhängigkeit von der Prozesszeit

Der Materialverlust dünner BCB-Schichten liegt nach einem Flow-Fill und Hartbake (Cure) bei den hier getesteten Schichtdicken typischerweise zwischen 7% und 9%. Durch Erhöhung des Feststoffanteils könnte dies noch weiter reduziert werden. Erhöht man die Temperatur auf $>380^{\circ}\text{C}$, so kommt es durch die Abspaltung organischer Gruppen zu einer Dekomposition des Materials. Bereits nach 30min bei Temperaturen von $>380^{\circ}\text{C}$ reduziert sich die untersuchte Schichtdicke um mehr als 31%. REM-Aufnahmen zeigten im Randbereich sogar eine Schichtdickenreduzierung von fast 44%. Die Tendenz setzt sich mit steigender Prozesszeit fort. Bei einer Dauer von 4h sinkt bei BCB die Materialstärke auf weniger als ein Drittel der ursprünglichen Schichtdicke. Somit erfüllt BCB nicht die notwendigen Anforderungen an die Temperaturstabilität.

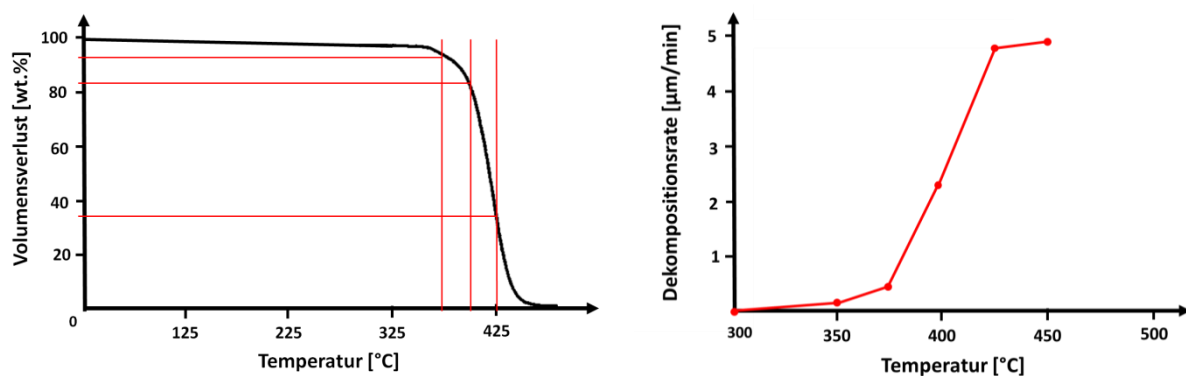


Abbildung 6.27: Volumenverlust (links) und Dekomposition (rechts) von Polynorbornen in Abhängigkeit von der Temperatur [257], [269]

Auch andere Materialien wie Polyimid, Silicon und Epoxy zeigten nicht die geforderte Temperaturstabilität und einen erheblichen Volumensverlust während der Prozessierung. Polynorbornen hingegen zeigt nach 1h nur einen Shrink von bis zu 17% in Abhängigkeit von den Prozesszeiten bei Temperaturen $380^{\circ}\text{C} < T < 420^{\circ}\text{C}$ unter Intergasatmosphäre (Abbildung 6.27).

Die Ursache hierfür liegt in der relativ hohen Dekompositionstemperatur von maximal 425°C . [257] Auch wenn eine Zerstörung der intermolekularen Verbindungen bei einer Temperatur $380^{\circ}\text{C} < T < 425^{\circ}\text{C}$ nicht stattfindet, führen Temperaturen von $>380^{\circ}\text{C}$ zu einer strukturellen Veränderung im Material, die Einfluss auf dessen Durchbruchfestigkeit hat.

Als Nachweis zeigt Abbildung 6.28 die gemessene Durchbruchfestigkeit zweier Polynorbornen-Verbindungen in Abhängigkeit von ihrer Vorbehandlungszeit unter Ausheilbedingungen ($T > 380^{\circ}\text{C}$, Inertgas-Atmosphäre).

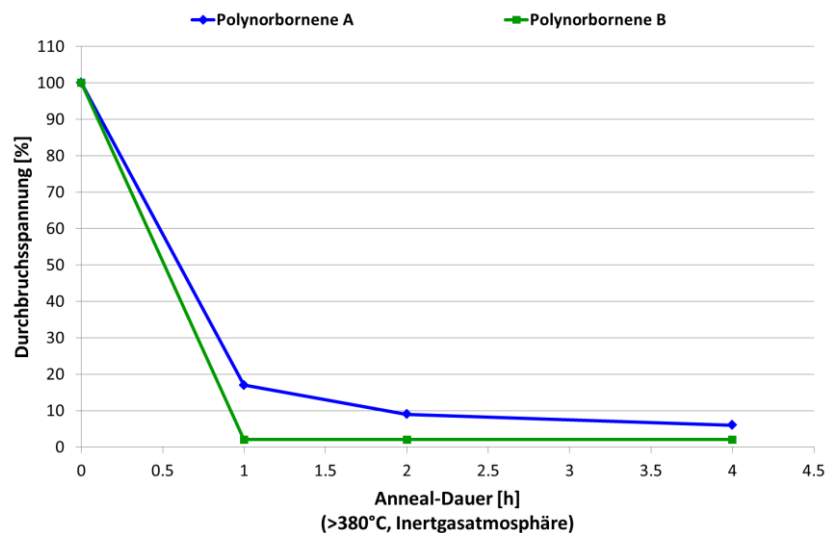


Abbildung 6.28: Einfluss der Ausheiltemperatur ($T > 380^{\circ}\text{C}$) auf die maximal erreichbare Durchbruchspannung von Polynorbornen-Verbindungen in Abhängigkeit von der Prozesszeit

Aus einer einstündigen Belastung der Polynorbornenschicht A für $T > 380^{\circ}\text{C}$ unter Inertgas-Atmosphäre resultiert eine Reduzierung der maximal erreichbaren Durchbruchspannung auf 17%. Mit steigender Dauer der Temperaturbehandlung sinkt dieser Wert kontinuierlich, und liegt nach mehr als 4h nur noch bei 6%. Die Polynorbornen-Verbindung B zeigt bereits nach 1h ein Minimum in der erreichbaren Durchbruchspannung von 2%, deren Wert sich auch mit steigender Dauer des Ausheilprozesses nicht weiter verändert. Somit erfüllt auch Polynorbornen insgesamt nicht alle an das Verfüllmaterial gesetzten Anforderungen.

6.2.6 Fazit

Eine vollständige Verfüllung der in Kapitel 4 und Kapitel 5 generierten Gräben mit Hilfe von dielektrischer Materialien (z.B. Oxide, Nitride), die grundsätzlich die elektrischen Anforderungen an die Verfüllung erfüllen könnten, erweist sich aufgrund der hier vorliegenden Grabendimensionen und der heute typischen zur Verfügung stehenden CVD-Methoden als ungeeignet. Der Einsatz der Materialien und Abscheideverfahren ist jedoch durchaus denkbar für die Realisierung einer Kontaminations- (metallisch, alkalisch, Ladungen) und Feuchtebarriere im aktiven Chipbereich (Seitenwände und Oberfläche).

Die Verfüllung großer Volumen erfolgte deshalb mit Hilfe von Verbindungen auf Polymer- und Siliconbasis. Für die ganzflächige oder lokale Abscheidung der Materialien wurden sowohl Spin-Coating- als auch unterschiedliche Druckverfahren (Sieb bzw. Schablonendruck, Inkjet- und Q-Jet-Printing) erprobt. Aufgrund der Geometrie der Gräben kann die Spin-Coating-Methode deren vollständige Verfüllung nur durch Generierung eines massiven Materialüberstands gewährleisten, der nur unter erheblichen Aufwand und/oder Beschädigung des Grabendielektrikums selektiv wieder entfernt werden kann.

Dagegen besitzt das Stencil-Print-Verfahren ein hohes Potential die geforderte Qualität hinsichtlich des geforderten Grades der Verfüllung gewährleisten zu können. Sowohl planar als auch lokal lässt sich mit Hilfe vorstrukturierter Schablonen die Deposition hochviskoser Flüssigkeiten realisieren. Die typischen beim Aufrakeln generierten Fehlstände lassen sich durch eine künstliche Steigerung der Viskosität (z.B. Zugabe von SiO_2 -Partikel) und durch eine zyklische Deposition größtenteils vermeiden. Die Erzeugung eines erhöhten Überstandes am Grabenrand durch die bei der Trennung Systemscheibe/Schablone wirkenden Kapillarkräfte ist jedoch noch als kritisch anzusehen und bedarf einer weiteren Optimierung der Methode.

Alternativ ist eine Prozessierung ähnlich eines Lift-Offs mit Hilfe einer temporären stabilen Hartmaske als Opferschicht (z.B. Glas, Folie) denkbar. Hierdurch können sowohl Fehlstände als auch Materialüberstände außerhalb der Gräben vollständig vermieden werden.

Eine Entfernung der Materialüberstände im Randbereich kann mit Hilfe von chemisch-mechanischen Polierverfahren (*engl.* chemical mechanical polish, CMP) erfolgen. Eine Steigerung der Abtragsrate lässt sich durch eine nicht vollständige Aushärtung (Teilcure) des Verfüllmaterials erreichen. [265] Gleichzeitig konnte hierdurch auch die Rissbildung in den Materialien auf ein Minimum reduziert werden.

Auch andere Druckmethoden, wie das Ink-Jet- oder Q-Jet-Printing sind prinzipiell geeignet, eine vollständige Verfüllung von Grabenstrukturen mit großem Volumen zu gewährleisten. Die Wirtschaftlichkeit der Verfahren wird momentan noch durch die relativ langen Prozesszeiten limitiert. Eine weitere Optimierung durch Erhöhung des Düsendurchmessers bzw. der Düsenanzahl ist jedoch denkbar.

Während die hier getesteten Materialien hinsichtlich ihrer selektiven Deposition und Bearbeitung für die Verfüllung von großvolumigen Gräben geeignet sind, werden die Anforderungen an die Temperaturstabilität oftmals nicht erfüllt. Bereits Temperaturen von 350°C führten zur Dekomposition der Verbindungen auf Polyimid- und Silikonbasis. Auch wenn lt. Hersteller beispielsweise ein vollständiger Polymerisierungsgrad von BCB bei einer Glasktemperatur von 400°C erreicht ist, führte eine Langzeitprozessierung (von 4h) zu einem unüberbrückbaren Volumensverlust.

Auch Materialien wie SOG zeigten bereits bei erhöhten Temperaturen ($\sim 350^\circ\text{C}$) einen erheblichen Materialshrink von etwa 20%.

Polynorbornen ist prinzipiell für eine Langzeitbehandlung für Temperaturen zwischen 380°C und 430°C geeignet. Die Temperaturen führen jedoch zu einer Veränderung der Durchbruchfestigkeit der Verbindung, so dass eine Anwendung des Materials zur Verfüllung für das hier vorliegende Konzept nicht zielführend ist.

Neben der zusätzlichen sehr labilen mechanischen Stabilität des Verbundes, die eine weitere Prozessierung (z.B. die Vereinzelung durch dicke organische Schichten) erschwert, erweisen sich vor allem die Temperaturstabilität der in [Tabelle 6.1](#) aufgeführten Materialien sowie die Veränderung der Durchbruchfestigkeit mit höherem Temperaturbudget als nachteilig. Ein Einsatz der Verbindungen mit den hier gesetzten Anforderungen ist somit stark limitiert.

Eine möglich Alternative zu den bisher getesteten Materialien ist die Verwendung von Glas als Verfüllmaterial. Aufgrund der hervorragenden inerten Eigenschaften von Glas als Passivierung werden nicht nur die Anforderungen hinsichtlich der Barrierefunktion gegenüber Kontaminationen erfüllt, sondern auch die Schutzfunktion gegenüber umweltspezifische Einflüsse (z.B. Feuchte, Fremd- und Oberflächenladungen). Aufgrund der entsprechenden mechanischen Robustheit und Dicke der Passivierung bleibt die Seitenkante des aktiven Zellenbereichs auch nach der Vereinzelung des Wafers defektfrei, da das Glas die Ausbreitung von Vereinzelungsdefekten (Chipping, Cracks) verhindert. Somit können zusätzlich hohe Leckströme im Sperrfall des Bauelements eliminiert werden, und das Glas gewährleistet den Erhalt der Funktion des Bauelementes.

Eine detailliertere Beschreibung von Glas als Verfüllmaterial, seine Vor- und Nachteile und eine mögliche Methode zur Deposition folgen in den nachfolgenden Abschnitten.

6.3 Verfüllung vertikaler Randstrukturen mit Glas

Wie bereits erwähnt sind aufgrund der dimensionalen Abmessungen der bisher erzeugten vertikalen Randabschlüsse herkömmliche thermische Abscheideverfahren und/oder Depositionen aus der Gasphase (CVD) nicht für die vollständige Verfüllung der Ätzgräben mit geeigneten Isolationsmaterialien geeignet.

Die in [Abschnitt 6.2.1ff.](#) bereits erläuterten Versuche eine Verfüllung großer Volumen mit den heute typischen zum Einsatz kommenden Dielektrika auf Polymer- (Imid, BCB, Epoxy, PNB,...) oder Silikonbasis zu bewerkstelligen, sind besonders in Hinblick auf die Temperaurstabilität (Shrink) und Durchbruchfestigkeit problematisch. Somit muss ein alternatives Dielektrikum gefunden werden, dessen Deposition sowohl eine vollständige Verfüllung der Gräben als auch die in [Abschnitt 6.1](#) definierten Anforderungen gewährleisten kann.

Das hier vorliegende Konzept setzt deshalb auf eine vollständige Grabenverfüllung mit Glas. Glas als Passivierung erfüllt dabei nicht nur die Anforderungen hinsichtlich der geforderten Temperaurstabilität und Spannungsfestigkeit, sondern schützt gleichzeitig die Chipkante vor Kontaminationen (ionisch, metallisch) und äußeren umweltspezifischen Einflüssen (z.B. Feuchte). Seine geringe Leitfähigkeit und geringe Defektdichte sorgen für ein ideales Abschirmverhalten gegenüber Fremdladungen.

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Glaspassivierung lassen sich über einen weiten Bereich mit der Art der Glaszusammensetzung variieren. Somit gibt es nicht nur Alkaliionen- und Bor-freie Gläser (Neutralgläser), sondern auch Gläser die optimal an den Ausdehnungskoeffizienten von Silizium (z.B. Borofloat 33) angepasst sind. Hierdurch kann eine hohe Stressfreiheit für das aktive Grundmaterial nach Verfüllung der Gräben gewährleistet werden.

Des Weiteren verhindert eine dicke Glaspassivierung die Ausbreitung von mechanischen oder thermischen Defekten (Chipping, Cracks), die sich bei der Vereinzelung des Si-Wafers durchs Sägen oder Lasern vom Ritzrahmen bis ins aktive Zellenfeld ausdehnen können. Die Seitenkante des aktiven Bereiches bleibt somit defektfrei, so dass hohe Leckströme eliminiert werden.

Die nicht erforderliche Seitenwanddotierung sowie die relativ dicke Passivierung durch Glas sind besonders in Hinblick auf die Montage der Chips vorteilhaft, da metallische Lote auf der Seitenwand das elektrische Verhalten nicht negativ beeinflussen können. Des Weiteren schützt das Glas die aktiven Bereiche vor weiteren Kontaminationsquellen, wie dem Flussmittel beim Löten oder der Press- und Vergussmasse beim Modulaufbau.

Zusammenfassung der Vorteile von Glas als Passivierung:

- hohe thermische Stabilität von Glas (für Hochtemperaturprozesse geeignet);
- kein Volumenverlust (kein shrink);
- hohe mechanische und chemische Stabilität, alterungsbeständig;
- an das Grundmaterial angepasster Ausdehnungskoeffizient (CTE);
- irreversible insitu-Verbindung;
- gute Barriere-Eigenschaften (metallisch, ionisch, Feuchte);
- hohe Isolationsfestigkeit und hohe dielektrische Durchbruchfestigkeit;
- Unebenheiten auf der planaren Glasoberfläche können durch mechanische und/oder chemische Verfahren entfernt werden;
- Materialanforderungen und -parameter durch Zusammensetzung variierbar (z.B. eine geringe thermische Belastung, da der Ausdehnungskoeffizient von Glas an andere Halbleitermaterialien angepasst werden kann);
- keine Kristalldefektausbreitung (Chipping) ins aktive Silizium nach dem Glassägen;
- kostengünstig;
- Vielzahl von Strukturierungsmöglichkeiten (Schleifen, Ätzen, Sägen, Fräsen, Bohren, Lasern, Pressen...) (s. [Abbildung 6.54](#)).

6.3.1 Verfüllung mit Hilfe von Glaspasten und -pulver

Das Verfahren für die Abscheidung von Glas ist im Wesentlichen vom physischen (Aggregat)Zustand abhängig. Eine Verwendung des bereits beschriebenen Spin-Coating-Verfahrens ist nur mit den sog. Spin-On-Gläsern möglich. Aufgrund des hohen Lösungsmittelanteils zeigten diese bereits einen erheblichen Shrink von 20% bei Temperaturen von $\sim 350^\circ\text{C}$.

Eine weitere Möglichkeit stellt das Einbringen von Glas durch entsprechende Pasten und Pulver oder durch das Einschmelzen von sog. Glas-Frits dar. Diese Art der Glasprozessierung wird heutzutage als Verbindungstechnik (*engl.* bonding) von Wafern und Werkstoffen wie Metalle, Glas oder Keramiken genutzt.

Auch die Kapselung mikromechanischer Strukturen ist mit diesem Verfahren weit verbreitet. Die entsprechenden Glasverbindungen werden deshalb auch umgangssprachlich als sog. Glaslote bezeichnet. Zwischen Raum- und Schmelztemperatur durchlaufen die Gläser i.A. einen Zähigkeitsbereich von bis zu 20 Zehnerpotenzen. Für die Verbindungstechnik mit Hilfe von Glaspasten oder -pulver ist die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur eine maßgebliche Eigenschaft, die über den Zustand des Glasmaterials entscheidet.

Prinzipiell unterscheidet man zwischen zwei Arten von Glasloten.

Stabile Glaslote verhalten sich wie herkömmliche Gläser, d.h. sie verändern ihre Eigenschaften während des Lötvorganges nicht. Beim Wiedererhitzen der Lötstelle zeigt die Erweichung des Lotes die gleiche Temperaturabhängigkeit wie beim vorhergegangenen Lötprozess. Wird der Transformationspunkt (Übergangspunkt) des Glases erreicht, wird dieses in eine zähflüssige Phase überführt. Das Fließverhalten sorgt dabei für eine gewisse Planarisierung der Oberflächen. Diese Tatsache ist besonders für die Güte einer Bondverbindung entscheidend.

Der Vorgang des Fließens ist i.A. zeit- und temperaturabhängig, d.h. je höher die Temperatur, desto geringer die notwendige Zeit für eine zufriedenstellende Verbindung. Umgekehrt gilt, dass bei niedrigen Temperaturen nur mit sehr langen Zeiten und eventuell durch zusätzlichen Druck eine adäquate Verlötung realisierbar ist. [270]

Kristallisierende Glaslote dagegen besitzen i.d.R. eine erhöhte Kristallisationsneigung, so dass diese während des Lötprozesses in einen keramikartigen, polykristallinen Zustand übergehen. Im Verlauf der Kristallisation steigt die Viskosität um mehrere Größenordnungen an, so dass weitere Fließvorgänge unterdrückt werden. Dies ermöglicht eine wesentlich höhere thermische Wiederbelastung der Lötverbindung. [270]

Für die Bondverbindung werden keine externen Potentiale (wie z.B. beim anodischen Bonden) oder hohe Temperaturen benötigt. Die oftmals hermetische Versiegelung der in Glas eingebrachten Strukturen und die hohe Zuverlässigkeit gegenüber äußeren Einflüssen (z.B. Temperatur und Feuchte) sind weitere Vorteile dieser Technik. Der Ausdehnungskoeffizient (*engl.* coefficient of thermal expansion, CTE) des Glases sollte jedoch an die zu verbindenden Werkstoffe bzw. an das Substratmaterial angepasst sein, um mechanischen Spannung bzw. eine Schädigung der Verbundpartner zu vermeiden. Weitere zu berücksichtigende Faktoren für die geeignete Auswahl eines Glaslotes sind sowohl die maximal zulässige Löttemperatur und Anwendungstemperatur der Lötzone als auch deren chemisches Verhalten [270].

Glas in Form einer Paste kann mit der bereits beschriebenen Schablonendruckmethode aufgebracht werden, während Pulver und Frits mit sog. Rüttelplatten appliziert werden, die gewöhnlich für das Entlüften viskoser Medien oder Separieren bzw. Verdichten von Schüttgütern eingesetzt werden. Das Substrat wird dabei mit einer Frequenz von 10Hz bis 110Hz zum Vibrieren gebracht. Hierdurch kommt es zu einer Verdichtung des aufgetragenen Glaspulvers bzw. der -Frits.

Alle Verbindungen können zusätzlich mit entsprechenden Lösungsmitteln soweit verdünnt werden, dass ihre Abscheidung auch mit Hilfe des Spin-Coating-Verfahrens möglich ist.

Um Transformationstemperaturen (Glastemperatur T_G) von $<450^\circ\text{C}$ zu gewährleisten, werden Glaspasten meist mit bleihaltigen Verbindungen (z.B. Bleioxid) versetzt, die den Glaspunkt T_G senken. Auch die Anwendung von zinkhaltigen Silikatglaspasten in Verbindung mit Blei ist weit verbreitet.

Nachteil der bleihaltigen Verbindungen ist vor allem, dass diese die Bindungsstärke am Interface Si/Glas durch Präzipitationen (Fällung) schwächen [271]. Neben Glas und einem entsprechenden Lösungsmittel, um die Viskosität einzustellen, enthalten die Pasten i.d.R. noch organische Binder- und anorganische Füllsubstanzen.

Anorganische (keramische) Füllpartikel, z.B. $\text{Mg}_2\text{Al}_3[\text{AlSi}_5\text{O}_{18}]$ oder Bariumsilikat, haben dabei die Aufgabe den Ausdehnungskoeffizienten zwischen Glas und Silizium anzupassen [271]. Die organischen Binder sorgen für einen einheitlichen Zusammenhalt sämtlicher Komponenten innerhalb der Paste. Die Glaspartikelgrößen liegen typischerweise in einem Bereich zwischen $1\mu\text{m}$ und $40\mu\text{m}$ [272].

Die Auswahl einer geeigneten Paste bzw. eines Pulvers richtet sich vor allem nach der zur Verfügung stehenden Depositionsmethode, dem Substratmaterial und dem erlaubten Temperaturbudget.

Eine Fusion der Glaspartikel wird durch einen Temperaturschritt erreicht bei dem sämtliche Lösungsmittel und Binder ausgetrieben werden. Das zur Aushärtung der Pasten notwendige Temperaturprofil ist im Wesentlichen abhängig von der Zusammensetzung des Glaslotes.

Prinzipiell kann zwischen 4 Phasen unterschieden werden. [Abbildung 6.29](#) zeigt am Beispiel einer Glaspaste vom Typ *FERRO 11-155* die thermischen Prozessbedingungen für die Überführung der Paste in einen soliden Glasverbund.

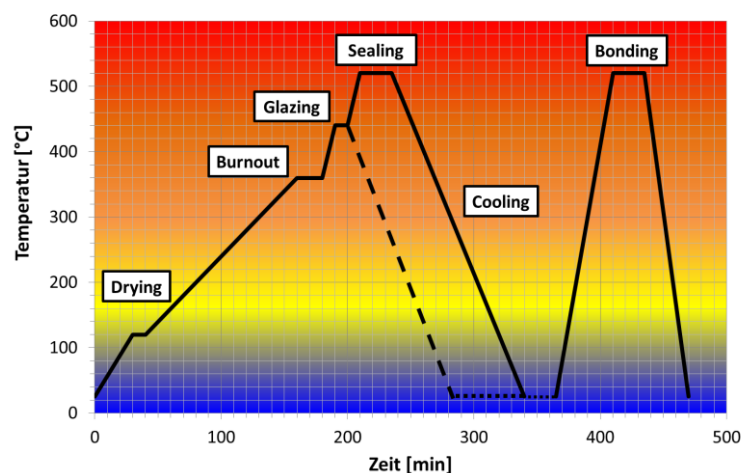


Abbildung 6.29: Temperaturprofil für die Aushärtung einer Glaspaste vom Typ *FERRO 11-155* [273]

Nach der Deposition erfolgt im ersten Schritt eine Trocknung der Paste (*engl. drying*) bei $100\text{--}120^\circ\text{C}$ für $10\text{--}15\text{min}$, die für eine Austreibung des Lösungsmittels sorgt. Für die Entfernung der Binderkomponenten (*engl. burn out* oder *preglazing*) sind höhere Temperaturen von 360°C notwendig. Die für diesen Schritt erforderlichen Prozesszeiten liegen dabei in einem Bereich von $20\text{--}30\text{min}$. Nicht vollständig abgedampfter Binder kann zu einer verringerten Haftfestigkeit der Glasverbindung führen oder zu einer erhöhten Blasenbildung beitragen.

Im vorletzten Schritt erfolgt in Abhängigkeit vom Glasmaterial ein sog. Vorschmelzen bzw. eine Vorverglasung (*engl. glazing*) der Verbindung bei Temperaturen von $425\text{--}450^\circ\text{C}$ und Zeiten von $5\text{--}15\text{min}$. Hierbei kommt es zu einem Zusammenschmelzen der Glas- und Füllpartikel und zur Generierung eines festen Verbundes zwischen Silizium und Glas. Während des Schmelzprozesses sinken sowohl die Porosität als auch die Schichtdicke des Glases signifikant. [272], [274] Ab diesem Punkt ist das Glasmaterial soweit stabil, dass ein Verfließen der aufbrachten Struktur nicht mehr möglich ist. Für die endgültige Stabilisierung der Glasverbindung ist im letzten Schritt diese auf die sog. Vorschmelztemperatur zu bringen (*engl. sealing* or *firing*). Typische Temperaturen liegen im Bereich von $475\text{--}550^\circ\text{C}$. Dieser Temperaturzyklus benötigt etwa $15\text{--}30\text{min}$. Prinzipiell kann das mit Glas beschichtete Substrat nach dem Glazing-Prozess eine unbestimmte Zeit gelagert werden, bevor es weiterprozessiert wird. Nach Abkühlung kann es mit einem anderen Substrat direkt verbunden (gebondet) werden. Hierfür reicht es, das Glaslot einmal kurzzeitig ($15\text{--}30\text{min}$) auf die angegebene Vorschmelztemperatur zu bringen und unter Druck beide Substrate miteinander zu verpressen (*engl. bonding*).

Abbildung 6.30 zeigt die Querschnittaufnahme dreier mit Glaslot verbondeter Glassubstrate.

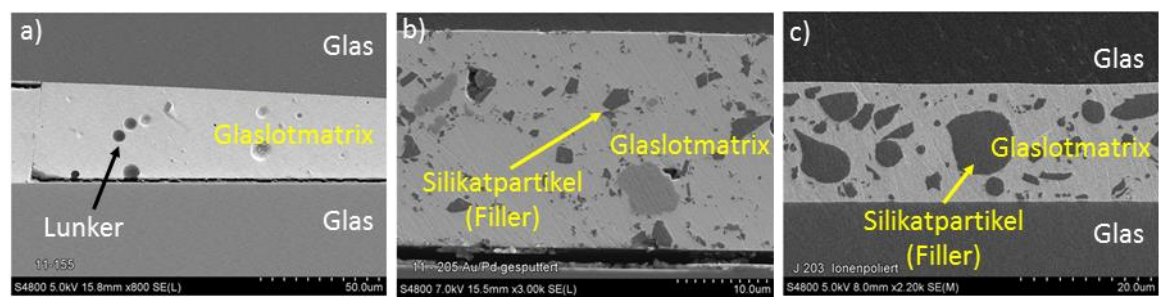


Abbildung 6.30: Querschnittaufnahme (REM) einer irreversible Verbindung zweier Glassubstrate mit Hilfe eines Glaslotes des Typs a) FERRO 11-155 (Pb-haltig), b) FERRO 11-205 (Pb-frei) und c) DieMAT J203 (Pb-frei) (nach [275])

Das Glaslot wird mit Hilfe des Stencil-Printverfahren mit einer Dicke von 50µm planar aufgebracht, während die Aushärtung mit dem in Abbildung 6.29 dargestellten Temperaturprofil erfolgt.

Nach dem Sealing wird ein zusätzliches Glassubstrat aufgelegt und der gesamte Verbund mit einem Gewicht beschwert, um einen ausreichenden Druck für die Bondverbindung zu generieren. Für die Realisierung einer hochwertigen Bondverbindung sind in der Realität weitere Faktoren, wie z.B. das Ausdehnungs-, Shift- und Benetzungsverhalten der Substrate und Bondwerkzeuge, zu berücksichtigen. Nähere Informationen hierzu findet man in der entsprechenden Fachliteratur [272], [275], [276], [277]

Abbildung 6.30 verifiziert die Ausbildung einer hermetische Glasschicht für eine formschlüssige, irreversible Verbindung beider Substrate. Prinzipiell ist hiermit eine Verfüllung nasschemisch erzeugter Gräben möglich.

Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass die hier vorliegende Verbund mit einer ursprünglichen Glaslotdicke von 50µm realisiert wurde. Nach Anwendung des in Abbildung 6.29 gezeigten Temperaturprofils inkl. des Bondvorgangs zeigt sich ein Materialshrink von bis zu 50%. Ein weiterer möglicher Nachteil der bisher eingesetzten Glaslote ist deren Zusammensetzung. Analysen mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (engl. energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX) haben laut [275] bzw. [278] folgende Bestandteile in den jeweiligen Glaslotverbindungen gezeigt (Tabelle 6.6).

Tabelle 6.6: Bestandteile unterschiedlicher Glaslotverbindung laut EDX Analyse [278]

Glaslot Typ	Hauptbestandteil lt. Hersteller	Weitere Bestandteile
Ferro 11-155 (Pb-haltig)	SiO ₂	Al, C, O, Pb, Si, Zn
Ferro 11-205 (Pb-frei)	SiO ₂	Al, Bi, Cu, K, Mg, O, Si, Zn
DieMat J203 (Pb-frei)	SiO ₂	Al, Bi, C, Mg, O, Si, Zn

Der relativ hohe Blei- bzw. Bismutanteil, der vor allem an der Grenzfläche Si/Glas zu einer Kontamination (und Ladungsgenerierung) im aktiven Randbereich führen kann, ist in den Glaslotverbindungen als kritisch einzustufen.

Für die Verfüllung der Gräben wird deshalb ein Glaslot auf Basis von Borsilikatglas verwendet, dessen thermischer Ausdehnungskoeffizient mit $3.25 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ an das Siliziumsubstrat angepasst ist. Ein Zusatz von Füllpartikeln oder blei- bzw. bimuthaltige Verbindungen zur Anpassung des CTEs sind somit nicht notwendig.

Über das organische Bindersystem liegen keine Angaben vor. Es ist jedoch fraglich in wieweit eine Trocknung und ein Binderausbrand bei Schichtdicken von bis zu 130µm (~Grabentiefe) realisierbar sind. Die Glaspartikelgröße ist mit durchschnittlich 5µm angegeben. Für die Transformation der Paste in einen soliden Glasverbund wird ein ähnliches Temperaturprofil wie in Abbildung 6.29 angegeben.

Während aufgrund des geringen Lösemittelanteils auf eine Trocknungsphase verzichtet werden kann, sind die notwendigen Prozesszeiten für das Austreiben der organischen Binder höher angesetzt (Abbildung 6.31).

Der sog. Burnout erfolgt bei ca. 350°C für etwa 60min. Für die Vorverglasung ist die Glaspaste abermals bei höheren Temperaturen von bis zu 680°C zu prozessieren, da blei- oder bismuthaltige Komponenten, die für gewöhnlich die Vorschmelztemperatur senken, fehlen. Beim sog. Glazing-Schritt wird die Temperatur von 680°C für ca. 30min gehalten. Für die Stabilisierung des rein auf Borsilikatglaspartikeln basierenden Lotes ist eine Sealingtemperatur von etwas über 700°C für 20min aufrecht zu erhalten (nicht gezeigt).

Für die Beurteilung der Verfüllqualität wird die Paste mit Hilfe eines Rakels ganzflächig auf das Substrat aufgetragen. Das Glasmaterial außerhalb der Gräben wird dabei so gut wie möglich entfernt. Die durch die Lagerung entstandene Entmischung von Glasanteil und Binder kann durch eine entsprechende Durchmischung unmittelbar vor der Deposition eliminiert werden. Die hieraus resultierende Untermischung von Luft stellt sich jedoch als nachteilig heraus.

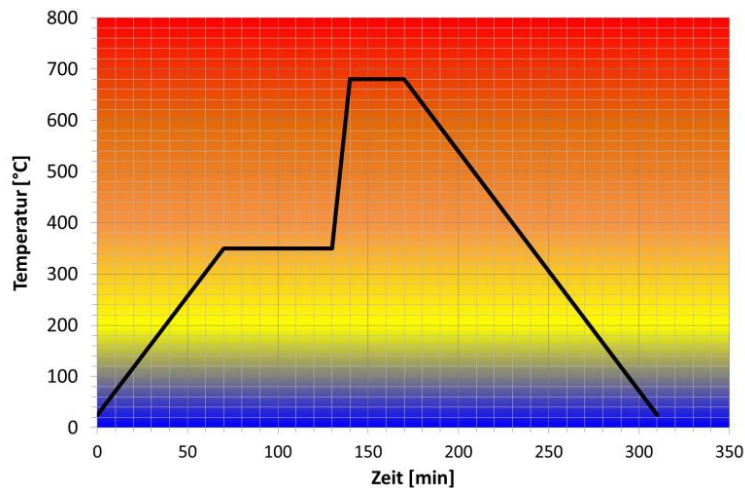


Abbildung 6.31: Temperaturprofil für die Aushärtung (Glazing) einer Glaspaste auf Basis von reinem Borsilikatglas [279]

Abbildung 6.32 zeigt die mit Glaslot verfüllten Gräben nach dem Vorschmelzen. Auch wenn ein sog. Anglasen, d.h. die Verschmelzung der Glaspartikel und die irreversible Verbindung mit dem Silizium durchgehend erfolgt sind, sorgt der erhöhte Luftanteil in der Paste und in den Gräben für die Generierung erheblicher Lunker (engl. voids) innerhalb des Verfüllmaterials. Des Weiteren sind deutliche Schwankungen der Glasschichtdicke innerhalb des Grabens sichtbar. Auch in [276] konnten mit Hilfe eines ähnlichen Lotes der Fa. *Schott* keine guten Bondergebnisse erzielt werden. Hier zeigte sich vor allem das unvollständige Aufschmelzen des Glases durch eine frühzeitige Kristallisation als problematisch.

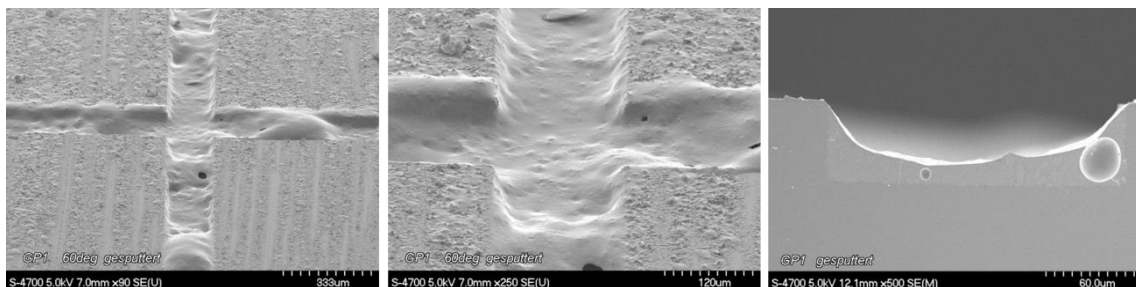


Abbildung 6.32: Querschnittsaufnahme (REM) einer unvollständigen Grabenfüllung mit Hilfe einer Glaspaste auf Basis von Borsilikatglas (Fa. Amcoss)

Alternativ kann anstelle einer Glaspaste die Grabenverfüllung auch mit Hilfe eines Glaspulvers erfolgen. Auch hier lag die durchschnittliche Glas-Partikelgröße bei etwa 5µm. Das Pulver wird ebenfalls mit Hilfe einer Rakel in die Gräben appliziert. Die für das Vorschmelzen des Pulvers notwendigen Temperaturen können dem Profil in [Abbildung 6.31](#) entnommen werden.

Abbildung 6.33 zeigt das Ergebnis der Verfüllung von Gräben mit Hilfe eines Glaspulvers.

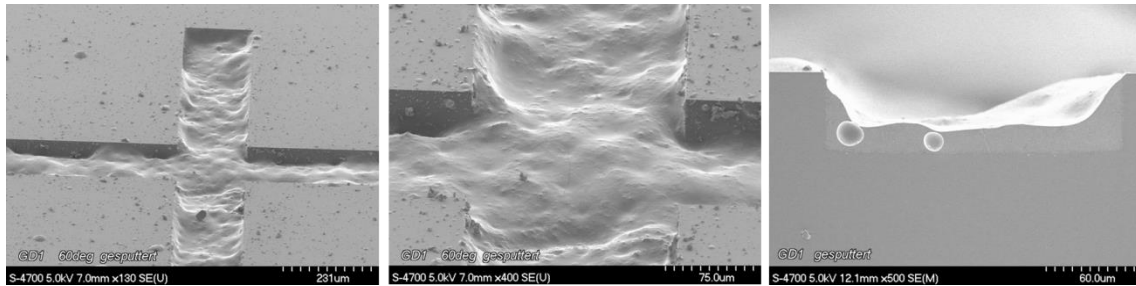


Abbildung 6.33: Querschnittaufnahme (REM) einer unvollständigen Grabenfüllung mit Hilfe eines Glaspulvers auf Basis von Borsilikatglas (Fa. Amcoss)

Das Fehlen sog. Binder- und Lösungsmittel ist ein wesentlicher Vorteil des Glaspulvers. Hierdurch kann der typische auftretende Materialshrink weiter reduziert werden.

Der Ursprung der hier gezeigten, recht inhomogenen Verfüllung mit einer verstärkten Lunkerbildung im Material liegt im Lufteinschluss nach der Deposition des Pulvers. Eine Reduzierung der Blasenbildung ist durch eine Verdichtung des Füllmaterials (z.B. über Vibrationsanregung) denkbar.

Detailaufnahmen (Abbildung 6.34) zeigen sowohl bei der Glaspaste als auch beim Glaspulver nur einen sehr geringen Anteil größerer SiO_2 -Partikel, so dass eine lunkerfreie Verfüllung durchaus gewährleistet werden könnte, wenn der Burnout bzw. das Glazing und Sealing unter Vakuum durchgeführt wird. Dies ist jedoch aufgrund der analagentechnischen Voraussetzungen vorerst nicht möglich.

Eine Kompensation des erheblichen Volumenverlustes durch das Zusammenschmelzen der Glaspartikel und dem hieraus resultierenden Materialfehlstand im Graben ist nur durch eine sukzessive und wiederholte Anwendung der Deposition und der Temperaturbehandlung möglich.

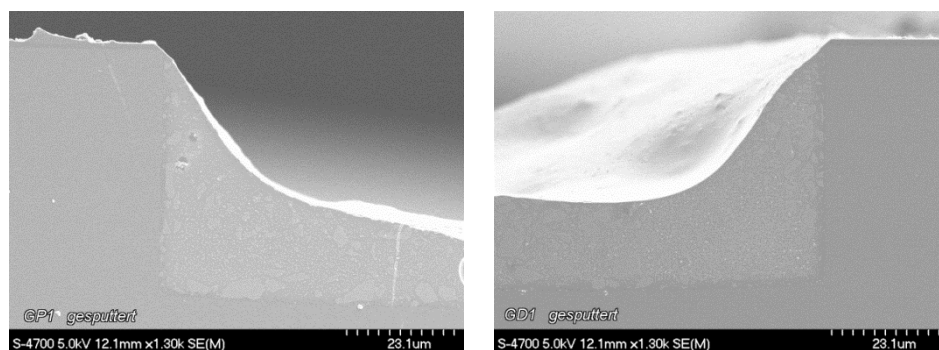


Abbildung 6.34: Schichtmorphologie von Glaspaste (links) und Glaspulver (rechts) nach dem Vorschmelzen

Eine Planarisierung der Oberfläche inklusive der Entfernung eventuell erzeugter Materialüberstände außerhalb der Gräben ist mit standardisierten Schleifprozessen in Kombination mit chemisch-mechanischen Polierverfahren möglich.

Aufgrund der bisher nur suboptimalen Verfüllqualität der Gräben mit Hilfe von Glaspasten und -pulver wird vorerst auf eine weitere Untersuchung dieser Materialverbindungen verzichtet. Sollte aus prozessintegrativen Gesichtspunkten Interesse an der hier vorliegenden Verfülltechnik bestehen, so ist eine Qualitätssteigerung der Verfüllung durch technologische Optimierungsmöglichkeiten, insbesondere durch Prozessierung unter Luftausschluss, durchaus denkbar.

6.3.2 Verfüllung mit Hilfe des Präzisionsblankpressens von Glas

Die Herstellung komplex geformter Linsen erfolgt heute größtenteils mit Hilfe von Schleif- und Polierverfahren ([Abbildung 6.35a](#)). Die Komplexität der Methoden und die damit verbundenen Kosten limitieren eine Fertigung im mittleren und hohen Stückzahlbereich.

Alternativ ist heute mit Hilfe des sog. Präzisionsblankpressens kugelförmiger Glasrohlinge (*engl.* precision glass moulding, hot embossing) eine Massenfertigung optischer Linsen von hoher Qualität denkbar, bei dem mehrere formgebende Werkzeuge in einer Anlage untergebracht werden ([Abbildung 6.35b](#)). Das Glas wird hierfür auf Temperaturen oberhalb seiner Transformationstemperatur T_G aufgeheizt [281], [282], [283], so dass das Material unter Druck plastisch verformbar wird. Eine Pressform definiert letztendlich die finale Geometrie des Rohlings, wobei im Idealfall die Oberflächenqualität der Form erhalten bleibt ([Abbildung 6.35c](#)).

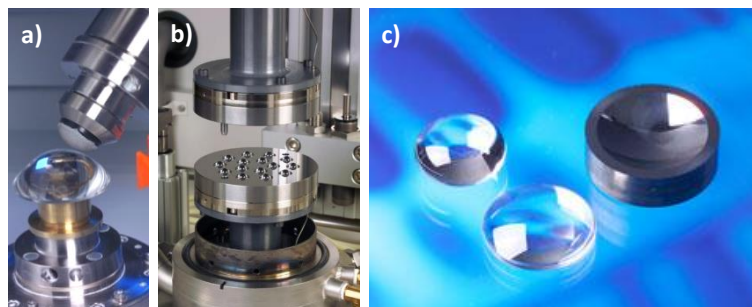


Abbildung 6.35: Verfahren zur Herstellung optischer Linsen. a) direkte Linsenfertigung über Schleif- und Polierprozesse, b) und c) mit Hilfe des Präzisionsblankpressens von Glasrohlingen [280]

Das Verfahren des Präzisionsblankpressens zeigt ein hohes Potential hinsichtlich der Qualität und der Kosten, sofern geometrisch und oberflächlich sehr präzise, glattpolierte und robuste Pressformen verwendet werden.

Aufgrund der empirischen Prozessauslegung ist der Einsatz des Verfahrens in der Mikrosystemtechnik bisher noch nicht stark etabliert. Vor allem die physikalischen Wechselwirkungen zwischen Glas und Formwerkzeug werden heute sowohl experimentell als auch simulatorisch intensiv untersucht [284], [285]. Dabei ist das Ankleben (*engl.* sticking) von Glas am Werkzeug nur ein Phänomen, das das heutige Prozessverständnis limitiert. Für die Vermeidung des Stickings ist die optimale Anpassung der eingesetzten Werkstoffe von besonderer Bedeutung.

Nur durch eine geeignete Materialkombination von Formwerkzeug und Glasmaterial kann eine defektfreie Herstellung optischer Komponenten erreicht werden.

Aufgrund der nahezu unbegrenzten Vielfalt der herstellbaren Strukturen in Abhängigkeit von der Pressform zeigt der Prozess nicht nur für optische Applikationen ein hohes Anwendungspotential. Auch die in der Halbleitertechnologie gestellten Anforderungen an die Verfüllung großer Volumina könnten hiermit erfüllt werden. Im Gegensatz zu anderen Depositionsmethoden verspricht das direkte Glas(ein)pressen eine sehr gute Konformität und Homogenität der Grabenverfüllung. [Abbildung 6.36](#) zeigt eine prinzipielle Prozesssequenz für die vollständige Verfüllung anisotrop geätzter Grabenstrukturen in Silizium.

Der Pressvorgang kann dabei in 6 Schritte unterteilt werden. Im ersten Schritt ([Abbildung 6.36a](#)) erfolgt die Beladung einer für den Pressprozess speziell ausgelegten Anlage, die in der Lage ist, die Temperatur, den Verfahrensweg und den Druck präzise einzustellen ([Abbildung 6.37](#)). Anschließend wird die Prozesskammer evakuiert ([Abbildung 6.36b](#)). Grund hierfür ist einerseits, dass der in der Atmosphäre vorhandene Sauerstoff bei den zur Anwendung kommenden Temperaturen eine stark oxidierende Wirkung auf die Werkstoffe ausübt und damit die Lebenszeit der Werkzeuge limitiert. Andererseits kann eine in den Gräben enthaltene Restatmosphäre zu einer Defektbildung in Form von Blasen im Glas führen oder sogar eine vollständige Verfüllung verhindern (s. [Abbildung 6.45](#) und [Abbildung 6.47b](#)).

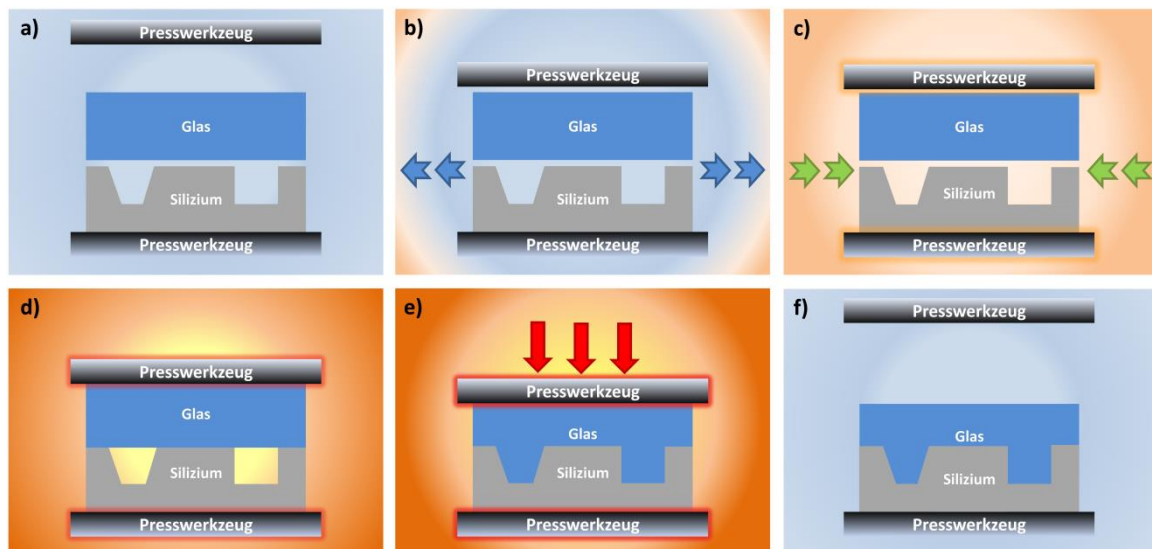


Abbildung 6.36: Sequenzabfolge des Glaspressens für die vollständige Verfüllung anisotrop geätzter Grabenstrukturen in Silizium: a) Bestückung der Anlage mit einer Pressform (hier: Silizium) und Glas, b) Evakuierung der Prozesskammer, c) Spülung der Kammer mit Stickstoff (optional), d) Aufheizphase, e) Glaspressvorgang mit mechanischem Druck, f) Abkühlphase und Probenentnahme

Optional kann im dritten Schritt (Abbildung 6.36c) die Kammer mit Stickstoff gespült werden, um so eine vollkommen inerte Prozessatmosphäre zu schaffen. Dabei sind die Presswerkzeuge nahezu vollständig geschlossen.

Ein Kontakt zwischen Werkzeug und Glasmaterial erfolgt aufgrund der thermischen Ausdehnung der Materialien erst in der Aufheizphase (Abbildung 6.36d). Als Heizsysteme werden in der Regel Infrarotlampen eingesetzt.

Wird die Arbeitstemperatur T_A erreicht, die üblicherweise zwischen der Transformationstemperatur T_G und dem sog. Erweichungspunkt T_S (engl. softening point) des Glases liegt, werden die Presswerkzeuge hydraulisch mit einem definierten Verfahrensweg geschlossen. Ist erst die definierte Distanz überwunden, wird die vollständige Verfüllung durch den anliegenden Druck und die Verweildauer definiert (Abbildung 6.36e).

Im letzten Schritt wird das gesamte System auf Umgebungstemperatur abgekühlt, so dass das entstandene Verbundsystem aus Silizium und Glas entnommen werden kann.

Während bei konventionellen Glaspresstechniken höhere Prozesstemperaturen von um 1000°C und geringe Kontaktzeiten von einigen Sekunden (0s bis 5s) üblich sind, wird das Präzisionsblankpressen bei geringeren Temperaturen und mit längeren Presszeiten durchgeführt. Auch wenn es sich damit im Grunde um einen Niedrigtemperatur-Verformungsprozess handelt, der typischerweise bei Temperaturen zwischen 500 °C und 850 °C stattfindet, müssen die zum Einsatz kommenden Presswerkzeuge nicht nur den hohen Temperaturen und Drücken standhalten können, sondern sie sollten auch gegenüber Korrosion/Oxidation und der chemischen Interaktion mit Glas resistent sein.

Des Weiteren ist für optische Zwecke die oberflächige Struktur und Polierbarkeit eine wichtige Voraussetzung bei der Auswahl des Formwerkstoffs. Werkzeuge aus Stahl sind ohne weitere Modifikation nicht für das Pressverfahren geeignet, da besonders die längeren Kontaktzeiten zu einer verstärkten Adhäsion und damit zu einem Verkleben des Glases mit dem Werkstück führen können. Ursache hierfür ist, dass es durch die hohen Prozesstemperaturen schnell zu einer Oxidation des Metalls kommt, wobei dass sich ausbildende Metalloxid die Benetzbarkeit mit dem plastisch verformbaren Glas steigert.

Nach [286] existiert dabei, je nach Glasmaterial, eine bestimmte Temperatur, bei der ein Ankleben auftritt. Wird eine bestimmte Glasviskosität unterschritten, ermöglicht die Ionendiffusion (z.B. Natrium) innerhalb des Glases eine chemische Wechselwirkung mit dem Werkzeug und die Ausbildung einer festen Bindung. [284], [286]

Eine Steigerung der Lebenszeit und die Reduzierung des Effekts des Stickings von Glas an den Formwerkzeugen kann durch deren nachträgliche Beschichtung mit harten, chemisch resistenten Schichten erreicht werden (s. [Abschnitt 6.3.4](#)) [287], [288], [289], [290], [291], [292]. Aufgrund des abrasiven Verschleißes muss die Beschichtung jedoch regelmäßig erneuert werden.

Wesentliche Merkmale der Anlagen für die praxisnahen Untersuchungen des Präzisionsblankpressens sind die Regelung der Druck- und Temperaturverhältnisse. Die Umformtemperatur liegt im Bereich der Transformationstemperatur des Glases. Um eine möglichst große Anzahl optischer Gläser mit unterschiedlichen Transformationstemperaturen verpressen zu können, sind Temperaturen bis 850 °C notwendig. Besonders hohe Anforderungen werden dabei an die Aufheiz- und Abkühlzyklen gestellt. Wird das Glas in der Presse durch Wärmeleitung über die Presswerkzeuge aufgeheizt bzw. abgekühlt, so sind in Abhängigkeit von der Glassorte unterschiedliche Aufheiz- bzw. Abkühlgeschwindigkeiten erforderlich.

[Abbildung 6.37](#) zeigt den schematischen Aufbau einer Präzisionsblankpresse für optische Linsen am Beispiel einer Anlage der Fa. *Moore Nanotechnology Systems, LLC*.

Der Aufbau der Anlagen anderer Hersteller (z.B. ToshibaTM) ist relativ ähnlich. Während das obere Formwerkzeug meist fest in der Anlage installiert ist, kann das untere Werkzeug hydraulisch präzise bewegt werden. Die Ausdehnungen der Werkstoffe infolge der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten werden dabei durch den Verfahrensweg kompensiert.

Anlagen dieser Bauart sind prinzipiell in der Lage, optische Elemente mit einem Durchmesser von maximal 140mm und einer Dicke von bis zu 20mm reproduzierbar herzustellen. In der Regel überschreiten die Durchmesserdimensionen optischer Linsen einen Bereich von 0.5-70mm nicht. Die Randbreiten liegen dabei vorzugsweise bei >1mm. Die oberflächige Rauigkeit liegt in Abhängigkeit vom Linsendurchmesser typischerweise in einem Bereich von bis zu 10nm. Weitere Informationen über die charakteristischen Kenngrößen von optischen Linsen findet man in [293], [294], [295].

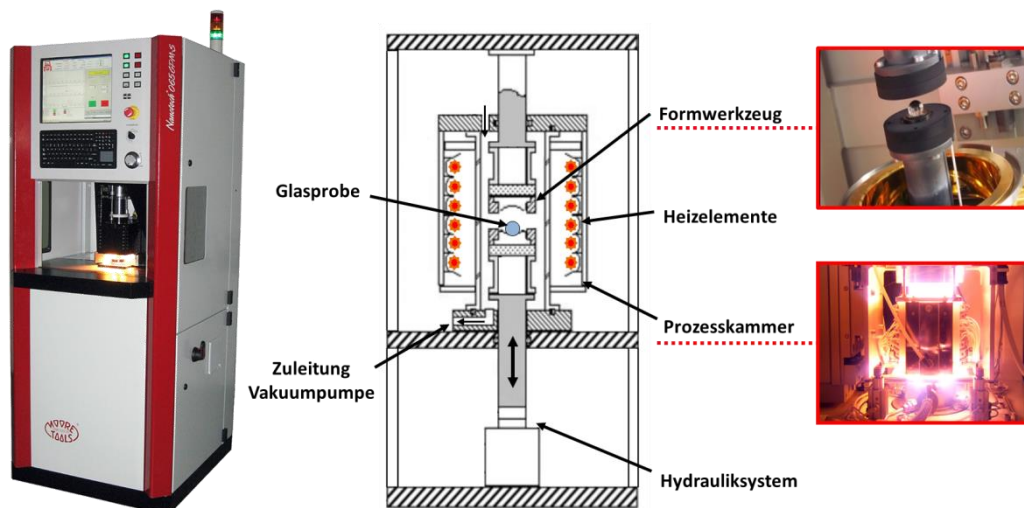


Abbildung 6.37: Prinzipieller schematischer Aufbau einer Anlage für das Präzisionsblankpressen von optischen Linsen am Beispiel der Nanotech 065GPM-S der Fa. Moore Nanotechnology Systems, LLC [296], [293], [294]

[Abbildung 6.38](#) zeigt beispielhaft den Temperatur-, Druck und hydraulischen Wegverlauf eines Pressvorgangs. Prinzipiell lässt sich der Vorgang in 6 Phasen unterteilen. Nach Evakuierung und eventueller Spülung der Kammer mit N₂ beginnt die Aufheizphase (Aufheizphase 1), deren Heizrate abhängig von der zur Anwendung kommenden Glassorte, dem Heizsystem und dem Formmaterial ist. Nach Erreichen der Transformationstemperatur wird mit reduzierter Rate bis zur Arbeitstemperatur T_A weitergeheizt (Aufheizphase 2). Eine kurze Homogenisierungsphase sorgt anschließend für einen Temperatúrausgleich zwischen der Werkstückober- und -unterseite (Temperatúrausgleichsphase).

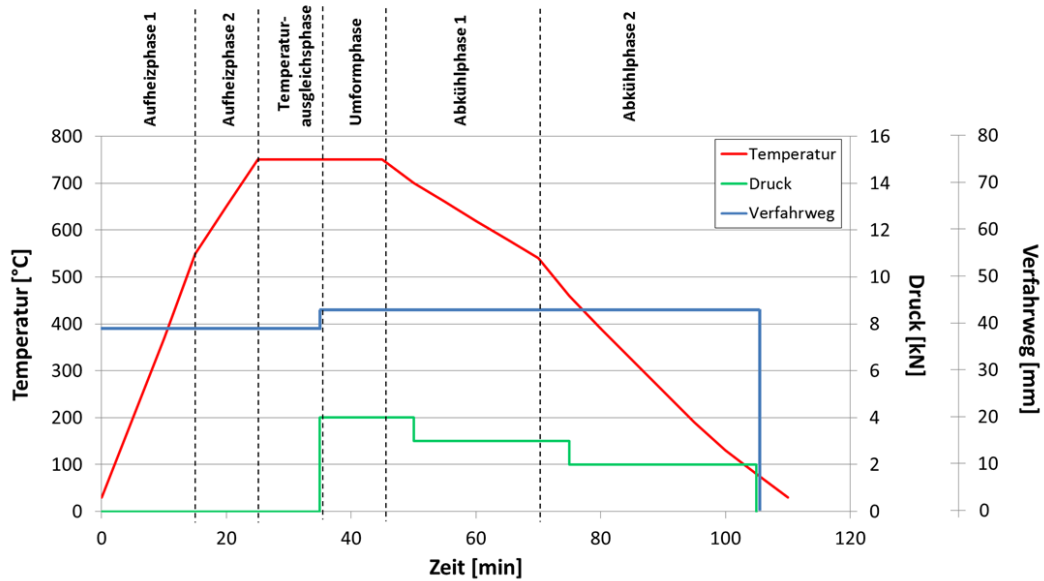


Abbildung 6.38: Temperatur-, Druck- und Wegverlauf einer beispielhaften Glaspressung (nach [297])

Werden je nach Glasmaterial die hierfür definierten Haltezeiten nicht eingehalten, kann es aufgrund der Temperaturgradienten zu einer Zerstörung des Rohlings kommen.

Ein Kontakt zwischen Glas und Presswerkzeug erfolgt erst in der Umformphase, in der diese um einen definierten Weg zusammengeführt werden. Unter Druck erfolgt die plastische Verformung des Glases. Während der Abkühlphase (1 und 2) wird der Druck kontinuierlich reduziert um eventuelle Schrumpfvorgänge (Shrink) des Glases und der Form- und Presswerkzeuge auszugleichen. Diese sind im Wesentlichen abhängig von den Ausdehnungskoeffizienten der eingesetzten Materialien.

Der Pressdruck sollte möglichst individuell auf die Arbeitstemperatur T_A und die Temperatur während der Abkühlung angepasst werden. Erst nach Unterschreitung der Transformationstemperatur T_G kann mit höherer Geschwindigkeit bis zur Entnahmetemperatur abgekühlt werden.

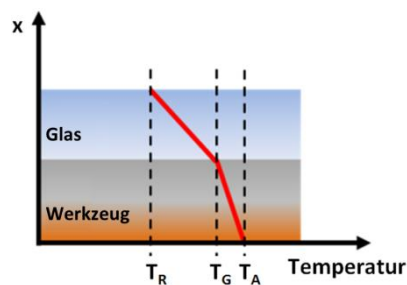


Abbildung 6.39: Schematische Darstellung des Wärmeübergangs am Interface Si/Glas (nach [298])

Während das Formwerkzeug die Arbeitstemperatur T_A erreicht hat, ergibt sich an der Glasoberseite in Abhängigkeit von den Materialien sowie Form- und Glasdicke x eine meist unterhalb der T_G geringere reale Temperatur T_R (Abbildung 6.39). Eine Umformung ohne Temperatúrausgleich (mit $T_A > T_G$) könnte dann zu einem Glasbruch führen. Haltezeiten von mindestens 2min sind erforderlich, damit die Glasoberfläche eine Temperatur von $>T_G$ aufweist. [298]

6.3.3.1 Glasauswahl für das Präzisionsblankpressen

Nicht alle Arten von Gläser sind für die Verfüllung der in [Abbildung 1.3](#) gezeigten Gräben im Silizium mit der Methode des Glaspressens geeignet. Eine Einteilung der Gläser erfolgt u.a. nach ihrem chemischen Grundcharakter. Prinzipiell unterscheidet man zwischen:

- oxidreichen Ein- und Mehrkomponentengläser (Kiesel- oder Quarzglas, Boratglas, Phosphatglas);
- oxid- und silikatarme Gläser (Fluoridglas, Chalkogenidglas);
- Silikatgläser (Alkali-Erdalkali-Silikatglas, Borosilikatglas, Bleisilikatglas);
 - reines Silikatglas: SiO_2 (Floatglas);
 - Zweikomponenten-Glas: SiO_2 und
 - Alkali- (Li_2O , Na_2O , K_2O , ...) oder
 - Erdalkalioxid (MgO , CaO , BaO , ...);
 - Mehrkomponentenglas: Neben den typischen Alkali- und Erdalkalioxide können zusätzlich noch weitere Komponenten wie Al_2O_3 , B_2O_3 , PbO , ZnO , As_2O_3 , TiO_2 , Sb_2O_3 , ZrO_2 , FeO , La_2O_3 , CeO_2 , CdO , ... enthalten sein;
- Gläser auf Polymerbasis (Acrylglas, PlexiglasTM).

Die Anforderungen an die Verfüllung wurden bereits in [Abschnitt 6.1](#) näher erläutert. Aufgrund eventueller mechanischer Belastungen des Siliziums durch die Glas-Verfüllung der Gräben bei höheren Temperaturen sollten die thermischen Ausdehnungskoeffizienten (*engl.* CTE, coefficient of thermal expansion) beider Materialien möglichst aufeinander angepasst sein. Silizium besitzt je nach Konfiguration einen CTE von $2.4 \dots 4.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ([Tabelle 3.1](#)). Prinzipiell lässt sich der Ausdehnungskoeffizient des Glases über die Zusammensetzung entsprechend anpassen.

In dieser Arbeit kommt für die ersten Machbarkeitsstudien kommerziell verfügbares Borsilikatglas mit dem Namen *Borofloat 33* der *Fa. Schott* zum Einsatz. [Tabelle 6.7](#) zeigt einige physikalischen Eigenschaften des Glases.

Tabelle 6.7: Physikalischen Eigenschaften von Borofloatglas 33 [299], [300]

Mechanische Eigenschaften		Thermische Eigenschaften	
Dichte ρ_d	2.23±0.02 g/cm ³ (@25°C)	therm. Ausdehnungskoeffizient α_T	$3.25 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (@20-300°C)
E-Modul E (Young)	64 kN/mm ²	spezif. Wärmeleitfähigkeit λ	1.2 W/(m·K) (@20-200°C)
Härte (Knoop) HK	480	spezifische Wärmekapazität c_p	0.83 kJ/(kg·K) (@20-100°C)
Viskosität η	10^4 dPa·s @ (1260±20)°C $10^{7.6}$ dPa·s @ (825±10)°C 10^{13} dPa·s @ (560±10)°C $10^{14.5}$ dPa·s @ (518±10)°C	Verarbeitungspunkt (working point)	1270°C (Einsinktemperatur)
Poissonzahl μ	0.2	Erweichungspunkt (softening point)	820°C ("Littleton"-Temperatur)
Biegefestigkeit ζ	25 MPa	oberer Kühlpunkt (annealing point)	560°C (obere Kühlttemperatur)
		unterer Kühlpunkt (strain point)	518°C (untere Kühlttemperatur)
		Transformationstemperatur T_G	(525±15)°C
		maximale Betriebstemperatur	500°C (Kurzzeit mit <10h) 450°C (Langzeit mit ≥10h)
Elektrische Eigenschaften		Optische Eigenschaften	
Dielektrizitätskonstante ϵ_r	4.6 (@1MHz, 25°C)	Brechungsindex n_d	1.471 (@587.6nm)
Durchbruchstärke (5mm)	16 kV/mm (@50Hz, 25°C)	Dispersion ($n_F - n_C$)	71.4×10^{-4}
spezif. Durchgangswiderstand ($\lg \rho$)	8.0 $\Omega \cdot \text{cm}$ (@250°C) 6.5 $\Omega \cdot \text{cm}$ (@350°C)	Abbe-Zahl v	65.41
Verlustfaktor $\tan \delta$	37×10^{-4}	optischer Stresskoeffizient K	$4.0 \times 10^{-6} \text{ mm}^2 \cdot \text{N}^{-1}$

Das Glas besitzt einen CTE von $3.25 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und ist somit ideal auf den Ausdehnungskoeffizienten von Silizium angepasst. Aus diesem Grund wird das Glas auch für die Kapselung mikroelektromechanischer Systeme, z.B. für Druck- und Beschleunigungssensoren, in Verbindung mit anodischen Bondverfahren eingesetzt. *Borofloat 33* sollte somit für eine spannungsfreie Verfüllung geeignet sein. Des Weiteren besitzt das Glas aufgrund des hohen Borgehalts eine hohe chemische Resistenz gegenüber Wasser, starken Säuren und Laugen.

Auch *Borofloat 33* durchläuft in Abhängigkeit von seiner Temperatur einen Viskositätsbereich von knapp 20 Zehnerpotenzen (Abbildung 6.40). Diese Tatsache ist eine wesentliche Grundvoraussetzung für eine adäquate und stabilisierende Verformung des Glases mit Hilfe des Präzisionsblankpressens.

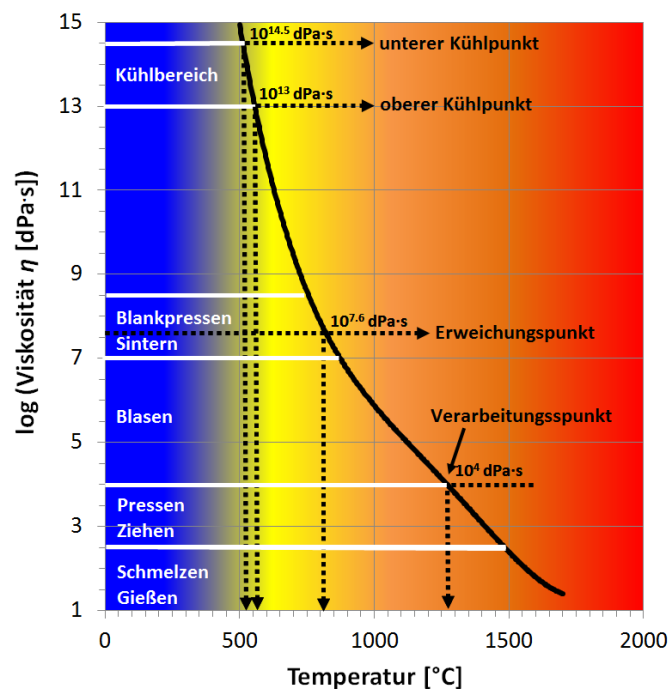


Abbildung 6.40: Verlauf der Glasviskosität von *Borofloat 33* in Abhängigkeit von der Temperatur. Die für die Verarbeitung von Glas wichtigen Viskositätsbereiche und -fixpunkte sind indiziert. [270]

Viskositäten mit 10^3 - 10^7 dPa·s sind die typischen Einsatzbereiche für eine konventionelle Bearbeitung des Glases durch Blasen, Ziehen, Walzen oder Pressen. Meist wird die Temperatur bei einer Viskosität von 10^4 dPa·s als Verarbeitungspunkt (*engl.* working point) definiert. Im Erweichungspunkt (*engl.* softening point) kommt es mit einer Viskosität von $10^{7.6}$ dPa·s zu einer raschen Verformung des Glases unter seinem Eigengewicht. [270]

Im Viskositätsbereich von 10^{13} dPa·s kann das Glas als nahezu erstarrt angesehen werden, bei dem das noch vorhandene geringe Fließvermögen gerade ausreicht innere Spannungen im Glas auszugleichen. Dieser sog. obere Kühlpunkt (*engl.* annealing point) ist somit bei der Entspannung der Gläser nach der Heißverformung von besonderer Bedeutung. Knapp unter dieser Temperatur, im sog. Transformationsbereich, ist die Formstabilität und Rissempfindlichkeit des Glases bereits voll ausgebildet. Die Änderung im Anstieg des Ausdehnungskoeffizienten dient dabei für die Definition der Transformationstemperatur T_G mit einer Viskosität von 10^{13} - $10^{13.6}$ dPa·s. Am unteren Kühlpunkt (*engl.* strain point) mit einer Viskosität von $10^{14.5}$ dPa·s benötigt der Abbau intrinsischer Spannungen im Glas anstelle von einigen Minuten schon 3-5h, so dass unterhalb des unteren Kühlpunktes schneller gekühlt werden kann, ohne das weitere Spannungen im Material "eingefroren" werden. [270]

Nachteilig bei der Verwendung von *Borofloat 33* zeigt sich die erhöhte Transformationstemperatur von $(525 \pm 15)^\circ\text{C}$. Eine hieraus resultierende Arbeitstemperatur für das Blankpressen würde somit bei etwa 750°C liegen. Diese hohen Temperaturen limitieren die Deposition eine Metallisierung vor dem Prozess. Wie bereits erwähnt kann auch hier über die Materialzusammensetzung der Transformationspunkt T_G des Glases in einem weiten Bereich variiert werden.

Auch niedrigschmelzende Gläser mit einem T_G von $<450^\circ\text{C}$ sind kommerziell verfügbar, während Neuentwicklungen, z.B. *P-PK53* der Fa. *Schott*, sogar Temperaturen unter 400°C gewährleisten können. Typische Anbieter niedrigschmelzende Gläser sind neben der *Schott AG* Firmen wie *Sumita*, *Hoya*, *Ohara* und *Hikari*. Niedrigere Presstemperaturen haben den Vorteil einer geringeren mechanischen Belastung des Si-Substrats und der Werkzeuge, was zu längeren Lebenszyklen der Komponenten führt. Auch ergeben sich hierdurch mehr Freiheitsgrade bzgl. bereits eingebrachter Dotierungen bzw. aufgetragener Metallisierungen. Der niedrige T_G geht jedoch i.d.R. mit einem Anstieg des thermischen Ausdehnungskoeffizienten einher.

Aus einem hohen CTE-Wert resultieren nicht nur erheblichen mechanischen Belastungen aufgrund der unterschiedlichen Ausdehnung zwischen Glas und Pressform (hier: Si), sondern führen zusätzlich zu einer nicht-uniformen Temperaturverteilung im Glas. Gläser dieser Art sind deshalb nicht für eine schnelle Abkühlphase geeignet. Über die maximal erlaubte Fehlanpassung (*engl.* mismatch) der Ausdehnungskoeffizienten zwischen Silizium und Glas, die noch eine zerstörungsfreie Verfüllung von Gräben großer Volumina mit Hilfe des Präzisionsblankpressens ermöglicht, ist heute noch nicht viel bekannt.

Ein Nachteil bei der Verwendung von *Borofloat 33* Glas kann darin bestehen, dass aufgrund der Materialzusammensetzung ein nicht unerheblicher Anteil an Natrium und Kalium in Form von deren Oxiden ($\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$) im Glas vorhanden ist ([Abbildung 6.41](#)).

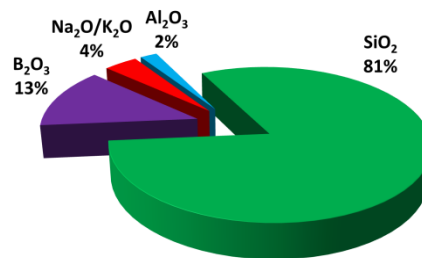


Abbildung 6.41: Chemische Materialzusammensetzung von Borofloat 33 [299]

Auch wenn prinzipiell im kalten Zustand die Alkali-Ionen fest im Glas gebunden sind, kann deren Diffusion bei Temperaturen von 750°C in der Schmelze nicht ausgeschlossen werden. Die Gefahr einer Kontamination der aktiven Chipseitenfläche ist dementsprechend groß, so dass der Siliziumrand vor dem Prozess mit geeigneten Materialien zu passivieren ist. Als Diffusionssperre eignen sich vor allem dielektrische Schichten auf Basis von Si_3N_4 in Verbindung mit einer dicken Schicht aus SiO_2 bzw. PSG (Phosphorsilikatglas). Während Siliziumnitrid als Feuchtebarriere dient, bindet phosphordotiertes Silikatglas frei bewegliche Natriumionen. Dagegen sind carbonhaltige amorphe Materialien wie a-C:H oder DLC geeignet, die Chipseitenflanke ausreichend vor äußeren Fremdladungen zu schützen.

Kommerziell sind auch nahezu alkalifreie Gläser verfügbar, die heute für das Einschmelzen von Hochleistungsbaulemente wie Thyristoren oder Dioden verwendet werden. [301] Hinsichtlich der reduzierten Kontaminationsgefahr sind diese Gläser für die Verfüllung vorzuziehen. Hierbei handelt es sich in der Regel um Zinkborsilikat- oder Bleialuminiumsilikatgläser, mit einem Na_2O - und K_2O -Gehalt von $<100\text{ppm}$. Nachteile zeigen sich jedoch in der höheren Transformationstemperatur von bis zu 632°C oder in dem höheren CTE der Gläser von bis zu $9.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. [302]

In der Mikroelektronik sind aufgrund ihrer thermischen Stabilität und Eignung zur Mikrostrukturierung neben den bereits erwähnten Gläsern noch weitere Sorten von Bedeutung. Beispielsweise zeichnet sich Quarzglas, oft auch Kieselglas genannt, durch seine hohe Temperaturbelastbarkeit von bis zu 1400°C und seine geringe thermische Ausdehnung aus. Daneben sind auch fotostrukturierbare Spezialgläser aus der Gruppe der mit Silber- und Ceriumoxid dotierten Lithium-Aluminium-Silikatgläser von Interesse. Durch eine lokale UV-Bestrahlung mit anschließender Wärmebehandlung kommt es zu einer partiellen Kristallisation durch eine heterogene Keimbildung. Diese Bereiche besitzen dann eine erhöhte Ätzrate in verdünnten HF-Lösungen. Vorteil dieser Gläser ist, dass hierdurch eine gewisse Ätzanisotropie erreicht werden kann, so dass hiermit auch vertikale Grundstrukturen nasschemisch im Glas realisierbar sind. Kommerziell verfügbare Gläser sind *FOTURAN* (Fa. Schott, Deutschland), *APEX* (Fa. Life BioScience, Inc.) und *PEG3* (Fa. Hoya, Japan). Nähere Informationen über die physikalischen Eigenschaften kommerziell verfügbarer und in der Halbleiter- und optischen Technologiefertigung eingesetzten Gläser findet man in [299], [300], [301], [302].

6.3.3.2 Machbarkeitsstudie

Letztendlich ist bei der Glasauswahl für das Präzisionsblankpressen immer ein Kompromiss hinsichtlich der Eigenschaften und der Prozessierbarkeit einzugehen in Abhängigkeit von den notwendigen Anforderungen. Für eine vorläufige Machbarkeitsstudie wird das zuvor erwähnte Borsilikatglas (*Borofloat 33*) in die als Randabschluss dienenden, anisotrop geätzten Gräben mit Hilfe des Pressens unter Druck und Temperatur eingebracht. Hierfür wird ein Stack von Si/Glas/Si zwischen zwei Edelstahlplatten mit je 5kg Gewicht gelagert ([Abbildung 6.42](#)).

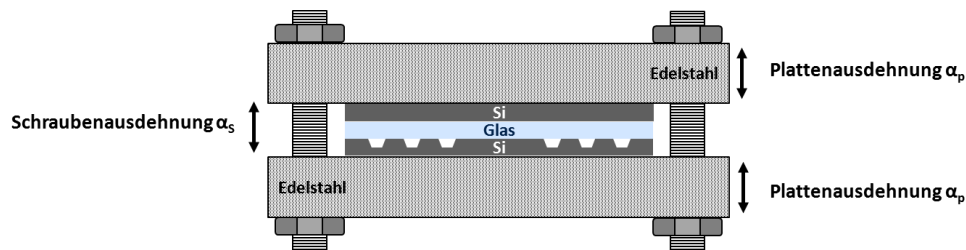


Abbildung 6.42: Schematische Zeichnung einer Apparatur für das Glaspressen

Ein Si-Substrat ist dabei mit den entsprechenden Gräben strukturiert. Um den für den Prozessvorgang notwendigen Druck aufzubringen, werden die Platten mit Edelstahlschrauben und einem Drehmoment von 21.5Nm (Reibungskoeffizient 0.2) verschraubt. [Abbildung 6.43](#) zeigt das für den Pressvorgang genutzte Temperaturprofil.

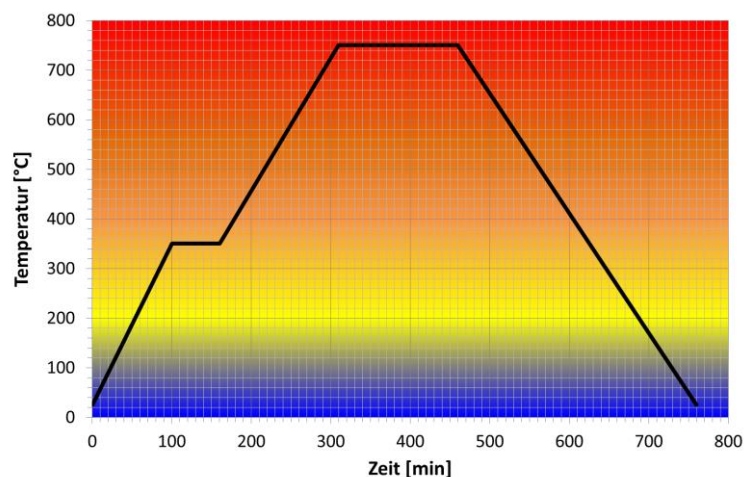


Abbildung 6.43: Temperaturprofil für das Blankpressen von Borsilikatglas

Unter Berücksichtigung, dass die in alle Raumrichtungen wirkende Längenausdehnung der Schrauben α_s gleich der Längenausdehnung der Platten α_p entsprechen muss (Edelstahl mit $\alpha_s = \alpha_p = 11\text{-}15 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), sollte mit steigender Temperatur der resultierende Druck auf den Stack gerichtet sein. Da dieser sich ebenfalls ausdehnt, sollte beim Erreichen der Arbeitstemperatur die plastisch verformbare, zähflüssige Glasphase stärker in die Kavitäten gepresst werden. Das Glas geht dabei mit dem Silizium eine insitu-Verbindung ein.

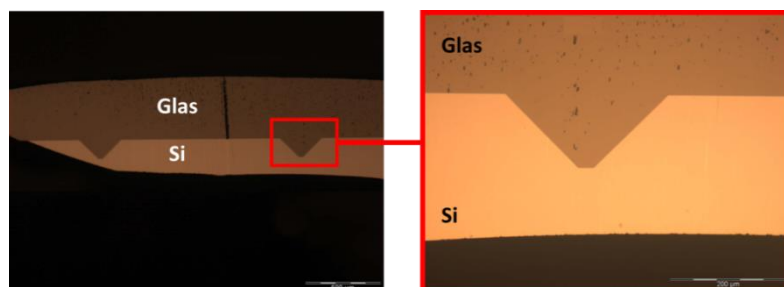


Abbildung 6.44: Verfüllung mesaförmiger Grabenstrukturen mit Glas unter Anwendung des Glaspressens bei 750°C

Abbildung 6.44 zeigt die Ergebnisse des Pressvorgangs. Man erkennt, dass sich das Glas strukturgetreu in ein vorstrukturiertes Si-Substrat abgeformt und den Graben vollständig verfüllt hat. Die Grabenstrukturen im Silizium wurden dabei mit Hilfe der in Abbildung 4.26 gezeigten Grabenmaske generiert.

Nach der Strukturabformung kann das Silizium wieder selektiv nasschemisch entfernt werden. Eine Kombination aus mechanischen (Schleifen der Rückseite) und chemischen (nass/trocken) Verfahren zur Separation des Verbunds Glas/Si sind ebenfalls denkbar. Abbildung 6.45 zeigt REM-Aufnahmen des strukturierten Glassubstrats.

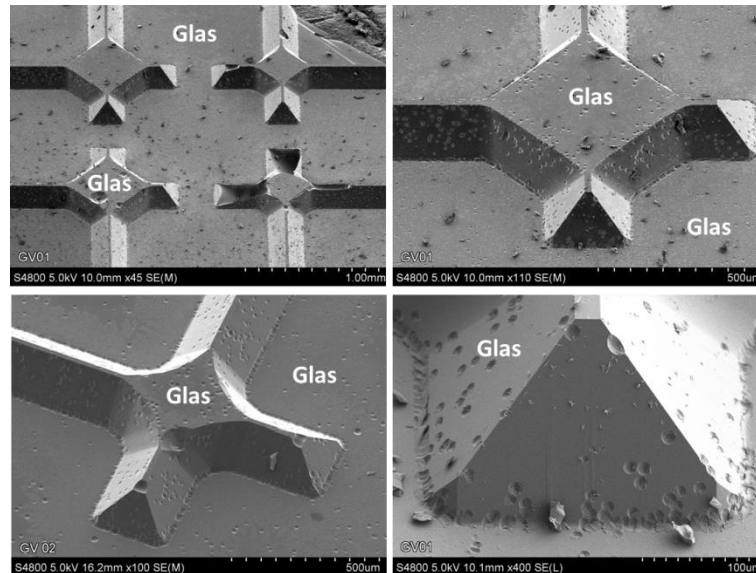


Abbildung 6.45: Aufnahme (REM) einer durch das Glaspressen strukturierten Glasoberfläche

Auch wenn bereichsweise eine exakte Abformung des Glases durch die Gräben gewährleistet wird, so erweist sich vor allem die noch in den Gräben vorhandene Atmosphäre als kritisch. Aufgrund der anlagentechnischen Möglichkeiten war es nicht möglich unter Vakuum und/oder Inertgas-Atmosphäre den Pressvorgang durchzuführen. Hierdurch kommt es bereits ab Erreichen der Transformationstemperatur des Glases zu einem Einschluss der Restatmosphäre in den Gräben. Diese verteilt sich gleichmäßig aufgrund des hohen Pressdrucks am Interface Glas/Si und führt damit zu einer erheblichen Defektbildung in Form von Blasen an der gesamten Glasoberfläche (Abbildung 6.45, unten rechts).

Wird der Pressdruck verringert, verhindert die besagte Restatmosphäre eine vollständige Verfüllung der Gräben, indem diese das Verfließverhalten der zähflüssigen Glasphase lokal behindert.

Abbildung 6.46 zeigt Aufnahmen einer entsprechenden Ultraschallmikroskopie-Analyse (*engl.* scanning acoustic microscopy, SAM) eines Si/Glas-Verbundes, mit welcher der Verfüllungsgrad tiefer Grabenstrukturen visuell sichtbar gemacht werden kann.

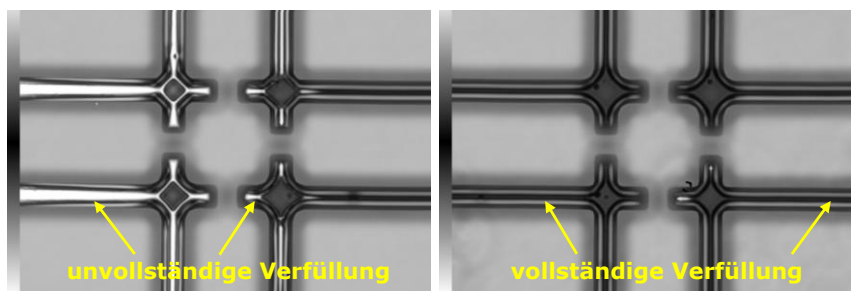


Abbildung 6.46: SAM-Analyse mit Glas verfüllter Gräben - unvollständige Verfüllung sind besonders in den Kreuzungsecken durch weiße Interferenzen optisch erkennbar

Abbildung 6.47a zeigt eine schematische Darstellung des beschriebenen Phänomens, während Abbildung 6.47b die nachweislichen REM-Aufnahmen des strukturierten Glassubstrats nach selektiver Entfernung des Siliziums zeigt.

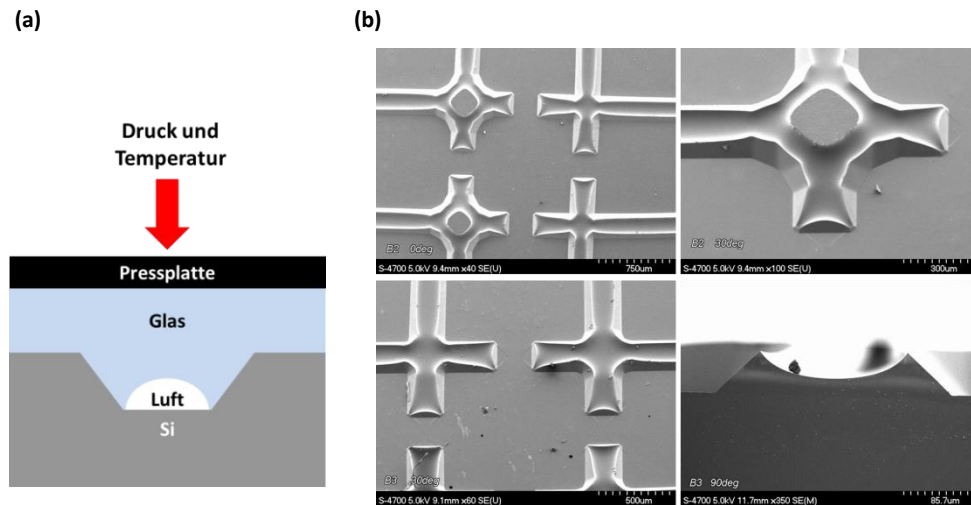


Abbildung 6.47: Restatmosphäre als Ursache für eine unvollständige Verfüllung mesaförmiger Grabenstrukturen mit a) schematische Darstellung des Wirkprinzips, b) Nachweis anhand eines strukturierten Glassubstrats

Der Effekt der Restatmosphäre wird gleichzeitig durch das gegebene Aspektverhältnis der Gräben noch verstärkt. Für die Verfüllung senkrechter Strukturen wird deshalb in Kooperation mit externen Partnern eine erste Studie durchgeführt, in wieweit auch senkrechte Trenchstrukturen formschlüssig verfüllt werden können. Dabei kann eine Anlage nach Abbildung 6.37 genutzt werden, mit der es möglich ist, den Pressvorgang sowohl unter Vakuum und/oder Inertgas-Atmosphäre durchzuführen.

Auch die Verfüllung senkrechter Trenchstrukturen ist mit dieser Methode denkbar. Da bei der nasschemischen Strukturierung von Silizium aufgrund der hohen Unterätzung von knapp 100% nur ein Grabenaspektverhältnis von 1 möglich ist, wurden Gräben mit Hilfe von standardisierten Sägeprozessen generiert. Aufgrund der Form des Sägeblatts (*engl.* blade) wird eine leicht konische Grabenstruktur mit einem Flankenwinkel von 88.5° erzeugt.

Des Weiteren ist zu berücksichtigen, dass das mechanische Sägeverfahren keinesfalls defektfrei arbeitet. Im Randbereich des Sägegrabens (*engl.* kerf) kommt es zu erheblichen Abplatzungen von Silizium (*engl.* chipping), während am Kerfboden aufgrund des diamantbesetzten Sägeblattes eine starke Riefenbildung generiert wird (Abbildung 6.48).

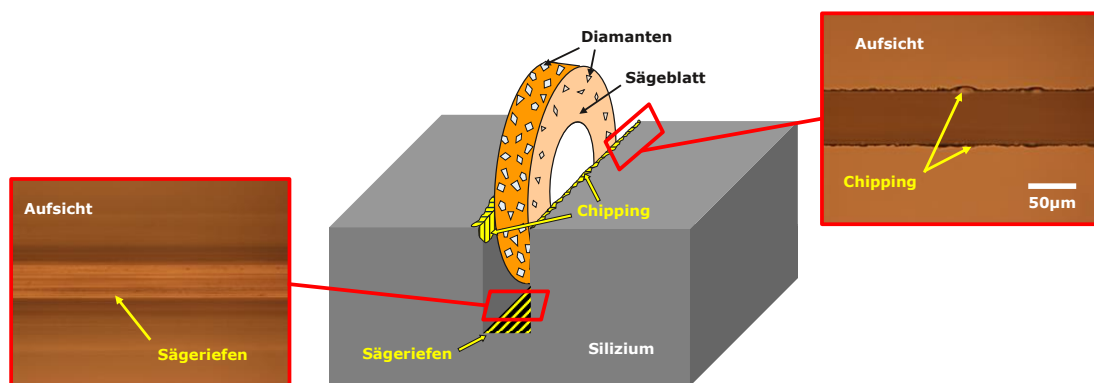


Abbildung 6.48: Erzeugung vertikaler Trenchstrukturen mit Hilfe eines mechanischen Sägeprozesses

Abbildung 6.49 zeigt die Ergebnisse der vertikalen Grabenverfüllung mit Glas unter Anwendung des Glaspressens. Nach dem Erreichen der Arbeitstemperatur von $>700^\circ\text{C}$ ist die Pressdauer ein wichtiger Parameter für die vollständige Füllung der Gräben.

Während eine Zeit t_1 nur eine partielle Verfüllung gewährleistet, ist eine Pressdauer t_2 ausreichend, damit eine vollständige Abformung erreicht wird. Dabei gilt $t_1 < t_2$.

Dabei ist zu beachten, dass es sich bei dem in [Abbildung 6.49a](#) dargestellten Polymer um eine entsprechende Einbettmasse handelt, die für die Probenpräparation benötigt wird.

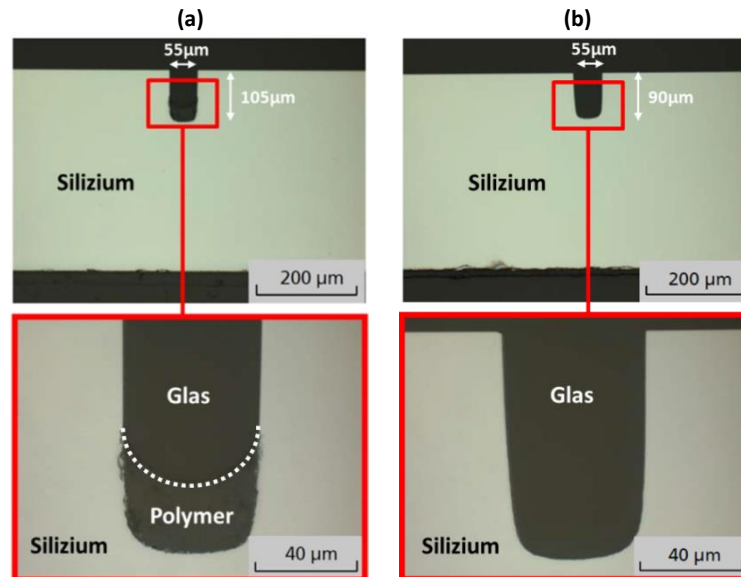


Abbildung 6.49: Verfüllung vertikaler Trenchstrukturen mit Glas unter Anwendung des Glaspressens für $T > 700^\circ\text{C}$ und $> 3\text{kN}$ Pressdruck mit a) partielle Verfüllung (Pressdauer t_1) und b) vollständige Verfüllung (Pressdauer t_2)

Auch die Verfüllung breiter Gräben stellt keine weitere Herausforderung dar ([Abbildung 6.50](#)), so dass die Methode des Glaspressens durchaus für die Verfüllung mesaformiger und vertikaler Grabenstrukturen geeignet ist.

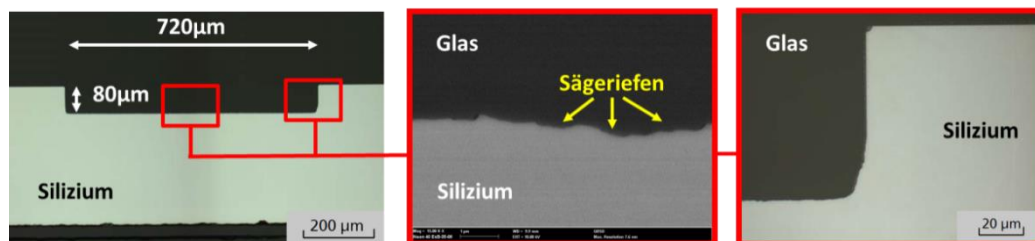


Abbildung 6.50: Verfüllung breiter Gräben mit Glas unter Anwendung des Glaspressens für $T > 700^\circ\text{C}$, $> 3\text{kN}$ Pressdruck und Pressdauer t_2

6.3.3 Verfüllung mit Hilfe eines positiven Abblids

Alternativ kann zu dem bisher beschrieben direkten Glaspressen, bei dem eine insitu-Verbindung zwischen Glas und Silizium erzeugt wird, eine vollständige Verfüllung der Gräben auch mit Hilfe eines äquivalent vorgefertigten Glaspositivs erfolgen. Dies ist besonders dann interessant, sofern andere Methoden hinsichtlich ihrer Qualität (Spin-On, Printen) und/oder die dazu erforderlichen Prozesstemperaturen (z.B. beim Glaspressen) nicht für eine Prozessierung bereits aktiver Systemscheiben, wie z.B. mit bereits eingebrachten Dotierungen oder Metallisierungen, geeignet sind. Ein weiterer Vorteil ist, dass die Verfüllung über einen weiten Bereich von Grabendimensionen zuverlässig erfolgen kann.

Bei dem Verfahren wird das Positiv irreversibel mit der Systemscheibe verklebt. Das Glaspositiv wird nach seiner Erzeugung irreversibel mit dem aktiven Siliziumsubstrat unter Anwendung von „bond-ähnlichen“ Verfahren (z.B. durch Verklebung und/oder Verpressung) verbunden.

Hierzu wird i.d.R. eine dünne Hilfsschicht an Klebmaterial (organisch oder anorganisch) in die Gräben eingebracht und anschließend unter leichtem Druck und Temperatur mit dem positiven Abbild verklebt. [Abbildung 6.51](#) zeigt eine entsprechende schematische Darstellung des Prinzips. Eine detaillierte Beschreibung erfolgt in [303].

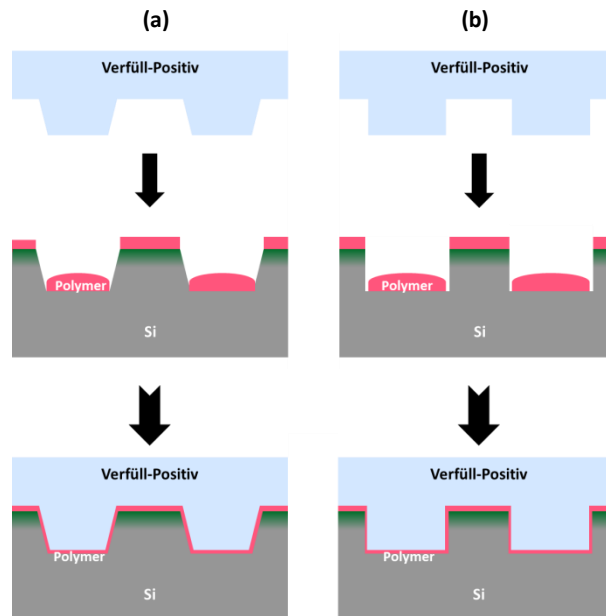


Abbildung 6.51: Schematische Darstellung einer Grabenverfüllung mit Hilfe der Verklebung mit einem positiven Grabenabbild für (a) mesaförmige und (b) senkrechte Trenchstrukturen. Die Deposition des Klebers erfolgt dabei auf der Systemscheibe.

Die Aufbringung der Klebeschicht kann dabei mit den bereits erläuterten Methoden wie dem Spin-On-Coating oder Printen (Stencil, Ink-Jet) erfolgen. Dabei kann alternativ zu der in [Abbildung 6.51](#) dargestellten Kleberdeposition dieser auch nur lokal, z.B. mit Hilfe von Walzprozessen, auf das Positiv aufgetragen werden. Hierdurch wird ein Überstand des Klebers auf der aktiven Si-Oberfläche (grün gekennzeichnet) und eine eventuelle Kontamination vermieden. [Abbildung 6.52](#) zeigt die entsprechende Alternativprozessierung.

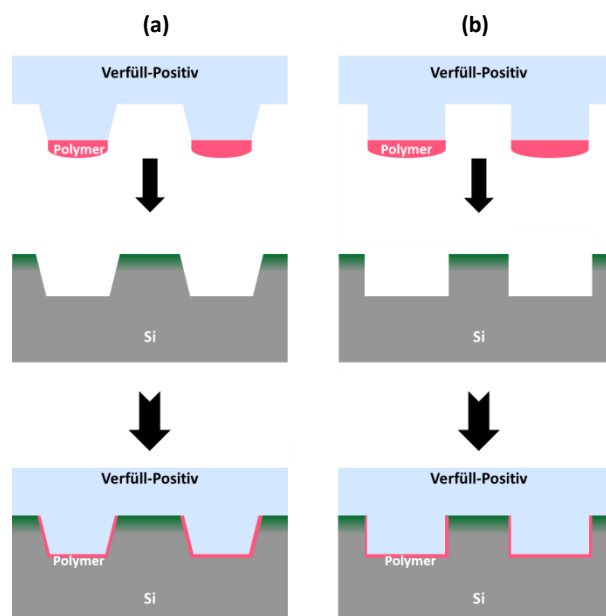


Abbildung 6.52: Schematische Darstellung einer Grabenverfüllung mit Hilfe der Verklebung mit einem positiven Grabenabbild für (a) mesaförmige und (b) senkrechte Trenchstrukturen. Die Deposition des Klebers erfolgt dabei nur auf dem Verfüll-Positiv, so dass nach der Verklebung die aktive Si-Oberfläche (grün gekennzeichnet) keinen Kleber aufweist.

Als Kleber sind besonders Materialien auf Basis von Polyimid oder Epoxidharz für die Verklebung geeignet, da diese bereits bei Temperaturen von $<100^{\circ}\text{C}$ aushärten. Alternativ können je nach Anforderung auch andere niedrigschmelzende, glasähnliche oder keramische Klebstoffe eine in-situ Verbindung zwischen Glas-Positiv und Silizium-Negativ gewährleisten. Nähere Informationen zu möglichen Klebverfahren und -materialien sind in [275], [276], [278] zu finden.

Das Durchtrennen der dünnen Klebeschicht ist bei der nachfolgenden Wafervereinzelung ohne weitere Probleme möglich. Der planare Überstand des Verfüllmaterials kann als Stütze für die nachfolgende Prozessierung dienen und somit die gesamte Stabilität des Verbundes erhöhen. Wird dieser nicht weiter benötigt, kann der Überstand mit Hilfe von mechanischen und/oder chemischen Methoden (Schleifen, Ätzen, CMP) auch selektiv entfernt werden.

Abbildung 6.53 zeigt eine Querschnittaufnahme einer in Silizium erzeugten Grabenstruktur, die mit einer positiven Abbildstruktur aus Glas verklebt ist. Sowohl das Glaspositiv als auch die Grabenstruktur im Silizium wurden zur Aufwandminimierung mit Hilfe eines mechanischen Sägeprozesses erzeugt. Als Kleber wurde ein Epoxidharz oder auch eine Verbindung aus Silikon genutzt.

Die Erzeugung der Positiv-Struktur kann dabei, je nach Material, mit einer Vielzahl von Verfahren erfolgen. Wird Glas als Grundmaterial genutzt, sind hierfür sowohl isotrop wirkende nasschemische als auch nahezu anisotrope trockenchemische Ätzmethoden (DRIE) denkbar. Für die selektive Materialauflösung erfordern diese Verfahren jedoch eine strukturierte Hartmaske.

Alternativ sind in Abhängigkeit von der Strukturgeometrie auch klassische mechanische Verfahren (Sägen, Fräsen, Partikelstrahlen, Ultraschall-Hämmern [304] oder Laserverfahren [278]) für die Realisierung des Glaspositivs geeignet. **Abbildung 6.54** zeigt weitere mögliche Verfahren für die Mikrostrukturierung von Glas.

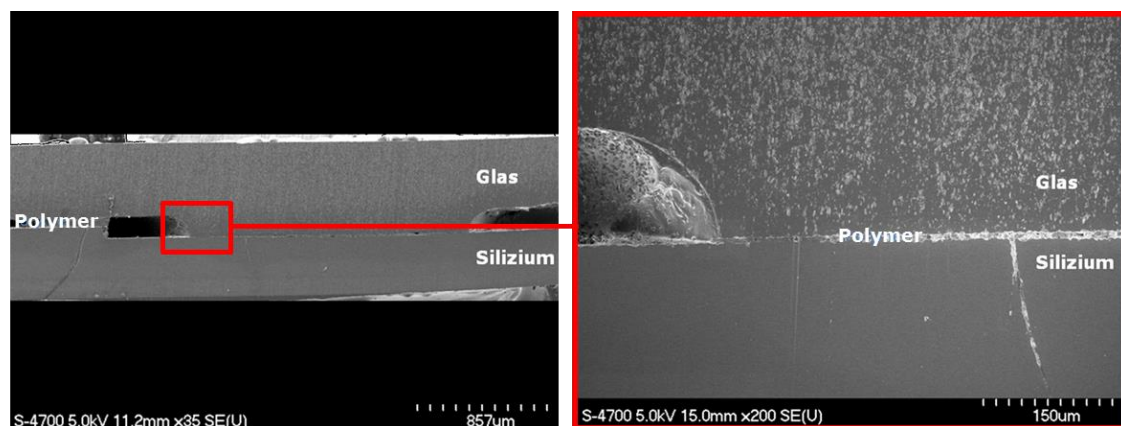


Abbildung 6.53: Glas/Silizium-Verbund erzeugt durch Verklebung einer Grabenstruktur mit einer äquivalenten Glasstruktur und einem Polymer auf Silikonbasis.

Wie die Verfüllung von Gräben kann auch die präzise Strukturierung von Glas technisch eine große Herausforderung darstellen, insbesondere wenn die Dimensionen Werte annehmen, die nicht mehr mit den üblicherweise verwendeten Prozessen bewerkstelligt werden können. Aufgrund der relativ starken Anisotropie der bisher erwähnten Verfahren sind diese insbesondere für die Generierung mesaförmiger Geometrien mit unterschiedlichen zur Oberfläche ausgerichteten Flankenwinkeln nicht geeignet.

Die Erzeugung eines dreidimensionalen Abbilds (Positiv) der in [Kapitel 4](#) erzeugten mesaförmigen Grabenstrukturen ist aufgrund der amorphen Natur von Glas somit nur mit Hilfe des bereits in [Abschnitt 6.3.2](#) vorgestellten Prozesses des Präzisionsblankpressens von Glas möglich. Das direkte Glaspresen stellt dabei eine sehr einfache Methode dar, Glas dreidimensional zu strukturieren. Dabei lassen sich die Anforderungen an das zu verpressende Glasmaterial durch die Materialzusammensetzung und weitere Prozessparameter wie Temperatur und Druck in einem weiten Bereich variieren. Auch die mögliche hohe Geometrievielfalt kann als Vorteil angesehen werden, sofern die entsprechende Verfügbarkeit präziser gefertigter Pressformen gegeben ist. Diese Tatsache kann jedoch auch als ein Nachteil angesehen werden, da sich die Problematik der Strukturierung der Presswerkzeuge analog invers verhält.

Für die Anwendung ist die Anfertigung eines entsprechenden Negativs aus Silizium erforderlich, da nur dieses mit Hilfe des bereits optimierten nasschemischen orientierungsabhängigen Ätzprozesses, entsprechend den gewünschten Anforderungen an die Präzision, strukturiert werden kann.



Abbildung 6.54: Verfahren zur Mikrostrukturierung von Glas

Die Strukturierung von Silizium mit Hilfe des anisotropen Nassätzens kann aufgrund der Richtungsabhängigkeit der Ätzraten neben mesaförmigen und senkrechten Strukturen eine hohe Vielfalt unterschiedlicher Geometrien in Abhängigkeit von der Maskenorientierung und Lösungskomposition liefern.

Ist eine senkrechte Grabenstruktur ([Kapitel 5](#)) gefordert, können für die Herstellung des Negativs (Schablone) alternativ zum Nassätzen auch Trockenätzprozesse oder mechanische Dreh-, Fräs- Strahl- oder Laserverfahren zur Anwendung kommen. Auch Sägeverfahren sind für die Herstellung von senkrechten bis leicht konischen Gräben denkbar. Der dabei induzierte Oberflächenschaden (*engl.* damage) ist von dem jeweiligen zur Anwendung kommenden Verfahren abhängig. Für die Realisierung einer senkrechten Strukturgeometrie ist ein wesentlicher Vorteil dieser Verfahren, dass sie nicht auf kristalline, anisotrope Materialien wie Silizium limitiert sind. Auch andere halbleitende oder keramische Materialien sind für die Generierung der Schablone denkbar.

Besonders in Hinblick auf die Langzeitstabilität der Materialien haben sich in der Industrie des Glaspressens vor allem Presswerkzeuge aus gehärteten Wolfram-Carbid-Verbindungen (WC/Co) [305] durchgesetzt. Ein Nachteil der Materialien zeigt sich jedoch durch ihr Haftverhalten (*engl.* sticking) mit Glas bei längeren Kontaktzeiten mit der Schmelze, was wiederum zu einer verminderten Qualität der erzeugten Strukturen führt und die Lebensdauer der Werkzeuge limitiert.

Um ein exaktes Trennen von Pressform und Glas gewährleisten zu können, müssen die Werkzeuge mit nichthaftenden Materialien beschichtet werden (s. [Abschnitt 6.3.4](#)). Hierdurch werden jedoch die Freiheitsgrade in Bezug auf die Prozessintegration durch Kosten und Materialwahl ebenfalls eingeschränkt.

6.3.4 Antihafschichten für das Glaspressen

Bei der Verfüllung einer Grabenstruktur mit Hilfe eines vorgefertigten Positivs ist ähnlich wie bei heutigen Spritzgussverfahren die Wiederverwendung der negativen Grabenschablone ein erheblicher Vorteil des Verfahrens hinsichtlich Präzision und Reproduzierbarkeit der Strukturgenerierung. Die adäquate Trennung des Glasnegativs vom Positiv kann dadurch gewährleistet werden, dass das Positiv mit entsprechenden Antihafmaterialien beschichtet ist.

Dabei werden nicht unerhebliche Anforderungen an die Antihafschichten gestellt. Aufgrund des relativ hohen Temperaturbudgets während des Glaspressens müssen diese Schichten nicht nur für Temperaturen von bis zu 850°C geeignet sein, sondern gleichzeitig die Eigenschaften eines geringen Shrinks und eine geringe Neigung des Ausgasens besitzen. Dies bedeutet, dass vor allem der bei der Deposition eingebaute Wasserstoffanteil nur sehr gering sein darf.

Des Weiteren muss eine hohe Adhäsion des Materials an die Negativ-Form gewährleistet werden, während die chemische Reaktion und Haftungseigenschaften mit dem Verfüllmaterial möglichst gering sein sollte. Aufgrund der prozessbedingten starken thermischen und mechanischen Belastungen der Schichten sollten diese eine ausreichend hohe Härte und Resistenz gegenüber der Oxidation aufweisen. In der Regel ist es deshalb üblich, nicht nur die Strukturschablone mit entsprechenden Antihafschichten zu versehen, sondern auch die restlichen maschinellen Presswerkzeuge, die mit der Glasschmelze während der Prozessierung in Kontakt stehen. Hierdurch kann die Lebenszeit der Komponenten um einen Faktor 10 bis 50 gesteigert werden. [306]

Auf Seiten der Antihafschichten lässt sich zwischen drei Arten unterscheiden:

- (i) edle Metalle;
- (ii) keramische Schichten;
- (iii) carbonhaltige Schichten.

Platin-Iridium (Pt-Ir) ist ein typischer Vertreter der edlen Metallverbindungen, die auf Wolframcarbid-Substraten zum Einsatz kommt, da diese selbst bei hohen Temperaturen chemisch nicht mit Glas reagieren. [272] Dabei liegt der Ir-Anteil der Legierung bei etwa 25 wt.%. Geringere Konzentrationen können zu einem erheblichen Stress in den Schichten und zu Oberflächenrauigkeiten führen, die wiederum die unerwünschte Adhäsion mit Glas steigern. Pt-Ir kann mit einer Vielzahl unterschiedlicher CVD (engl. chemical vapor deposition) oder PVD (engl. physical vapor deposition) abgeschieden werden. Das DC- und RF-Magnetronspütern ist dabei eines der meist verbreiteten Techniken.

Auch wenn keramische CVD-Schichten aus Siliziumnitrid (Si_3N_4) [305] i.A. nur eine geringe Reaktionsfreudigkeit mit Glas bei ausreichend hoher Härte und angepassten thermischen Ausdehnungskoeffizienten zeigen, ist in der Realität die Haftung mit Glas nicht unerheblich [307].

Andere Materialien wie Titannitrid (TiN) [305], Aluminiumnitrid (AlN) [308], Titanaluminiumnitrid (TiAlN) [305], [308], Chromnitrid (CrN) [305], [309], Zirkoniumnitrid (ZrN) [308], Bornitrid (BN) [310], [311] und auch nanokristalline Materialien wie Titan-Nickel-Nitrid (Ti-Ni-N), Titan-Kupfer-Nitrid (Ti-Cu-N) oder Zirkoniumoxid (ZrO_2) sind dafür bekannt [307] das Stickingverhalten zu reduzieren. Sie werden deshalb heute als inerte Schutzschichten für die Passivierung von Glaspresswerkzeugen (einzeln oder in Kombination) eingesetzt. Ihre Abscheidung erfolgt typischerweise mit Hilfe physikalischer Depositionsverfahren (PVD), wie z.B. dem Sputtern. Alternativ gibt es für viele nitridhaltige Verbindungen (z.B. AlN, BN) auch Suspensionen, die mit Hilfe von Sprühmethoden aufgebracht werden können.

Tabelle 6.8: Eigenschaften unterschiedlicher Materialien für die Antihafbeschichtung von Presswerkzeugen [312]

Schichteneigenschaften	Materialbasis								
	Metall		Si_3N_4	Keramik			Carbon		
	Ni-P, Ni-W	Pt-Ir		AlN, TiN, CrN, ZrN, TiAlN	(ZrO_2), Cr-W-N	BN	SiC	a-C:H	DLC
Temperaturstabilität	-	o	+	+	+	+	+	+	o
Oxidationsresistenz	-	+	o	-	-	o	+	+	-
Stress	o	o	o	o	o	-	-	o	-
Anhaftung von Glas	-	+	-	-	-	o	+	o	o
Reaktivität	-	+	o	o	-	o	o	o	-
Lebensdauer	-	+	o	o	o	o	o	o	-
Kosten	+	-	-	-	-	-	o	o	o

Legende: (+) hoch; (-) gering; (o) durchschnittlich

Obwohl Schichten aus Chrom-Wolfram-Nitrid (Cr-W-N) eine geringe Rauigkeit, einen sehr gut an Wolframcarbid angepassten thermischen Ausdehnungskoeffizienten und eine hohe Oxidationsresistenz für Temperaturen $>750^{\circ}\text{C}$ aufweisen, ist ihr Einsatz in der Glaspress-Industrie begrenzt.

Tabelle 6.8 fasst das Potential typischer Antihafschichten für das Präzisionsblankpressen von Glas kurz zusammen.

Aufgrund der erheblichen Weiterentwicklung in Richtung neuer halbleitender und dielektrischer Materialien in der Mikroelektronik treten heute carbonhaltige Schichten stärker in den Vordergrund. Verbindungen wie Siliziumkarbid (SiC), amorpher (a-C:H) oder pyrolytischer Kohlenstoff [313] oder auch sog. Diamond-Like-Carbon-Schichten (DLC) [309], [314] können in der Regel die Anforderungen des Glaspressprozesses an Temperatur- und Langzeitstabilität gewährleisten. Aufgrund ihrer hohen Dichte und Härte besitzen diese Materialien nur ein geringes Haftungsvermögen mit Glas.

Die Abscheidung carbonhaltiger Materialien erfolgt neben dem Sputtern aus einem Festkörpertarget [314] typischerweise mit Hilfe der chemischen Gasphasenabscheidung mit Prozessgasen auf Kohlenwasserstoffbasis wie Methan (CH_4), Ethen (C_2H_4) oder Ethin (C_2H_2). Nachteilig bei diesen stark wasserstoffhaltigen Gasen ist, dass je nach Depositionsverfahren bis zu 30-40 at% Wasserstoff in die Schichten eingebaut wird, der bei den hohen Prozesstemperaturen des Glaspressens wieder freigesetzt wird und so Defekte in Form von Gasblasen (*engl.* voids) im Verfüllmaterial erzeugt.

Des Weiteren zeigen besonders PECVD-Schichten eine starke Neigung zum Shrink und zur Stressausbildung bei Temperaturen $\geq 500^{\circ}\text{C}$. Folge hieraus ist eine strukturelle Schädigung der Schichtmorphologie, die im schlimmsten Fall zum Abplatzen (*engl.* peeling) des Materials führt. Die Dichte und Temperaturstabilität der Carbonschichten können durch die Abscheidung unter Inertgas (z.B. N_2 , He, Ar etc.) und durch zusätzliche Ausheilprozesse (*engl.* annealing) gesteigert werden. Der wesentliche Nachteil der plasmagestützten Gasphasenabscheidung ist jedoch die prozessbedingte nicht-konforme Stufenbedeckung, die eine defektfreie Separation der Positiv-Form von der Negativ-Schablone limitiert.

Im Gegensatz hierzu kann eine pyrolytische Gasphasenabscheidung mit Hilfe des sog. LPCVD-Verfahrens die geforderte konforme Stufenabdeckung der Trenchstrukturen gewährleisten [313]. **Abbildung 6.55** zeigt die hohe Konformität der Schichtabscheidung anhand eines Beispiels einer tiefen Trenchstruktur.

Das pyrolytische LPCVD-Verfahren kann eine konforme Carbondeposition von Trenchstrukturen mit Aspektverhältnisse (Tiefe/Weite) von bis zu 30 realisieren. Aus den höheren Depositionstemperaturen von 600°C bis 950°C resultiert neben hohen Abscheideraten von 1-5nm/min nicht nur ein geringerer Wasserstoffeinbau (ca. 5 at.%), sondern auch eine sehr gute Adhäsion an Silizium, mit Abscherkräften $\geq 20\text{MPa}$.

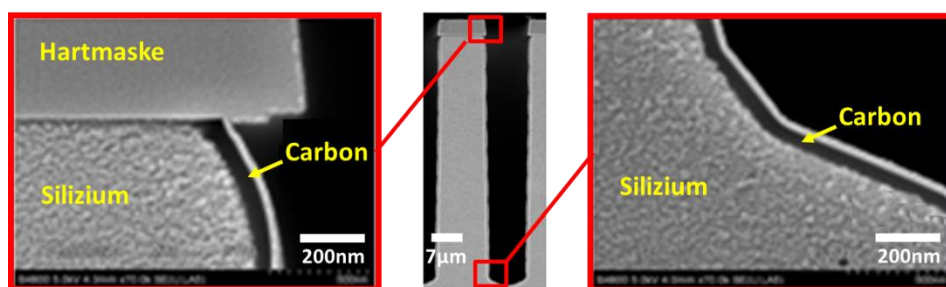


Abbildung 6.55: Beispiel einer pyrolytischen Carbon-Abscheidung im LPCVD-Verfahren hoher Konformität an einer ca. $55\mu\text{m}$ tiefen Trenchstruktur (Weite ca. $10\mu\text{m}$)

Der nanokristalline Schichtcharakter (mit Korngrößen von 5-10nm) sorgt für eine sehr geringe Oberflächenrauigkeit und damit für eine geringe Adhäsionsaffinität gegenüber Glas. Der geringe Stress mit typischen Werten von $\sim 250\text{MPa}$ kompressiv und die geringe Neigung zum Shrink für Temperaturen von bis 1000°C sind weitere Eigenschaften der LPCVD-Schichten. [313]

Dabei ist zu beachten, dass das Glaspressen unter Inertgas oder Vakuum durchgeführt wird, da Sauerstoff bei den hohen Prozesstemperaturen mit dem Kohlenstoff reagiert bzw. diesen vollständig veraschen würde. Durch eine zusätzliche Bor- oder Siliziumdotierung der Carbonschichten kann die chemische Oxidationsresistenz des Materials noch weiter gesteigert werden [315].

Zum Nachweis der Machbarkeit wurde ein Siliziumsubstrat mit der in [Abbildung 6.49](#) gezeigten Grabenstruktur mit einer 50nm dicken amorphen Kohlenstoffschicht unter Anwendung des LPCVD-Verfahrens beschichtet. Anschließend erfolgt der Glaspressprozess unter standardisierten Bedingungen.

Nach Abkühlung konnte eine zerstörungsfreie Trennung der Substrate ohne erheblichen Aufwand erreicht werden. [Abbildung 6.56](#) zeigt das Oberflächenprofil der Silizium-Schablone (Negativ) und auch das entsprechende Glaspositiv nach Trennung der Substrate.

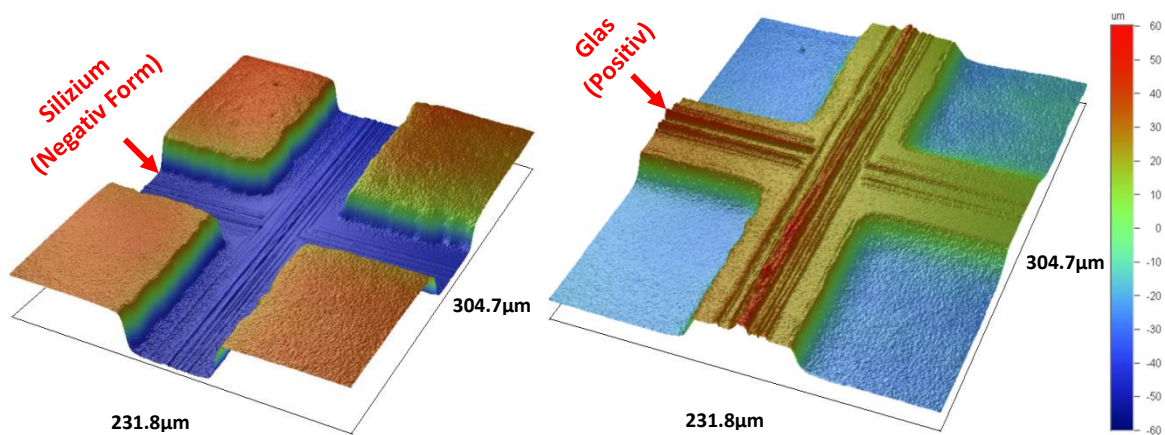


Abbildung 6.56: Ergebnisse der Trennung einer mit amorphem Kohlenstoff beschichteten Silizium-Form (links) und eines Glassubstrats (rechts) nach erfolgreichem Pressvorgang. Die starke oberflächige Riefenbildung im Silizium wurde herstellungsbedingt induziert (Sägeprozess). Die äquivalente Übertragung der Riefen auf das Glassubstrat bestätigt eine vollständige Verfüllung der Gräben

Wie bereits erwähnt wurde der Graben in der Silizium-Form mit Hilfe eines Sägeprozesses generiert. Durch die diamantbesetzten Sägeblätter (s. [Abbildung 6.48](#)) kommt am Grund der Grabenfläche zu einer erheblichen Riefenbildung. Nach erfolgreichem Pressprozess formen sich diese Riefen 1:1 in das Glas ab, wodurch eine vollständige Verfüllung der Grabenstruktur nachgewiesen ist.

7. Zusammenfassung und Ausblick

7.1 Zusammenfassung

Ausgangspunkt der hier vorliegenden Dissertation bildete eine kurze Diskussion zu den Problemen heutiger Randabschlusskonzepte für Hochvolt-Anwendungen. Um die notwendige Spannungsfestigkeit des Bauelements im Sperrfall gewährleisten zu können, sind heute recht aufwendige Randkonstruktionen notwendig.

Während planare Randabschlüsse mit Hilfe von Dotierungen oder Implementierung von kapazitiv gekoppelten Feldringen oder -platten einen hohen Platzbedarf benötigen, können vertikale Randabschlüsse in Form von Mesa- oder Trenchstrukturen den Abbau der Feldstärke in der Tiefe des Bauelements gewährleisten.

Anhand erster Testsimulationen an typisch vertikalen Randstrukturen konnte eine Steigerung der Sperrfestigkeit aktiver pn-Übergänge eindeutig nachgewiesen werden. Zusätzlich fällt der erforderliche Platzbedarf bei dieser Randkonstruktion deutlich geringer aus.

Bei der Auswahl der Randstruktur spielen neben dem damit verbundenen Platzbedarf und den für deren Generierung notwendigen Prozessschritten heutzutage wirtschaftliche Betrachtungen eine nicht untergeordnete Rolle.

Während tiefe senkrechte Gräben mit Hilfe von gut etablierten Trockenätzprozessen realisierbar sind, können Mesarandstrukturen i.d.R. nur mit orientierungsabhängigen nasschemischen Ätzprozessen auf Waferlevel generiert werden. Der Prozess nutzt dabei die anisotropen Eigenschaften des Siliziums und ist deshalb bei der Herstellung dreidimensionaler MEMS Strukturen bereits fest etabliert. Aufgrund der Qualität und Güte sowie der Wirtschaftlichkeit wächst auch in der Fertigung von Bauelementen für Hochvoltanwendungen das Interesse an nasschemischen anisotropen Ätzprozessen stetig.

Vor diesem Hintergrund definierte sich die eigentliche Aufgabe dieser Arbeit. Ziel war die Prozessentwicklung für die nasschemische Generierung eines vertikalen Randabschlusses ausschließlich unter Verwendung alkalischer Lösungen, da nur diese die notwendige orientierungsabhängige Strukturierung des Siliziums gewährleisten können.

Die Zusammenfassung und Erörterung der theoretischen Grundlagen bilden für das Verständnis und Interpretation der Ätzergebnisse die Ausgangsbasis.

Während der Reaktionsmechanismus für rein wässrige alkalische Lösungen bereits als bestätigt angesehen werden kann, treten bei additivmodifizierten Ätzlösungen Parameter wie der Oberflächenzustand, die Wasserstoffbelegung, das Ätzmodell, die Selektivität und die Anisotropie immer stärker in den Vordergrund. Die Interpretation der in der Praxis auftauchenden Phänomene hinsichtlich der Geometrie und der Morphologie werden dadurch erheblich erschwert.

Die in dieser Arbeit dargestellte detaillierte experimentelle Prozessuntersuchung mit Hilfe von unmodifizierten und additivmodifizierten Lösungen liefert neue Einblicke in eine Thematik, die heutzutage bereits als Stand der Technik angesehen wird.

Neben der Einflussbeschreibung der Material-, Lösungs- und Prozessparameter, erfolgte zuerst eine gezielte Charakterisierung und Bewertung einer Ätzlösung auf Basis von TMAH.

Aufgrund der hohen Anforderungen an die Qualität eines mesaförmigen Randabschlusses, die mit der Effektivität des Feldabbaus einhergeht, wurden vorerst nur die Strukturtreue (Konformität) der Ätzung und die Oberflächenmorphologie bewertet.

Für die Ätzversuche standen optimierte Designvarianten zur Verfügung, die mit Hilfe von mikroskopischen Untersuchungen bewertet und unter Zusatz ausgewählter Additiver weiter optimiert wurden. Dabei zeigten vor allem nicht-ionische Tenside ein hohes Potential für eine defektfreie Oberflächengenerierung.

Eine detaillierte quantitative Bestimmung der Ätzraten unterschiedlicher Kristallorientierungen erfolgte in Abhängigkeit von der Lösungskomposition aufgrund der Vielzahl der möglichen Lösungs- und Prozessparameter vorerst nicht.

Für die Prozessentwicklung auf Waferlevel war eine erneute produktspezifischen Designänderung notwendig. Testsimulationen zeigten, dass im Sperrfall und in Abhängigkeit von der Spannungsklasse die größte Effektivität der Feldstärkenverteilung für einen Randabschluss mit einem Winkel von 45° existiert. Vor diesem Hintergrund wurden erneut die chemisch-physikalischen Wechselwirkungen additiver Substanzen, wie Alkohole, Tenside und Oxidanzien mit der Siliziumoberfläche sowie deren Einfluss auf Anisotropie und Morphologie qualitativ untersucht.

Da auch das nasschemische Ätzen von Silizium i.d.R. Prozessschwankungen unterliegt, war eine Optimierung des Prozesses nicht nur hinsichtlich der Temperatur und der Lösungskonzentration notwendig, sondern es mussten weitere Faktoren wie Ätztiefe, Mediumanregung und der Anteil an gelöstem Silizium berücksichtigt und quantifiziert werden, um die erforderliche Strukturqualität reproduzierbar gewährleisten zu können.

Zusammenfassend zeigten sich für das hier vorliegende Mesadesign zwei nicht-ionische Tenside in einer 25 wt.-%igen TMAH-Lösung für eine Ätztiefe bis zu $130\mu\text{m}$ als optimal.

Um der industriellen Fertigung gleichzeitig eine Art Werkzeug zur Steuerung und Kontrolle des Prozesses bereitzustellen, wurden analytische Messmethoden zur Charakterisierung, Quantifizierung und kontinuierlichen Prozessüberwachung der Lösungseigenschaften kurz diskutiert. Das Resultat führte zu einer detaillierten Beschreibung der Oberflächenspannung einer Prozesslösung sowie zu möglichen Methoden, diese zu messen. Für die experimentelle Untersuchung des Parameters wurde die relativ neuartige Methode des Blasendrucks herangezogen, da diese besonders für dynamische Messungen in additivmodifizierten Lösungen geeignet ist. Hiermit war es möglich Richtwerte von unterschiedlichen rein wässrigen Alkoholen, Tensiden und Oxidanzien bereitzustellen. Des Weiteren konnte auch der Einfluss der Additive auf die oberflächenaktiven Eigenschaften in unterschiedlich konzentrierten TMAH-Lösungen unter standardisierten Ätztemperaturen quantitativ bestimmt werden, so dass hiermit bereits die Definition eines Prozessfensters möglich ist.

Wie bereits erwähnt kann ein vertikaler Randabschluss nicht nur in Form einer MESAstruktur die notwendige Spannungsfestigkeit eines Bauelements gewährleisten, sondern auch durch senkrechte Grabenstrukturen. Die Realisierung dieser platzsparenden Ausführungen mit Hilfe von Plasmaätzprozessen ist dabei durchaus legitim. Dennoch konnte gezeigt werden, dass eine nasschemische Strukturierung durchaus möglich ist, wobei vor allem die Güte und die Wirtschaftlichkeit (Batchprozess) hervorzuhebende Vorteile darstellen.

Starke Oxidanzien wie H_2O_2 , KI/I_2 oder Pyrazin in wässrigen TMAH-Lösungen führen in $\langle 010 \rangle$ -Richtung bei hinreichend genauer Orientierung der Grabenstrukturen zu den Kristallachsen zu einem senkrechten Randabschluss. Auch hier werden die anisotropen Kristalleigenschaften des Siliziums genutzt. Im Fall von H_2O_2 und Pyrazin verbleibt die Ätzlösung CMOS-kompatibel. Ist eine Kontamination durch Alkali-Ionen unkritisch, so ist auch die Verwendung anorganischer Hydroxide für die senkrechte Strukturgenerierung denkbar.

Mit Hilfe einer detaillierten Charakterisierung der oberflächenaktiven Eigenschaften rein wässriger unmodifizierter KOH- und NaOH-Lösungen konnte eine direkte Abhängigkeit der orientierungsabhängigen Ätzeigenschaften von der Oberflächenspannung bestätigt werden. Für diese Lösungen gilt, dass Oberflächenspannungen $\geq 80\text{mN/m}$ eine Realisierung defektfreier senkrechter $\{100\}$ -Ebenen gewährleisten können.

Auch der Einfluss der Temperatur auf die orientierungsabhängigen Ätzeigenschaften konnte genauer bestimmt werden. Bisher geht man nach dem Gesetz von Arrhenius davon aus, dass während einer nasschemischen Ätzung nur die Temperatur einen wesentlichen Effekt auf die reaktionskontrollierenden Mechanismen ausübt. Der Einfluss der Temperatur auf die Oberflächenspannung der Lösung und damit auf die Selektivität und Anisotropie einzelner Ebenen wurde bisher übersehen bzw. vollkommen vernachlässigt. Ist für ein gewünschtes Ätzergebnis ein Grenzwert in der Oberflächenspannung bekannt, so kann dieser sowohl über die Konzentration als auch Temperatur der Ätzlösung sehr reproduzierbar stabilisiert werden.

Verbleibt die Forderung der CMOS-Kompatibilität, so sind neben TMAH auch andere organische alkalifreie Lösungen für das senkrechte Ätzen von Silizium anwendbar.

Erste Untersuchungen recht exotischer organischer Hydroxide indizieren einen Einfluss des Kations auf die oberflächenaktiven Eigenschaften der Lösung, wodurch letztendlich die spezifischen Grenzen der Oberflächenspannung für ein festes Anisotropieverhältnis recht unterschiedlich liegen können.

Während insgesamt die Optimierung der nasschemischen Prozessbedingungen für die defektfreie Generierung vertikaler Trenchstrukturen mit hoher Reproduzierbarkeit relativ zeitnah gelang, stellten weitere Einzelprozesse, die für Realisierung eines Halbleiterbauelements mit vertikalem Randabschluss notwendig sind, eine nicht zu lösende Herausforderung dar. Insbesondere die vollständige planare Verfüllung großer Grabenstrukturen ist in diesem Zusammenhang zu nennen.

Nach anfänglicher Diskussion und Auswahl geeigneter spannungsfester Materialien für die Randpassivierung, wurden unterschiedliche Verfüllkonzepte und -prozesse auf ihre Machbarkeit und Güte hin experimentell analysiert.

Auf Seiten organischer Materialien wurden insbesondere BCB und Polynorbornene untersucht, während für deren Deposition standardisierte Spin-On Verfahren und auch Stencil- und Ink-Jet-Print-Verfahren ausgiebig getestet und bewertet wurden.

Neben Material-Fehlständen in den entsprechenden Grabenstrukturen stellten sich vor allem die fehlende Temperaturstabilität und die strukturelle Veränderung des Materials in Form von Rissbildung und Einbuße in der Durchbruchfestigkeit als problematisch heraus. Auch wenn von Seiten der Hersteller die Materialien für die geforderten Temperaturen von $>380^{\circ}\text{C}$ geeignet sind, zeigte sich dies in der Praxis nicht.

Für die Weiterverfolgung des bisherigen Bauelementkonzepts war es notwendig, ganz neue Wege hinsichtlich dem Verfüllmaterial und dessen Deposition zu gehen. Mit den gegebenen Anforderungen an die Verfüllung großer Gräben wurde im letzten Abschnitt der Bauelement-Realisierung die Verwendung von Glas als Verfüllmaterial sowohl konzeptionell als auch praktisch untersucht. Insbesondere wurden sowohl die Verfülleigenschaften von Glaspasten und -pulver auf ihre Qualität hin als auch das Thema des Glaspressens mit Hilfe der Heißumformung auf seine Machbarkeit analysiert.

Erste Ergebnisse bei der Verwendung von Glaspasten und -pulver zeigten nicht die gewünschte Güte hinsichtlich der Planarität und Lunkerfreiheit der verfüllten Gräben. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass sowohl Zusammensetzung, Deposition und Aushärtebedingungen nicht optimal auf die hier vorliegende Struktur abgestimmt waren.

Ähnlich wie die Prozessentwicklung bei der anisotropen nasschemischen Strukturgenerierung, weist die Verwendung von Glaspasten und -pulver ein hohes Potential auf in die Halbleiterfertigung integriert zu werden. Je nach Anwendung ist dies prozesstechnisch jedoch eine absolute Neuentwicklung und wurde deshalb im Rahmen dieser Arbeit vorerst nicht weiter verfolgt.

Die Verfüllung der bisher erzeugten Gräben mit Hilfe des Glaspressens führte relativ schnell zu den gewünschten Ergebnissen.

Aufgrund der heute zur Verfügung stehenden Toollandschaft für das Glaspressen war es im Zeitrahmen dieser Dissertation leider nicht möglich einen Demonstrator auf Waferlevel zu generieren, so dass die Verifizierung der Hochspannungsfestigkeit des hier vorliegenden Randabschlusses noch fehlt. Dennoch konnte erstmalig die Machbarkeit der Trenchverfüllung mit Hilfe dieses Verfahrens und die damit verbundenen Vorteile eindeutig bewiesen werden. Hierdurch war es möglich, relativ schnell vollständig neue Konzepte mit Glas als Verfüll- und Trägermaterial zu generieren, um somit das IP-Portfolio der Fa. Infineon zu bereichern.

7.2 Ausblick

Immer dünnere Chips verlangen für ihre Funktionalität und Langzeitstabilität defektfreie Chipkanten, die im hohen Volumen produziert werden müssen. In der Mikroelektronikfertigung kann ein gesteigertes Interesse an nasschemischen Ätzprozessen wahrgenommen werden, da diese im Vergleich zu den heute immer noch dominierenden Trockenätzprozessen erheblich Vorteile im Hinblick auf Durchsatz und Kosten aufweisen.

Um die geforderte Qualität und Güte der Strukturgenerierung gewährleisten zu können, ist insbesondere beim orientierungsabhängigen Ätzen von Silizium der Einsatz additiver Substanzen in den nasschemischen Ätzmedien weit verbreitet.

Trotz zahlreicher Untersuchungen in den letzten 30 Jahren können die beim Ätzen erzeugten Geometrien und Morphologien auf der Grundlage der bekannten Modelle nicht konsistent erklärt werden, da die chemisch-physikalischen Wechselwirkungen der Zusätze mit der Silizium-Oberfläche unklar sind. Eine exakte Vorhersage des Resultats durch Modellierung und Simulation wird dadurch erheblich limitiert. Das Fehlen geeigneter Analysemethoden ist wahrscheinlich eine weitere Ursache für das schwindende Interesse an dieser Thematik in der wissenschaftlichen Forschung.

Die Realisierung neuartiger Konzeptideen in der Halbleiterfertigung erfordert i.d.R. eine eigenständige Prozessentwicklung.

Mit der in dieser Arbeit vorliegenden experimentellen Untersuchung unterschiedlicher additiver Zusätze konnte relativ schnell eine geeignete Stoffklasse für die Herstellung vertikaler Randabschlüsse hoher Güte gefunden werden. Allerdings sei erwähnt, dass die nasschemische Realisierung der Grabenstrukturen bisher nur auf Laborebene stattgefunden hat, d.h. dass die auf Temperatur und Konzentration optimierter Lösungsansätze nur eine sequentielle Prozessierung einzelner Wafer zulässt.

Erste Ansätze einen Batch-Prozess zu etablieren schlugen bisher aufgrund einer unzureichenden Qualität der Oberflächenmorphologie fehl. In weiteren Arbeiten ist es notwendig, die genaue Ursache hierfür experimentell zu identifizieren und geeignete Maßnahmen zu ergreifen, diese zu eliminieren.

Erste Untersuchungen zeigen eine leichte Abhängigkeit von der Anregung und dem Kontaminationslevel des Mediums, sowie eine direkte Abhängigkeit vom gelösten Siliziumanteil in der Ätzlösung.

Bei einer Prozessskalierung auf Batch-Ebene müsste sowohl eine kontinuierliche Überwachung des Ätzmediums mit Hilfe der Oberflächenspannung erfolgen als auch eventuell weitere analytische Methoden in Betracht gezogen werden, die insitu die Vorgänge und Veränderung der Ätzlösung während der nasschemischen Strukturierung quantifizieren. Der Parameter der Oberflächenspannung kann sicherlich nicht als einziger Analysewert die vollständige Prozessüberwachung übernehmen, da Veränderungen der Konzentration der Grundlösung und auch des Additivs meist in die gleiche Richtung verlaufen. Die Messung der Oberflächenspannung kann jedoch den erforderlichen Messaufwand aufgrund seiner Kontinuität (Online-Messung), Reproduzierbarkeit und Präzision deutlich reduzieren, da andere Lösungsparameter nur dann gemessen werden müssen, wenn der Wert der Oberflächenspannung außerhalb seiner Spezifikationsgrenzen liegt.

Somit ist die Bestimmung eines universellen Grenzwertes der Oberflächenspannung in alkalischen Lösungen der erste Schritt für die Implementierung eines für die Massenproduktion geeigneten Regelalgorithmus, mit dessen Hilfe die Realisierung einer Oberflächenmorphologie hoher Qualität mit hoher Reproduzierbarkeit gewährleistet werden kann.

Da der Verbrauch der rein wässrigen alkalischen Ätzlösung und auch der Additive recht unterschiedlich sein kann, wurde in dieser Arbeit bei der Additivzugabe meist eine Überdosierung angewendet, um so eine Nachdosierung einzelner Komponenten zu umgehen. In wieweit hierdurch stabile Prozessbedingungen geschaffen wurden, verbleibt zu klären.

Es konnte gezeigt werden, dass Mizellen- und Agglomeratbildung einzelner Additivzusätze die Güte des Ätzprozesses extrem mindern können.

Neben der Bestimmung der optimalen Additivkonzentration ist eine Bestätigung der unterschiedlichen Adsorptionseigenschaften der hier zur Anwendung kommenden Additive wünschenswert, die aufgrund der bisher nicht zur Verfügung stehenden Oberflächenanalytik (Spektroskopie) nicht durchgeführt werden konnte.

Mit Hilfe der Tensiometrie konnte in dieser Arbeit bei anorganischen Hydroxiden eine direkte Abhängigkeit des Anisotropieverhältnisses von der Oberflächenspannung mit nahezu identischen Grenzwerten verifiziert werden. Auch Hydroxide auf organischer Basis zeigen diese Abhängigkeit, allerdings mit erheblichen Unterschieden in den dafür erforderlichen Grenzwerten.

Erste experimentelle Untersuchungen von organischen Ätzlösungen weisen auf einen Einfluss des Kations auf die oberflächenaktiven Eigenschaften der Lösung hin, d.h. explizit eine Abhängigkeit von der Anzahl und Länge der Methylengruppen. Zur Verifizierung der Universalität der Einflussnahme der Oberflächenspannung auf das Ätzverhalten verschiedener Kristallorientierungen ist zu überprüfen, in wieweit Gemeinsamkeiten in Struktur und Größe des Kations zu identischen Grenzwerten führen einschließlich deren Quantifizierung. Dies kann insbesondere dann von fundamentaler Bedeutung sein, wenn eine Kontamination mit Alkali-Ionen während der Prozessführung in der Fertigung halbleitender Bauelemente ausgeschlossen werden muss.

Die Realisierung des in dieser Arbeit vorgestellten Bauelementkonzepts scheitert momentan an der Verfüllung großer Grabenstrukturen auf Waferlevel. Insbesondere die Auswahl geeigneter spannungsfester Materialien mit der erforderlichen Temperaturstabilität ist extrem limitiert.

Während Verbindungen auf Polymerbasis entgegen der vom Hersteller angegebenen Daten bereits hier nicht die erforderliche Güte aufbringen, können auch die heute zu Verfügung stehenden Depositionsmethoden nicht die notwendigen Anforderungen an die Verfüllung der Gräben gewährleisten.

Während das Thema der Verwendung von Glas bei der Herstellung mikroelektromechanischer Systeme bereits fest etabliert ist, spielt dieses trotz seines immensen Potentials in der Fertigung heutiger Hochvolt-Anwendungen keine oder nur eine sehr untergeordnete Rolle. Neue Wege in Richtung Glas als Verfüllmaterial zu gehen, scheiterten anfänglich bzw. stießen auf Widerstand aufgrund der Angst vor Alkali-Kontaminationen.

Die Tatsache, dass die Zusammensetzung eines Glases und somit der Anteil an Alkali-Ionen heutzutage frei wählbar ist, und dass sogar Alkali-freie Gläser existieren, entschärft die Befürchtungen. Erste experimentelle Untersuchungen von Glaspasten und -pulver für die Passivierung zu verwenden scheiterten aufgrund der Qualität der Verfüllung. Allerdings sind die Art der Deposition und auch die thermische Stabilisierung des Materials durchaus optimierbar. Weitere Arbeiten zu dieser Thematik wurden bereits angestoßen und können fortgeführt werden.

Eine vollständige Verfüllung großer Grabenstrukturen mit Hilfe der Heißumformung von Glas zu gewährleisten, zeigte bisher das größte Potential das hier vorliegende Konzept erfolgreich abzuschließen. Allerdings ist die Umsetzung des Ansatzes auf Waferlevel aufgrund der heute nicht zu Verfügung stehenden Toolandschaft für Wafergrößen $\geq 150\text{mm}$ noch fraglich.

Die erhöhten Anforderungen was Glaseigenschaften, -form und Verarbeitbarkeit angeht, ist in Abhängigkeit von der Technologie zukünftig die Neuentwicklung einer geeigneten Glaskomposition notwendig. Aufgrund der Komplexität der Thematik ist dies nicht in Eigenregie umsetzbar. Erste Kontakte zu einschlägigen Experten auf dem Bereich der Glasentwicklung und -verarbeitung sind gemacht und können vertieft werden. Durch die erfolgreiche Umsetzung hinsichtlich der Glaseigenschaften und -verarbeitung ist es dann möglich, die gewonnenen Ergebnisse auf bestehende und zukünftige Technologie zu übertragen.

Gelingt die experimentelle Realisierung eines Demonstrators mit Glas als Verfüllmaterial, so ist die Messung der Hochspannungsfestigkeit des Randabschlusses essentiell für die Verifizierung des hier vorliegenden Bauelementkonzepts.

Anhang A: Formelzeichen und Abkürzungen

A.1 Formelzeichen

<i>Zeichen</i>	<i>Bezeichnung</i>	<i>Einheit</i>
α	Flankenwinkel	[°]
a	Kristallgitterkonstante	[m]
A	Anisotropiefaktor	
c	Konzentration	
d	Substratdicke	[m]
D	(Ätz-)Tiefe	[m]
k_B	Boltzmann-Konstante ($1.38064852 \times 10^{-23}$)	[m ² kg s ⁻² K ⁻¹]
E_a	Aktivierungsenergie	[J mol ⁻¹]
φ	Speichenöffnungswinkel	[°]
γ	Winkel zwischen zwei Ebenen	[°]
h	Eintauchtiefe	[m]
L	Rückzugslänge	[m]
p	Druck	[Pa]
ρ	Dichte	[kg m ⁻³]
r_B	Blasenradius	[m]
r_K	Kapillarradius	[m]
R	Ätzrate	[ms ⁻¹]
R_{hkl}	Ätzrate der Ebene hkl	[ms ⁻¹]
R_l	laterale Ätzrate	[ms ⁻¹]
R_v	vertikale Ätzrate	[ms ⁻¹]
σ	Oberflächenspannung	[N m ⁻¹]
σ_v	Grenzwert der Oberflächenspannung für vertikales Ätzen	[N m ⁻¹]
S	Selektivität	
θ	Kontaktwinkel	[°]
t	(Ätz-)Zeit	[s]
T	Temperatur	[°C]
T_G	Glas-Transformationstemperatur	[°C]
U	laterale Unterätzung	[m]
U_{DB}	Durchbruchspannung	[V]
U_C	Unterätzungsfaktor	[%]
w	molare Masse	[kg mol ⁻¹]
W_D	Weite des Durchbruchs / Grundfläche	[m]
W_M	Weite der Maskenöffnung	[m]
W_{Si}	Weite der Siliziumöffnung nach Ätzung	[m]
ψ	Ätzratenuniformität	

A.2 Abkürzungen

Abkürzung	Bezeichnung
AFM	Atomic Force Microscope
ALM	Auflichtmikroskop
APCVD	Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition
BE	Barrel Etch
BPSG	Bor-Phosphor-Silikat-Glas
CMOS	Complementary Metal-Oxide-Semiconductor
CA	Cellular Automata
CAD	Computer-Aided Design
CMC	Critical Micelle Concentration
CMP	Chemisch-Mechanisches Polieren
CTE	Coefficient of Thermal Expansion
CVD	Chemical Vapor Deposition
CZ	Czochralski
DC	Direct Current
DI	Deionized
DOD	Drop On Demand
DRIE	Deep Reactive Ion Etching
ECES	ElectroChemical Etch Stop
FP	Feldplatte
FZ	Floating Zone
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
HV	Hochvolt
IBE	Ion Beam Etching
IC	Integrated Circuit
ICP	Inductive Coupled Plasma
IE	Ion Etch
IGBT	Isolated Gate Bipolar Transistor
LIGA	Lithographie, Galvanoformung und Abformung
LPCVD	Low Pressure Chemical Vapor Deposition
LTA	Laser Thermal Annealing
KMC	Kinematik Monte Carlo
MEMS	Micro-Electro-Mechanical System
MOS	Metal-Oxide-Semiconductor
OCP	Open Circuit Potential
PE	Plasma Etching
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
PSG	Phosphor-Silikat-Glas
PVD	Physical Vapor Deposition
REM (SEM)	Rasterelektronenmikroskop (Scanning Electron Microscope)
RDL	Redistribution Layer
RF	Rapid Frequency (Hochfrequenz)
RIBE	Reactive Ion Beam Etch
RIE	Reactive Ion Etching
RLZ	Raumladungszone
SD	Stufendihydrid
SEM	Scanning Electron Microscope
SM	Stufenmonohydrid
SOG	Spin-On Glass
SOI	Silicon-On-Insulator
SOS	Spin-On Silicone
TD	Terassendihydrid
TM	Terassenmonohydrid
TTV	Total Thickness Variation

A.3 Konzentrationsumrechnung

Ein Vergleich der in der Literatur experimentell ermittelten Messdaten wird i.A. dadurch erschwert, dass unterschiedliche Konzentrationseinheiten verwendet werden. Während in den 70er bis zu den frühen 90er Jahren die Molarität sich als Konzentrationsangabe durchgesetzt hat, ist heutzutage aufgrund kommerziell vorgefertigter Lösungen hohen Reinheitsgrades die Angabe der Konzentration in Gewichtsprozent weit verbreitet. Auch die Angabe von Gewichts-Volumen-Prozent (Molalität) sowie Volumenprozent sind als Konzentrationsangaben gebräuchlich. Alle Angaben sind äquivalent und lassen sich rechnerisch mit Hilfe geeigneter Transformationsformeln nach [41] umrechnen.

Die molare Konzentration einer Lösung oder Molarität (M) beschreibt die Anzahl der gelösten Mole n (Stoffmenge) in einem Liter der Lösung mit V_g =Gesamtvolumen. [41] Hieraus ergibt sich

$$M=n/V_g.$$

gemessen in mol/l, molar oder M.

Die Angabe Gewichtsprozent, Gewichts-Gewichts-Prozent oder Massen-Prozent ist das Verhältnis der Masse (m) des gelösten Stoffes zur totalen Masse der resultierenden Lösung (m_g). Es gilt:

$$g_{gp}=100(m/m_g),$$

wobei g_{gp} dimensionslos ist und üblicherweise in der Form wt.% oder % w/w gekennzeichnet ist.

Die Angabe Gewichts-Volumenprozent g_{vp} oder auch Massen-Volumen-Prozent oder Gewichtsprozent pro Volumen oder Molalität beschreibt die Masse des gelösten Stoffes in Gramm g in 100ml Lösung. Die Konzentration ist gekennzeichnet durch die Nomenklatur % m/v oder % w/v.

Die Angabe Volumenprozent beschreibt das Verhältnis des gelösten Stoffvolumens V_n zum Gesamtvolumen der Lösung V_g . Die Kennzeichnung der Konzentration erfolgt in v/v. Es gilt:

$$v_p=100(V_n/V_g).$$

Die nachfolgenden Formeln beschreiben die möglich Umrechnungen zwischen den unterschiedlichen Konzentrationseinheiten (mit f : Massenverhältnis) [41]:

$$M(g_{gp}): M=100(a_0+a_1f+a_2f^2)f/w \text{ mit } f=g_{gp}/100$$

$$g_{gp}(M): P(f)=a_2f^3+a_1f^2+a_0f-(w/1000)M=0$$

$$M(g_{vp}): M=10g_{vp}/w$$

$$g_{vp}(M): g_{vp}=wM/10$$

$$g_{gp}(g_{vp}): P(f)=a_2f^3+a_1f^2+a_0f-g_{vp}/100=0$$

$$g_{vp}(g_{gp}): g_{vp}=a_0+a_1f+a_2f^2 \text{ mit } f=g_{gp}/100.$$

Des Weiteren gilt:

Stoffmenge $n = m/w$ mit w : molare Gewicht des Stoffs, gemessen in g/mol.

Somit gilt: $M=n/V=m/wV_g$.

Mit $m=f m_g$ folgt: $M=\rho_g f/w$ mit Dichte $\rho_g=m_g/V_g$.

Für KOH gilt $w_{KOH}=56.11\text{g/mol}$, für TMAH gilt $w_{TMAH}=91.18\text{g/mol}$.

Das Verhältnis der Dichte ρ_g der Lösung und der Dichte ρ_{H_2O} von H_2O wird als spezifische Dichte $s = \rho_g / \rho_{H_2O}$ bezeichnet. Die spezifische Dichte ist sowohl konzentrations- als auch temperaturabhängig [137] und kann in Abhängigkeit des Massenverhältnisses f ausgedrückt werden.

$$s = a_0 + a_1 f + a_2 f^2$$

Für KOH gilt nach [41] in erster Näherung $a_0 = 0.9927$, $a_1 = 0.8666$ und $a_2 = 0.3051$.

In ähnlicher Weise gilt für TMAH $a_0 = 1.12$, $a_1 = -0.4$ und $a_2 = 0$ mit $s = 1.1 - 1.02$

Für einen Temperaturbereich $20^\circ\text{C} \dots 100^\circ\text{C}$ ist die Dichte von Wasser $\rho_{H_2O} \approx 1000 \text{ g/l}$. Hieraus folgt für die Molarität $M = \rho_g f / w = 1000(a_0 + a_1 f + a_2 f^2) f / w$. Das Massenverhältnis von H_2O in der gleichen Lösung ist damit $(1-f)$.

Die Molarität ergibt sich zu:

$$M = \rho_g (1-f) / w_{H_2O} = 1000(a_0 + a_1 f + a_2 f^2) (1-f) / w_{H_2O} \text{ mit } w_{H_2O} = 18.02 \text{ g/mol.}$$

Hieraus ergibt sich nach [41] die in Tab. A. 1 gelisteten Zahlenwerte, mit denen der Zusammenhang zwischen den üblichen Konzentrationsangaben dargestellt werden kann (Abb. A. 1).

Tab. A. 1: Transformationsfaktoren unterschiedlicher Konzentrationsangaben für a) KOH und b) TMAH [41]

a)											
KOH											
M	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00	6.00	7.00	8.00	10.00	12.00	14.00
g_{gp}	5.39	10.34	14.91	19.18	23.19	26.96	30.55	33.95	40.32	46.18	51.63
g_{vp}	5.61	11.22	16.83	22.44	28.05	33.67	39.28	44.89	56.11	67.33	78.55
g_{gp}	5.00	10.00	15.00	20.00	25.00	30.00	35.00	40.00	45.00	50.00	55.00
g_{vp}	5.18	10.82	16.94	23.56	30.71	38.40	46.67	55.53	65.00	75.11	85.89
M	0.92	1.93	3.02	4.20	5.47	6.84	8.32	9.90	11.58	13.39	15.31
g_{vp}	5.00	10.00	15.00	20.00	25.00	30.00	40.00	50.00	60.00	70.00	80.00
g_{gp}	4.83	9.29	13.46	17.36	21.04	24.52	30.99	36.92	42.40	47.51	52.31
M	0.89	1.78	2.67	3.56	4.46	5.35	7.13	8.91	10.69	12.48	14.26
b)											
TMAH											
M	0.05	0.10	0.15	0.25	0.50	1.00	1.50	2.00	2.50	2.50	3.50
g_{gp}	0.41	0.82	1.23	2.05	4.13	8.39	12.80	17.36	22.10	22.10	32.20
g_{vp}	0.46	0.91	1.37	2.28	4.56	9.12	13.68	18.24	22.80	22.80	31.91
g_{gp}	0.50	1.00	1.50	2.00	2.50	5.00	10.00	15.00	20.00	25.00	30.00
g_{vp}	0.56	1.12	1.67	2.22	2.78	5.50	10.80	15.90	20.80	25.50	30.00
M	0.06	0.12	0.18	0.24	0.30	0.60	1.18	1.74	2.28	2.80	3.29
g_{vp}	0.50	1.00	1.50	2.00	2.50	5.00	10.00	15.00	20.00	25.00	30.00
g_{gp}	0.45	0.90	1.35	1.80	2.25	4.54	9.23	14.10	19.17	24.46	30.00
M	0.05	0.11	0.16	0.22	0.27	0.55	1.10	1.65	2.19	2.74	3.29

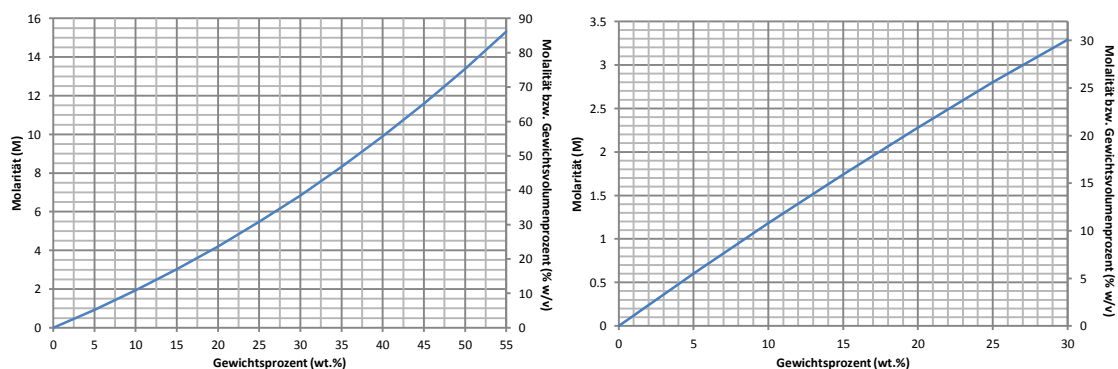
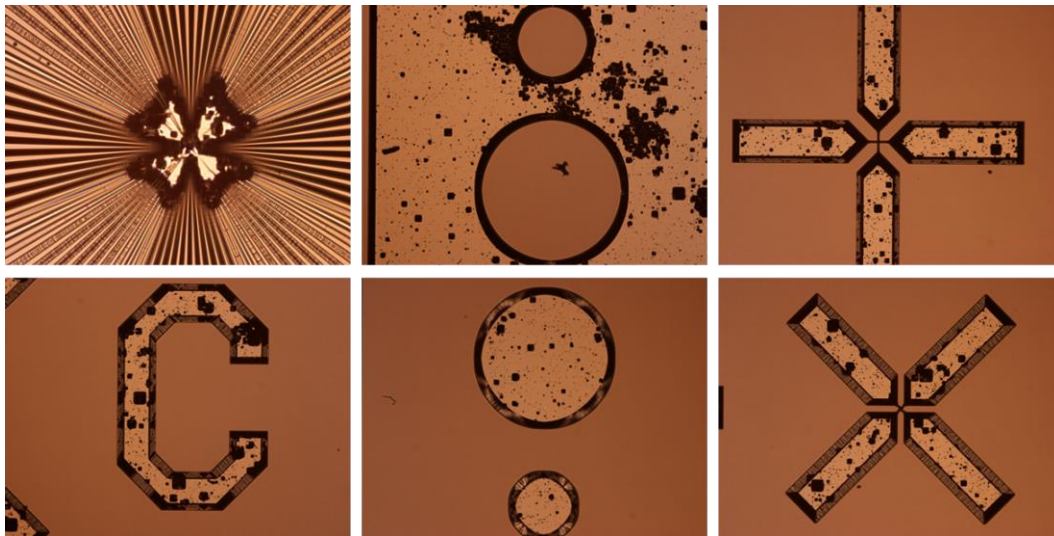
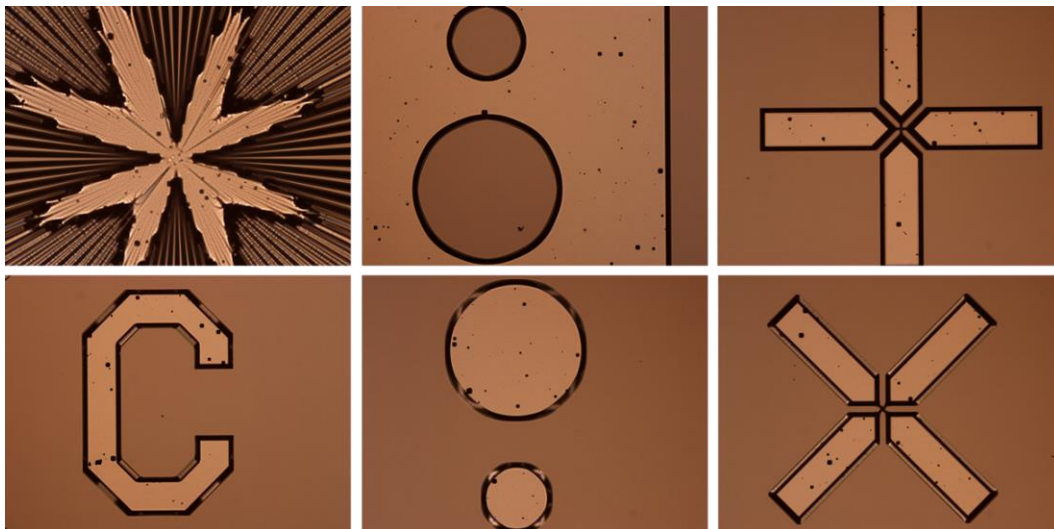
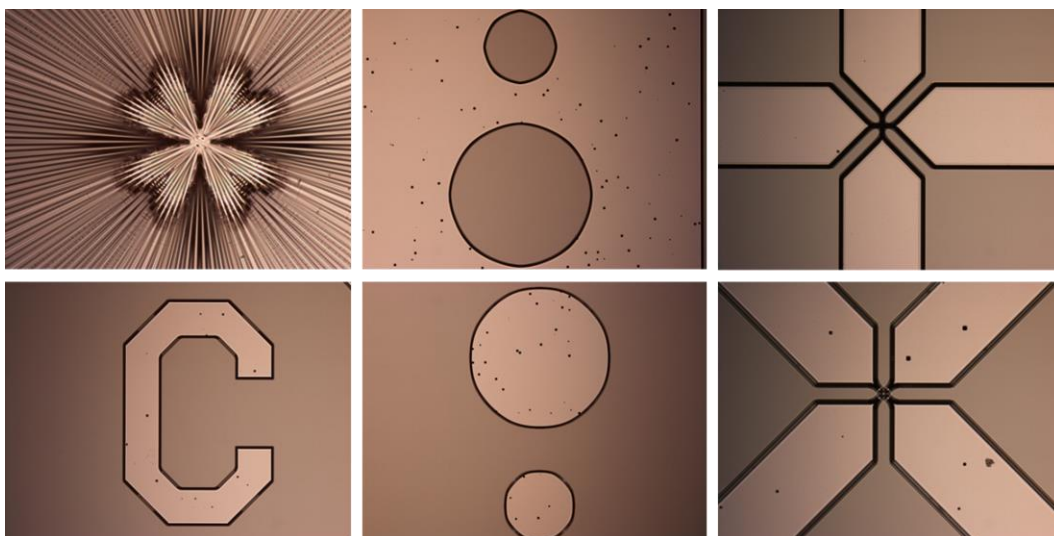


Abb. A. 1: Zusammenhang zwischen unterschiedlichen Konzentrationsangaben für KOH (links) und TMAH (rechts) [41]

Anhang B: Bilddaten

Abb. B. 1: Ätzung auf GM0 mit 22% TMAH, 1.0 vol.% Isopropanol, 82°C, 200U/min, 120min, Ätztiefe $(72 \pm 1) \mu\text{m}$ Abb. B. 2: Ätzung auf GM0 mit 22% TMAH, 1.0 vol.% Isopropanol, 70°C, 200U/min, 200min, Ätztiefe $(50 \pm 1) \mu\text{m}$ Abb. B. 3: Ätzung auf GM0 mit 23 wt.% TMAH, 5.0 vol.% Isopropanol, 70°C, 200U/min, 100min, Ätztiefe $(21 \pm 1) \mu\text{m}$

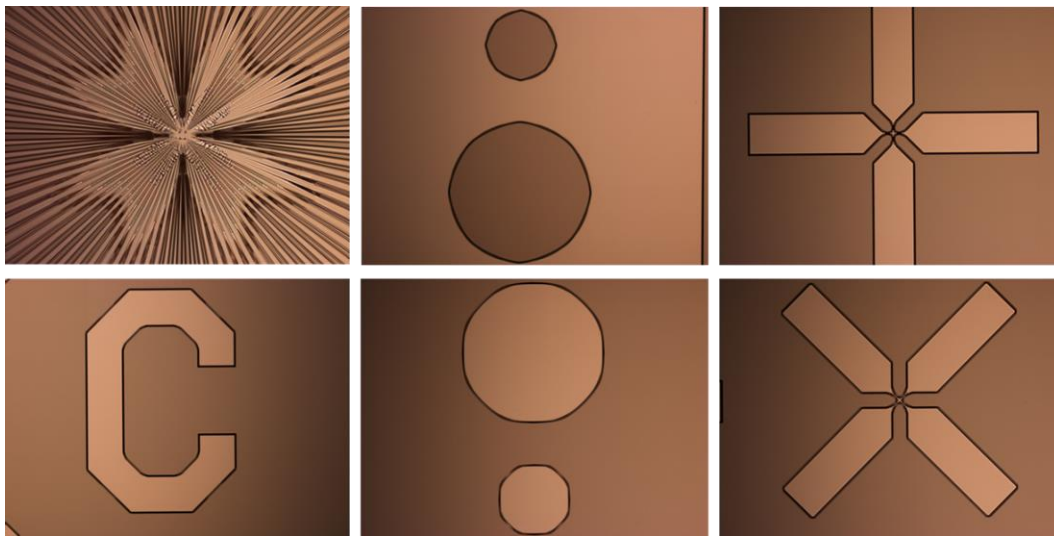


Abb. B. 4: Ätzung auf GM0 mit 25 wt.% TMAH, 12.0 vol.% Isopropanol, 70°C, 200U/min, 100min, Ätztiefe $(18 \pm 1) \mu\text{m}$

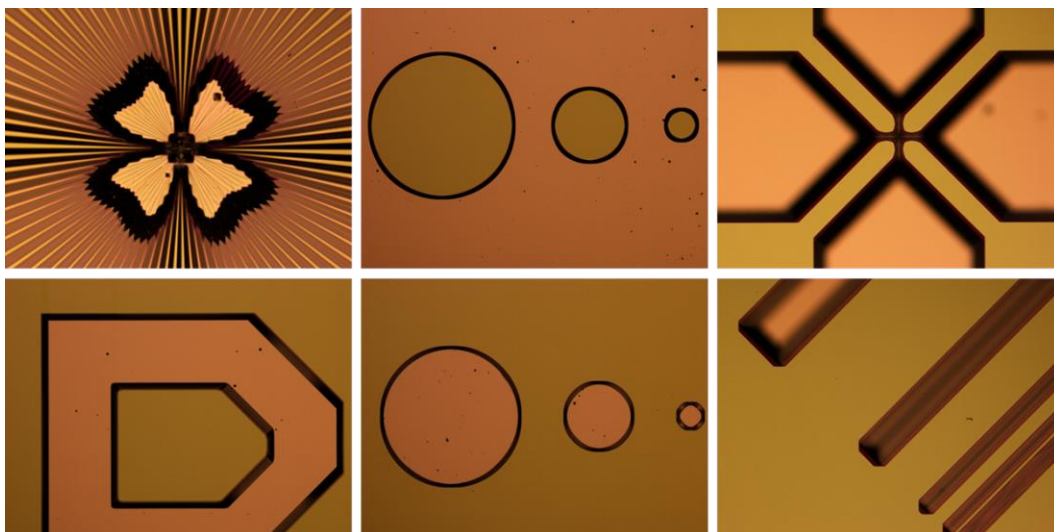


Abb. B. 5: Ätzung auf GM0 mit 23 wt.% TMAH, 5.0 vol.% 1-Butanol, 70°C, 200U/min, 180min, Ätztiefe $(30 \pm 1) \mu\text{m}$

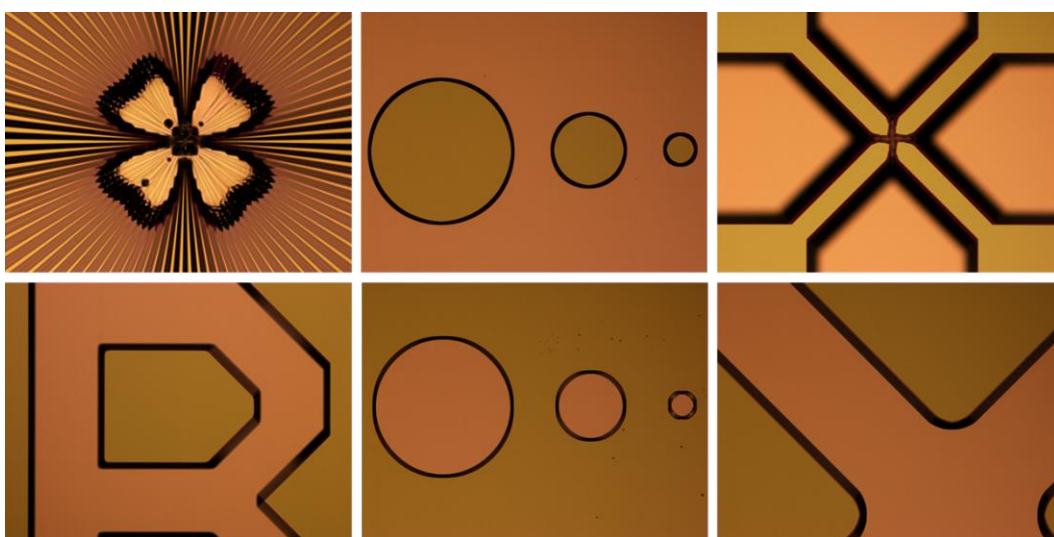


Abb. B. 6: Ätzung auf GM0 mit 23 wt.% TMAH, 5.0 vol.% 2-Butanol, 70°C, 200U/min, 180min, Ätztiefe $(30 \pm 1) \mu\text{m}$

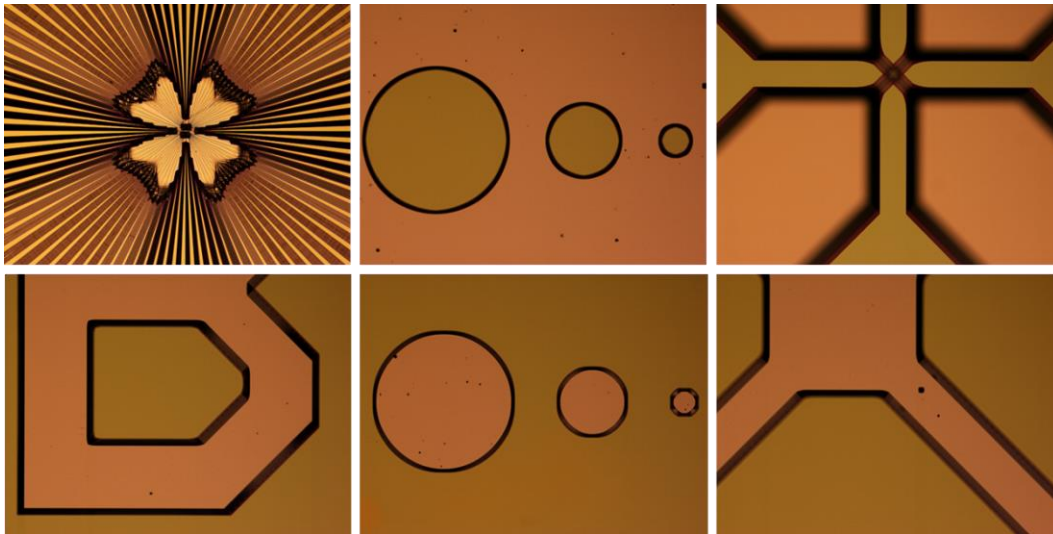


Abb. B. 7: Ätzung auf GM0 mit 23 wt.% TMAH, 5.0 vol.% iso-Butanol, 70°C, 200 U/min, 180min, Ätztiefe $(31 \pm 1) \mu\text{m}$

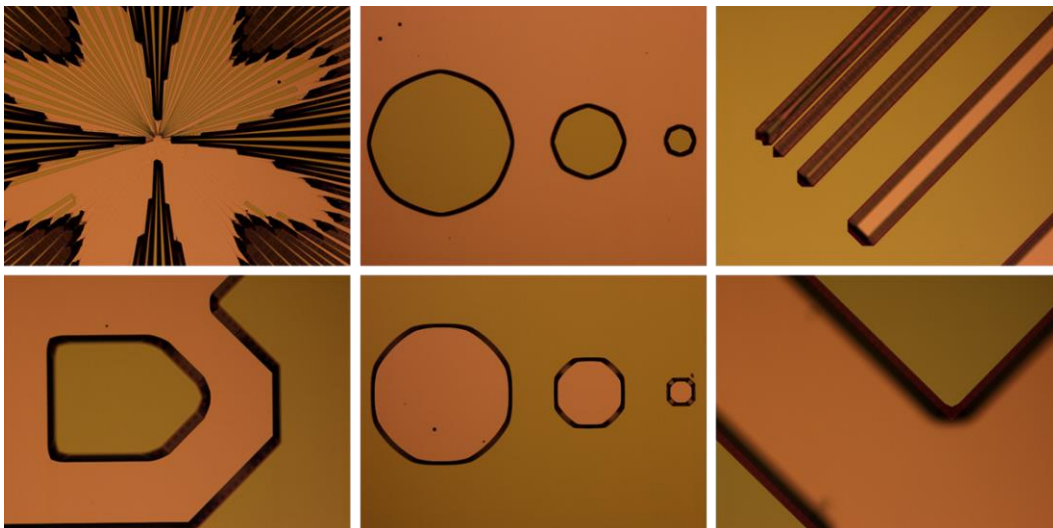


Abb. B. 8: Ätzung auf GM0 mit 23 wt.% TMAH, 5.0 vol.% tert-Butanol, 70°C, 200U/min, 180min, Ätztiefe $(33 \pm 1) \mu\text{m}$

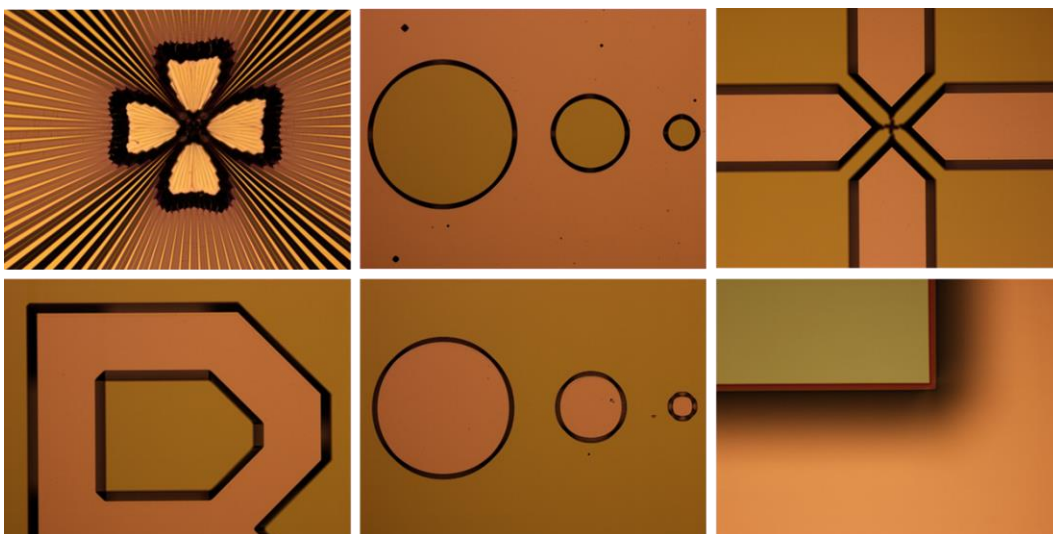


Abb. B. 9: Ätzung auf GM1 mit 23 wt.% TMAH, 5.0 vol.% tert-Butanol, 70°C, 200U/min, 180min, Ätztiefe $(31 \pm 1) \mu\text{m}$

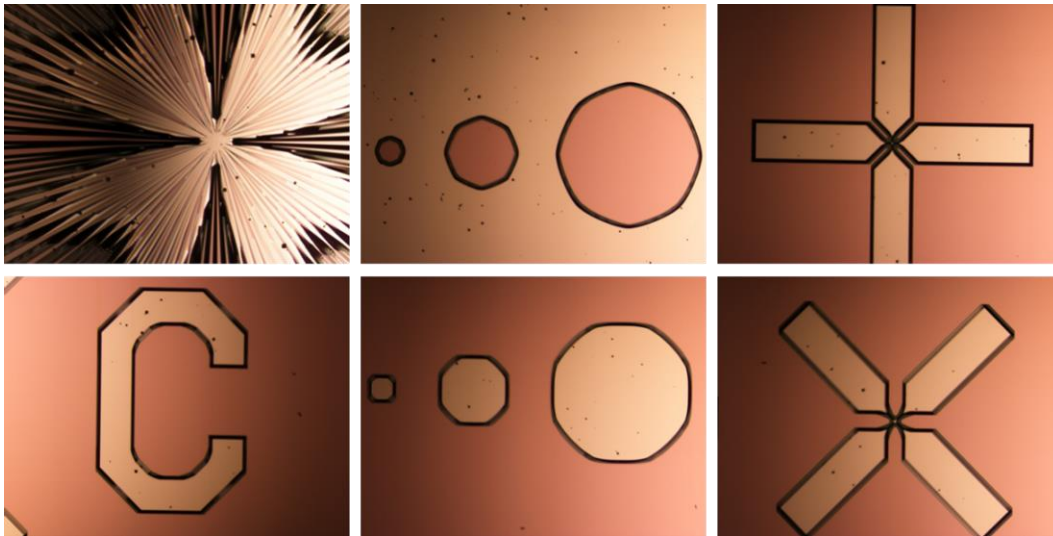


Abb. B. 10: Ätzung auf GM0 mit 23 wt.% TMAH, 5 vol.% 2-Butanol, 90°C, 200U/min, 70min, Ätztiefe (36±1)µm

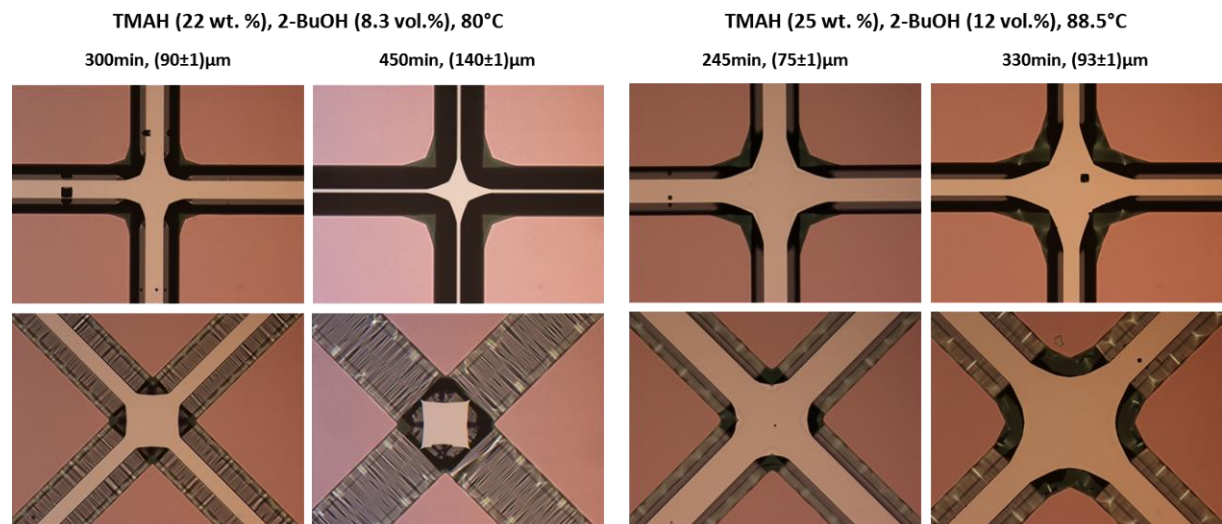


Abb. B. 11: Langzeitätzung auf GM0 mit 200U/min bei unterschiedlichen TMAH- und 2-Butanol-Konzentrationen als auch Temperaturen

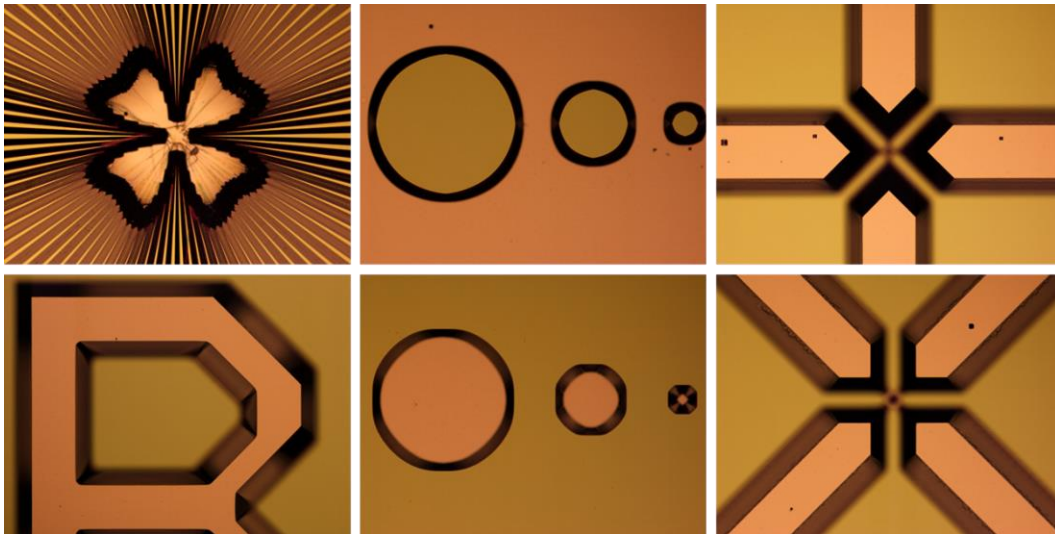


Abb. B. 12: Langzeitätzung auf GM0 mit 23 wt.% TMAH, 5.0 vol.% 2-Butanol, 70°C, 200U/min, 420min, Ätztiefe (70±1)µm

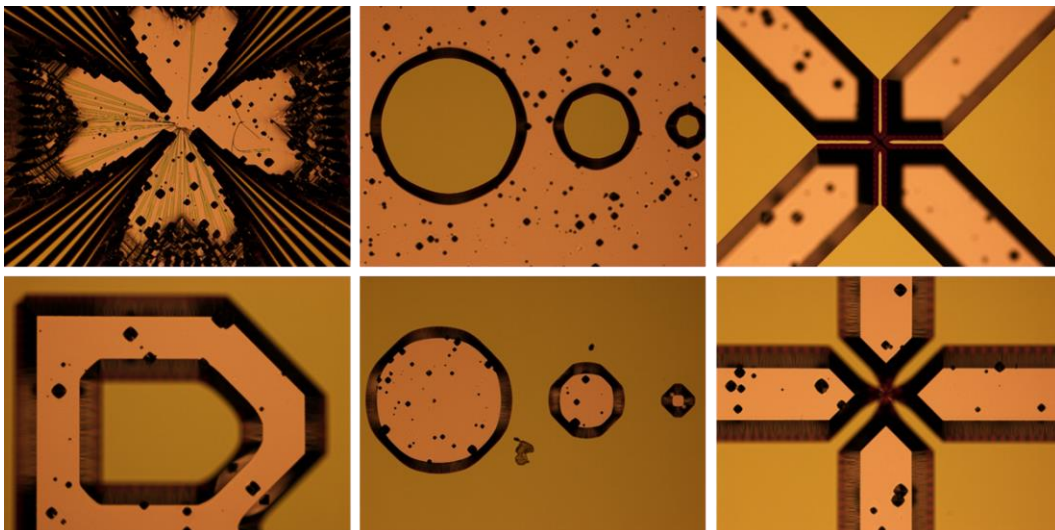


Abb. B. 13: Langzeitätzung auf GM1 mit 23 wt.% TMAH, 5.0 vol.% 2-Butanol, 70°C, 200U/min, 420min, Ätztiefe (79±1)µm

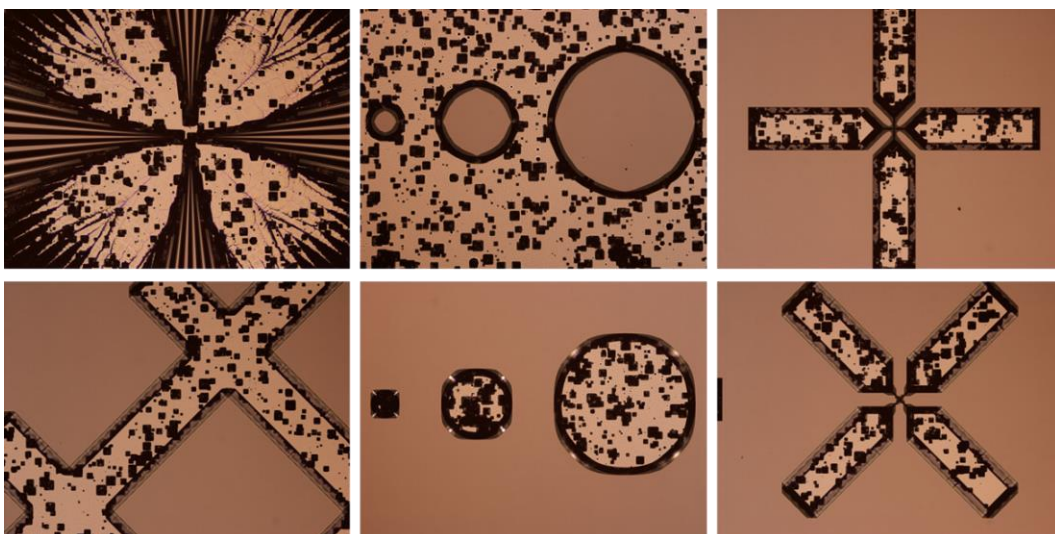


Abb. B. 14: Ätzung auf GM0 mit 22% TMAH, 1.5 vol.% Hogomax, 90°C, 200U/min, 110min, Ätztiefe (75±1)µm

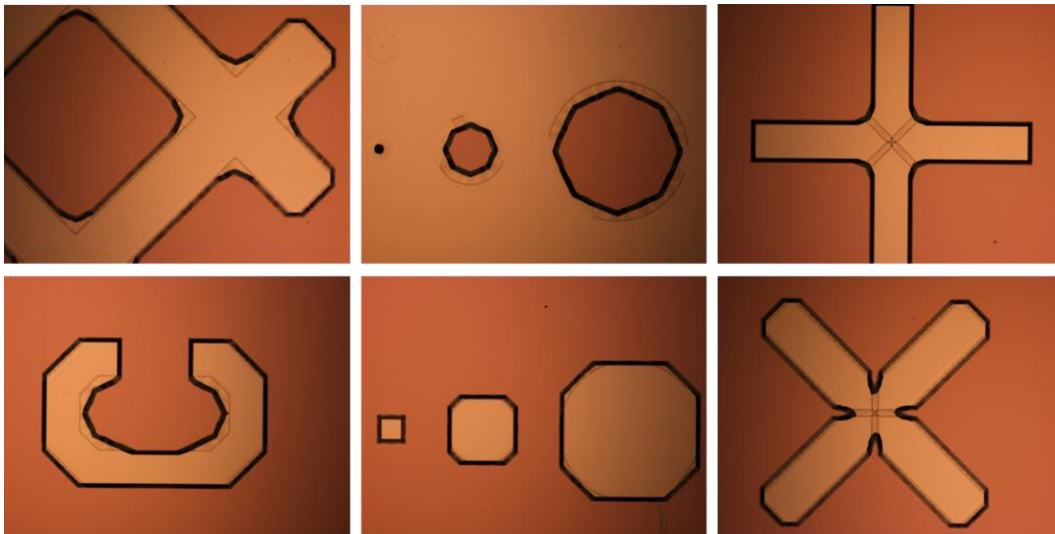


Abb. B. 15: Ätzung auf GM0 mit 23 wt.% TMAH, 5.0 vol.% 1,2-Propandiol, 90°C, 70min, Ätztiefe $(36 \pm 1) \mu\text{m}$

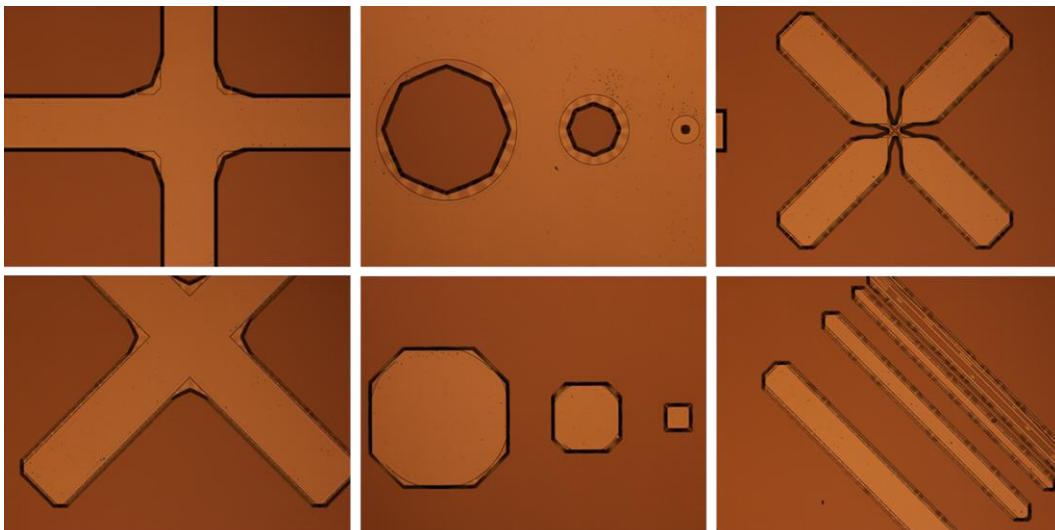


Abb. B. 16: Ätzung auf GM0 mit 25 wt.% TMAH, 5.0 vol.% 1,2-Propandiol, 70°C, 200U/min, 190min, Ätztiefe $(30 \pm 1) \mu\text{m}$

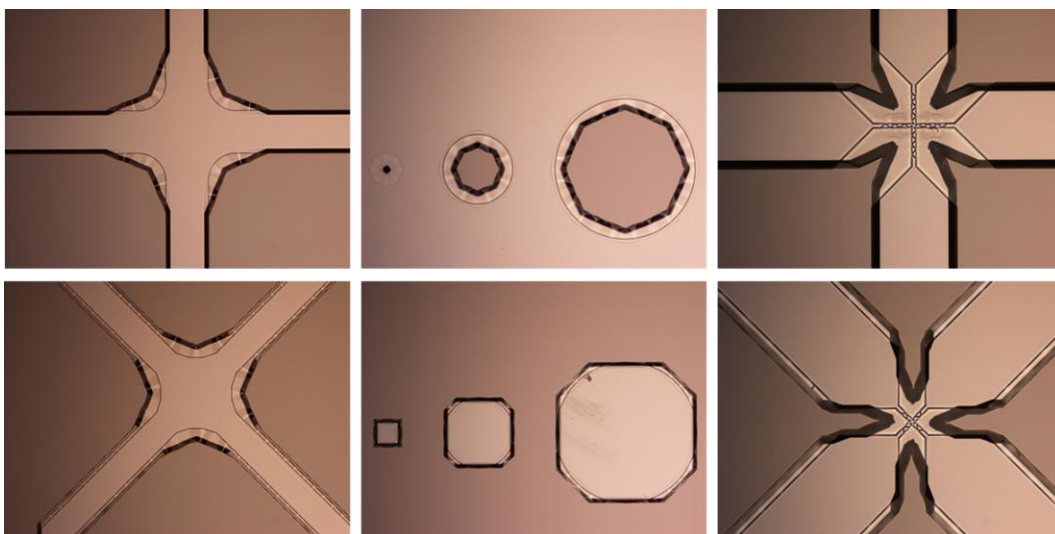


Abb. B. 17: Ätzung auf GM0 mit 25 wt.% TMAH, 5.0 vol.% Glyzerin, 90°C, 200U/min, 60min, Ätztiefe $(40 \pm 1) \mu\text{m}$

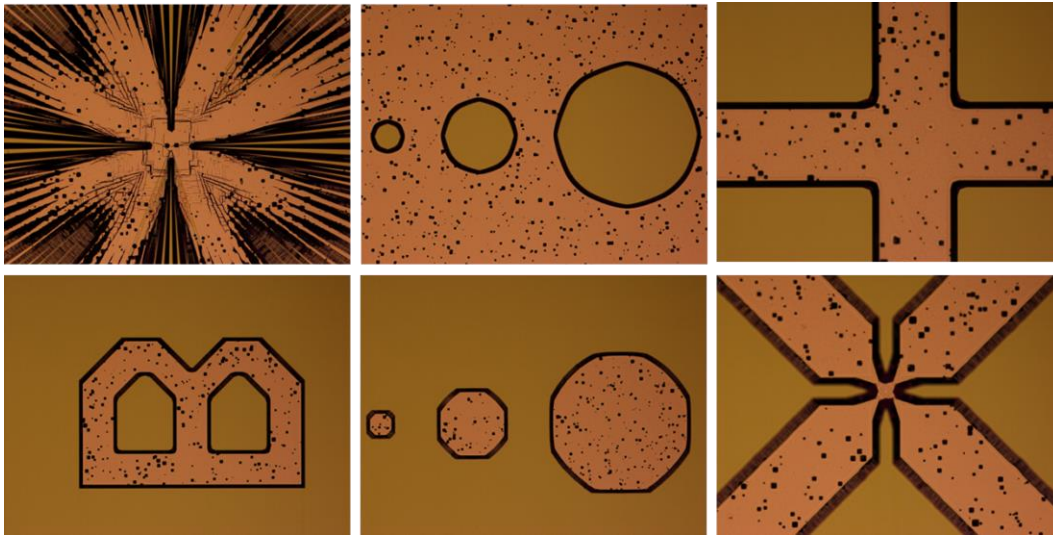


Abb. B. 18: Ätzung auf GM0 mit 25 wt.% TMAH, 0.5 vol.% 1,2-Propandiol, 70°C, 200U/min, 180min, Ätztiefe $(28 \pm 1) \mu\text{m}$

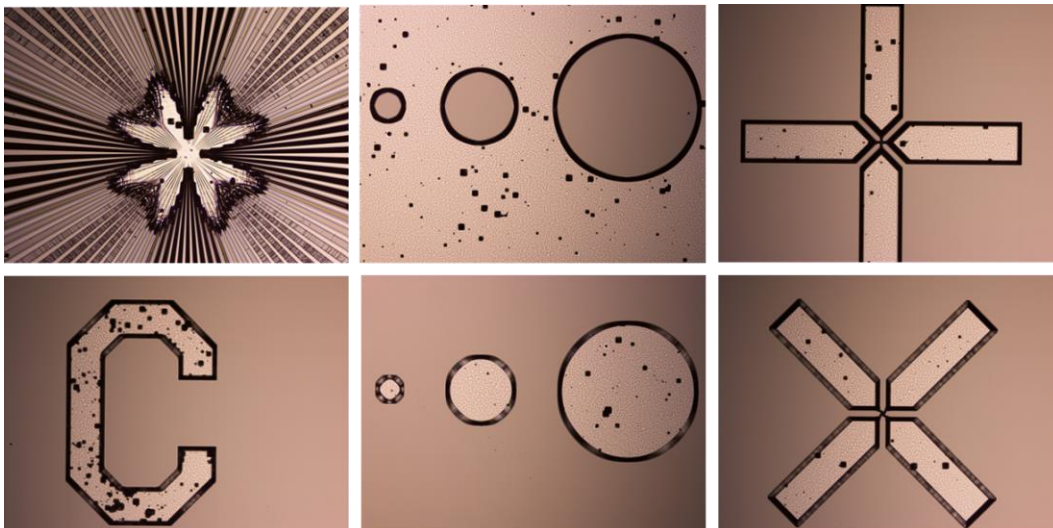


Abb. B. 19: Ätzung auf GM0 mit 22 wt.% TMAH, 2.0 vol.% Monoethylenglykol, 90°C, 200U/min, 60min, Ätztiefe $(46 \pm 1) \mu\text{m}$

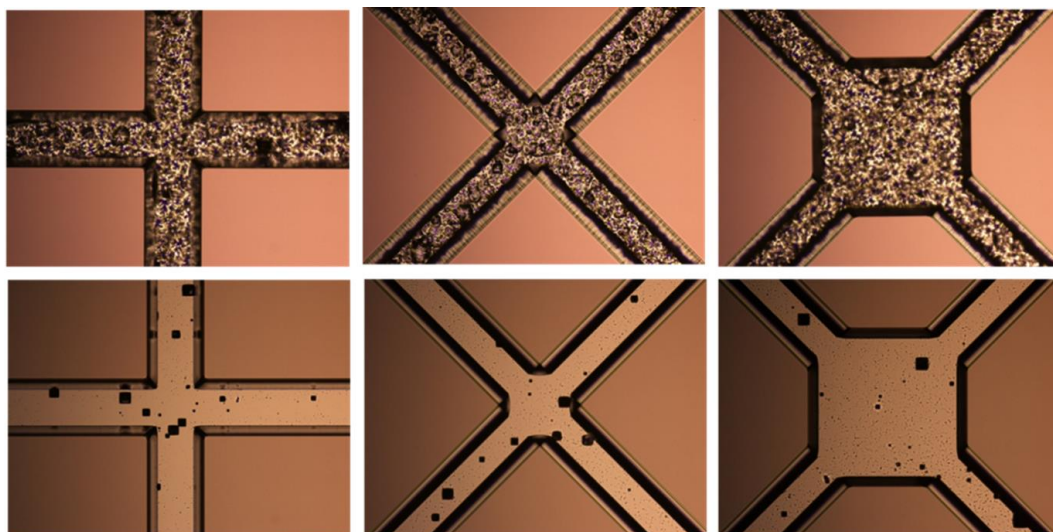


Abb. B. 20: Ätzung auf GM0 mit 22 wt.% TMAH, 90°C, 200U/min, mit unterschiedlichen Additiv-Konzentrationen von PEG1500 und 0.4 vol.%, 120min, Ätztiefe $(52 \pm 1) \mu\text{m}$ (obere Reihe); 0.04 vol.%, 100min, Ätztiefe $(52 \pm 1) \mu\text{m}$ (untere Reihe)

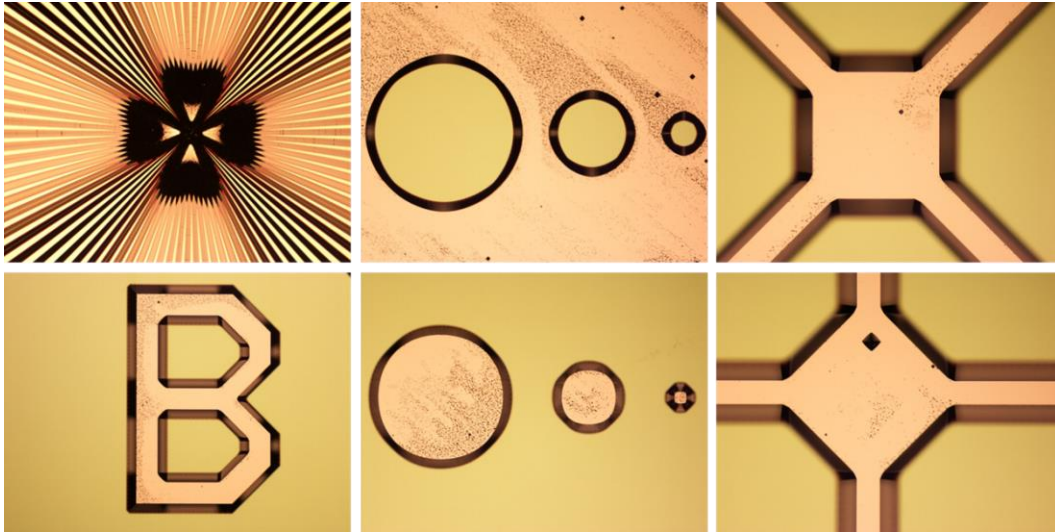


Abb. B. 21: Langzeitätzung auf GM1 mit 25 wt.% TMAH, 0.02 vol.% PEG1500, 70°C, 200U/min, 480min, Ätztiefe $(68 \pm 2) \mu\text{m}$

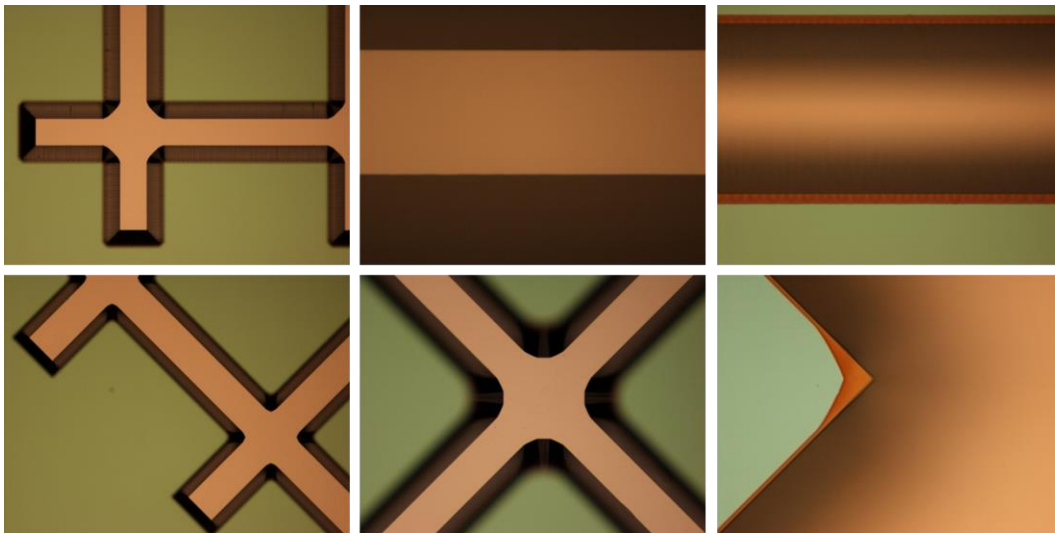


Abb. B. 22: Langzeitätzung auf GM1 mit 25 wt.% TMAH, 0.02 vol.% PEG1500, 80°C, 200U/min, 480min, Ätztiefe $(120 \pm 1) \mu\text{m}$

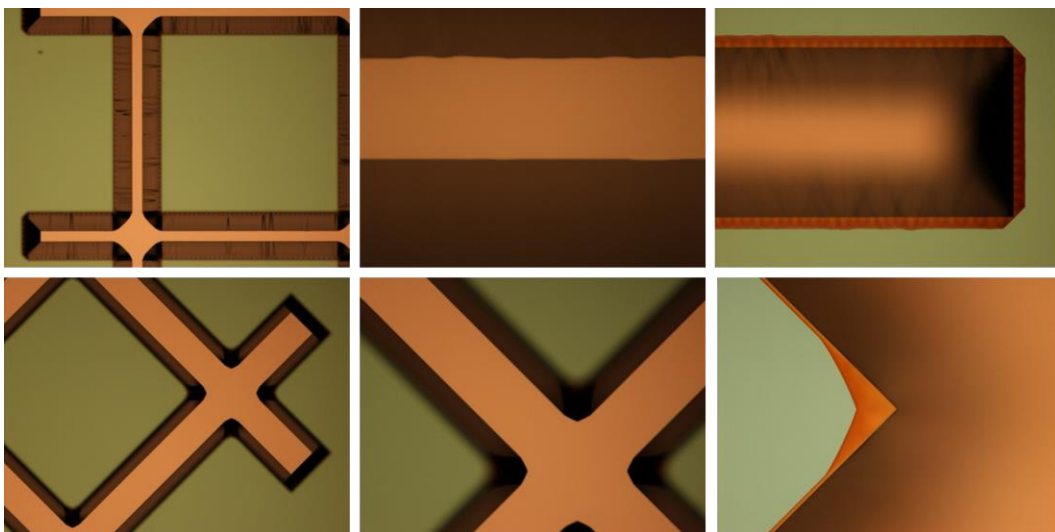


Abb. B. 23: Langzeitätzung auf GM1 mit 25 wt.% TMAH, 0.02 vol.% PEG1500, 90°C, 200U/min, 300min, Ätztiefe $(130 \pm 1) \mu\text{m}$

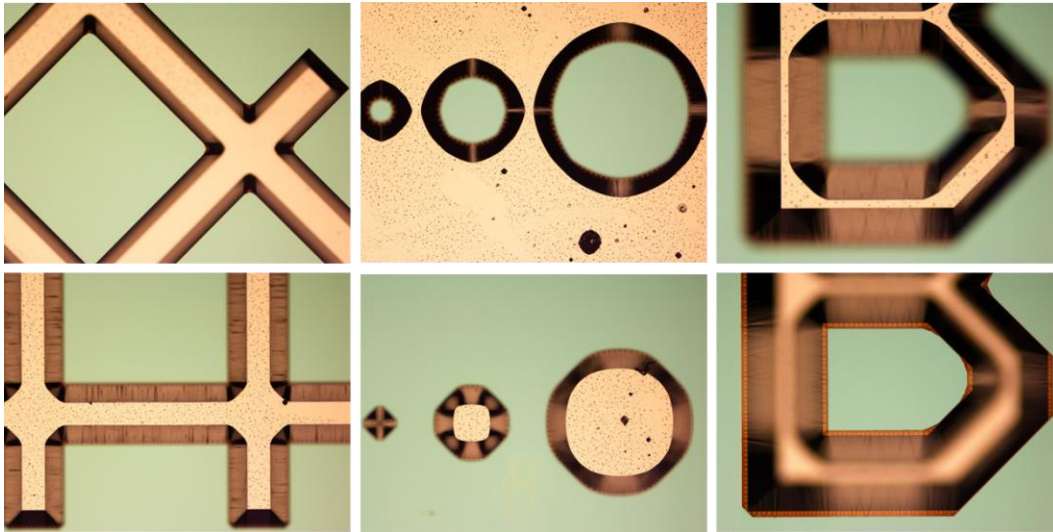


Abb. B. 24: Langzeitätzung auf GM1 mit 25 wt.% TMAH, 0.02 vol.% PEG1500, 90°C, 200U/min, 300min, Ätztiefe $(138 \pm 1) \mu\text{m}$ (ohne Kühler)

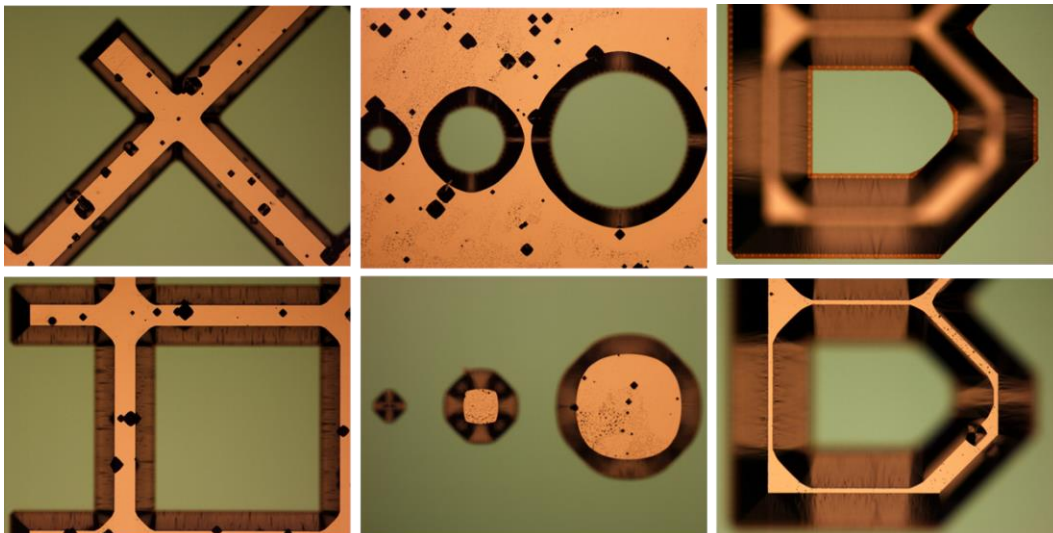


Abb. B. 25: Langzeitätzung auf GM1 mit 25 wt.% TMAH, 0.02 vol.% PEG1500, 90°C, 200U/min, 300min, Ätztiefe $(140 \pm 1) \mu\text{m}$ (mit H₂O-Spiking (60ml/h))

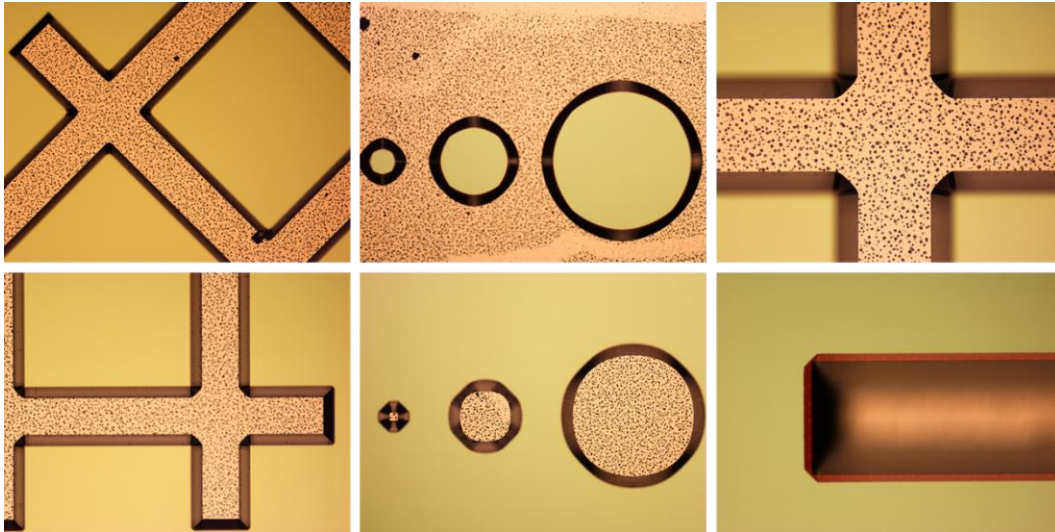


Abb. B. 26: Langzeitätzung 1 von 2 auf GM1 mit 25 wt.% TMAH, 0.02 vol.% PEG1500, 75°C, 200U/min, 420min, Ätztiefe $(80 \pm 1) \mu\text{m}$

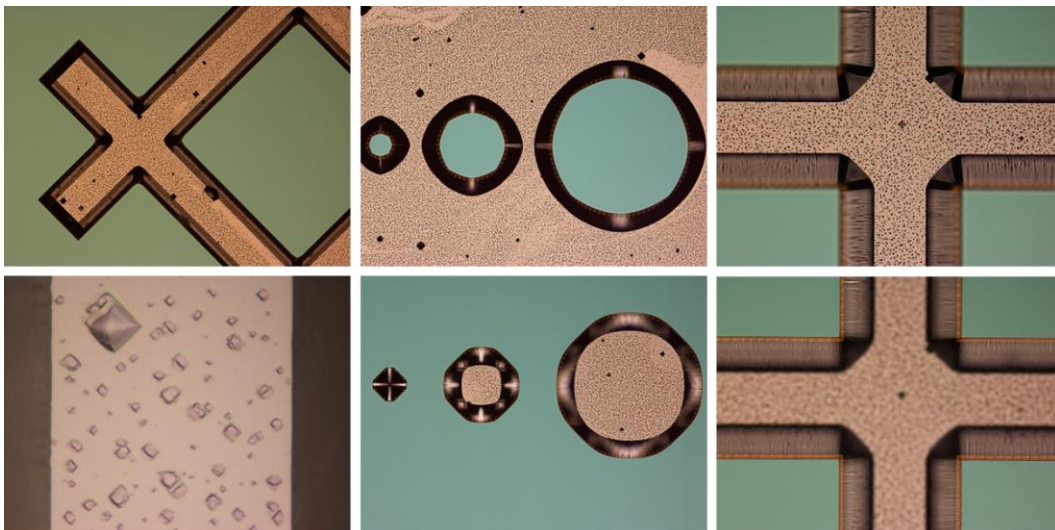


Abb. B. 27: Langzeitätzung 2 von 2 auf GM1 – 200min Nachätzung mit neuer Lösung - 25 wt.% TMAH, 0.02 vol.% PEG1500, 75°C, 200U/min, Ätztiefe $(43 \pm 1) \mu\text{m}$; Gesamtätztiefe $(123 \pm 1) \mu\text{m}$

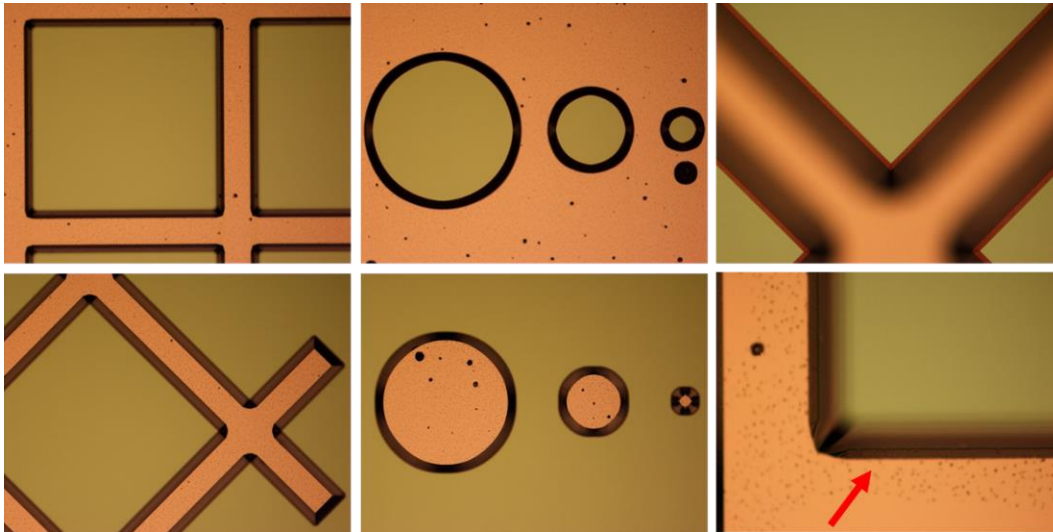


Abb. B. 28: Langzeitätzung auf GM0 mit 25% TMAH, 70°C, 400 U/min, 420min, 0.25 vol.% Tensid 3, Ätztiefe $(70 \pm 1) \mu\text{m}$ (400U/min, 8L Lösungsvolumen -> ganzer Wafer), Evolutionsstufe an {111}

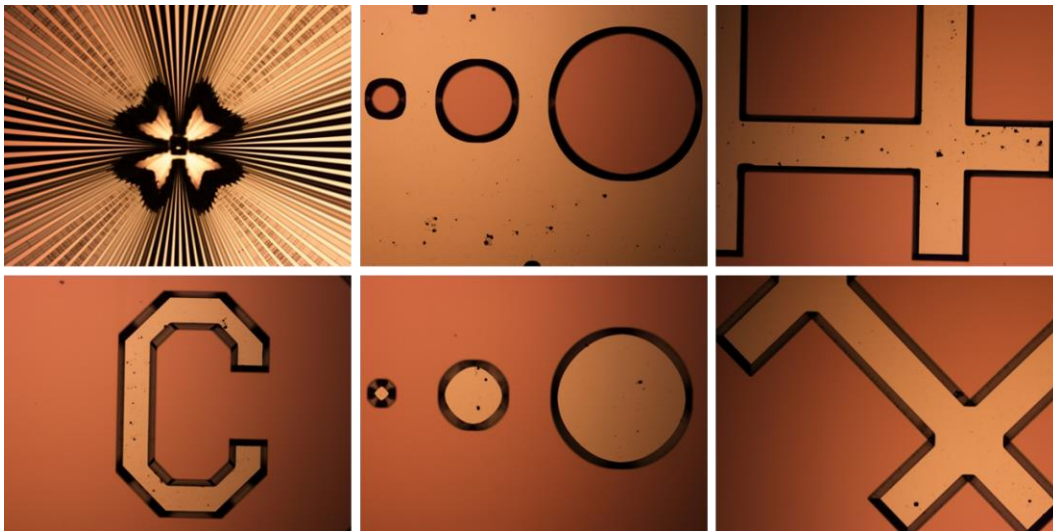


Abb. B. 29: Ätzung auf GM0 mit 22% TMAH, 0.17 vol.% Tensid 1, 90°C, 200U/min, 100min, Ätztiefe $(66 \pm 1) \mu\text{m}$

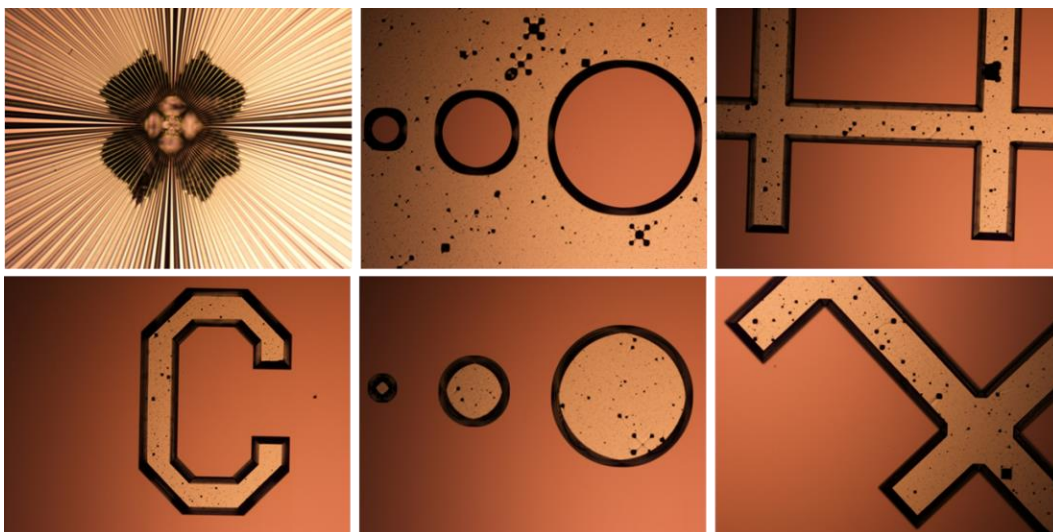


Abb. B. 30: Ätzung auf GM0 mit 22% TMAH, 0.17 vol.% Tensid 2, 90°C, 200U/min, 100min, Ätztiefe $(65 \pm 1) \mu\text{m}$

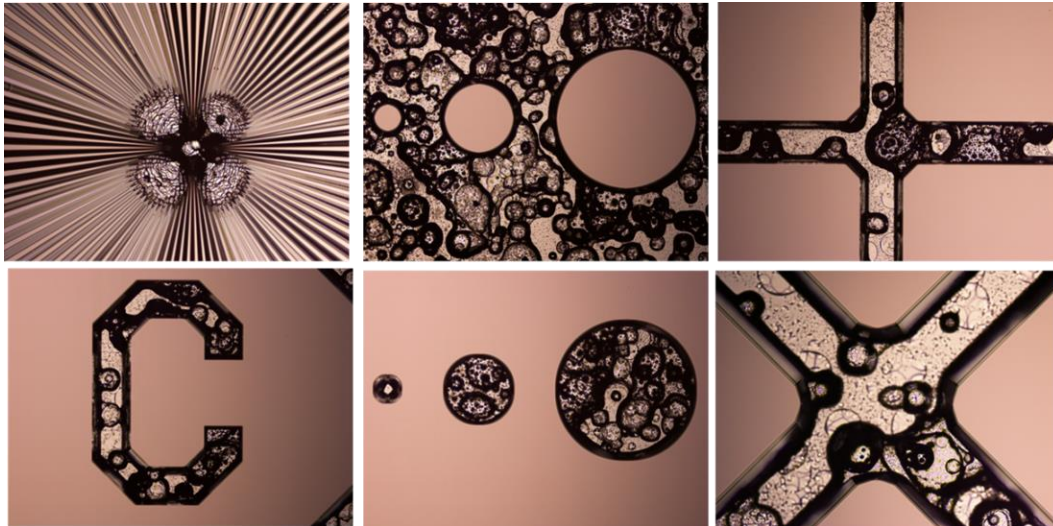


Abb. B. 31: Ätzung auf GM0 mit 22 wt.% TMAH, 3.0 vol.% Tensid 4, 90°C, 100min, Ätztiefe (70±1)µm

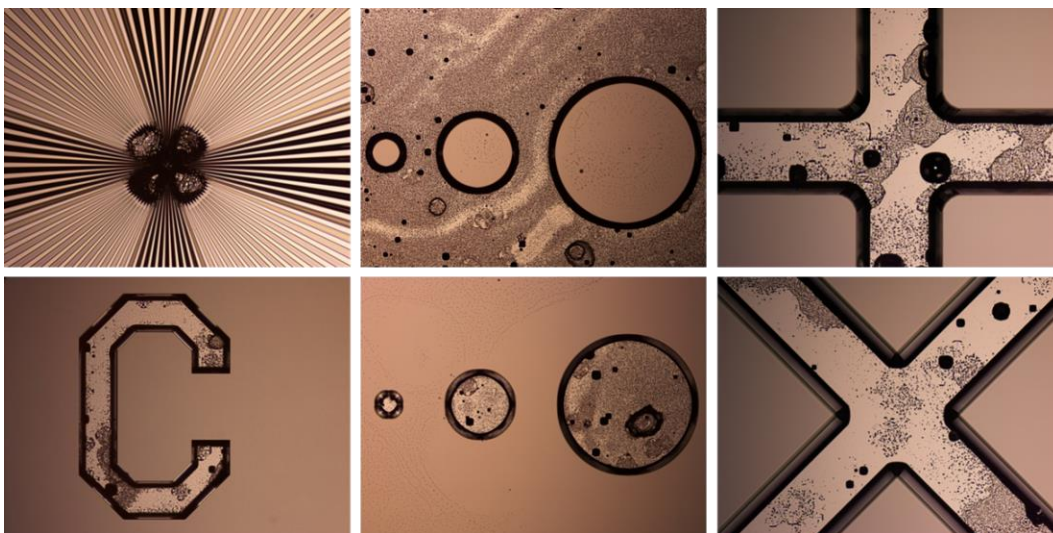


Abb. B. 32: Ätzung auf GM0 mit 22 wt.% TMAH, 0.17 vol.% Tensid 4, 90°C, 75min, Ätztiefe (45±1)µm

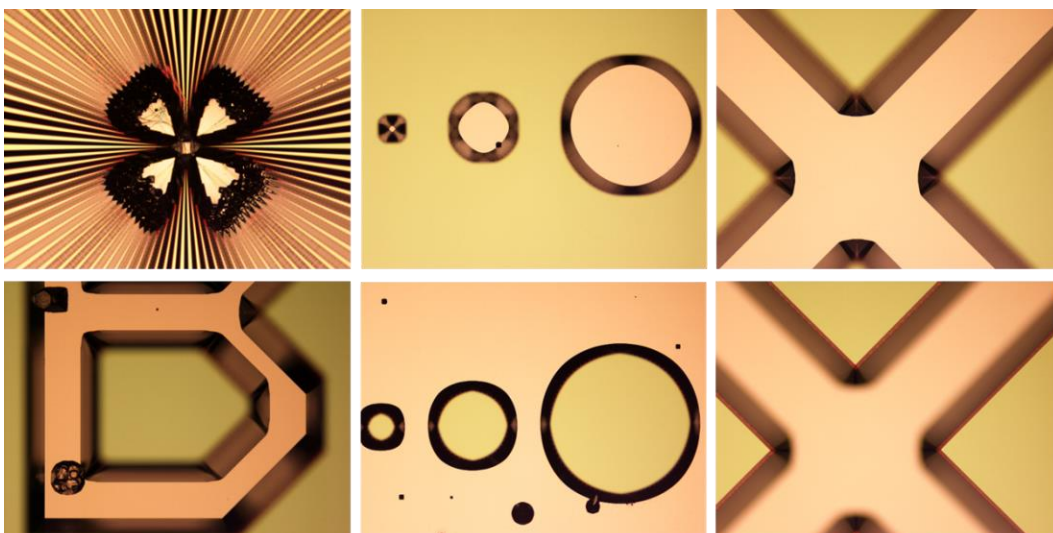


Abb. B. 33: Ätzung auf GM0 mit 22 wt.% TMAH, 0.02 vol.% Tensid 4, 85°C, 200 U/min, 220min, Ätztiefe (95±1)µm

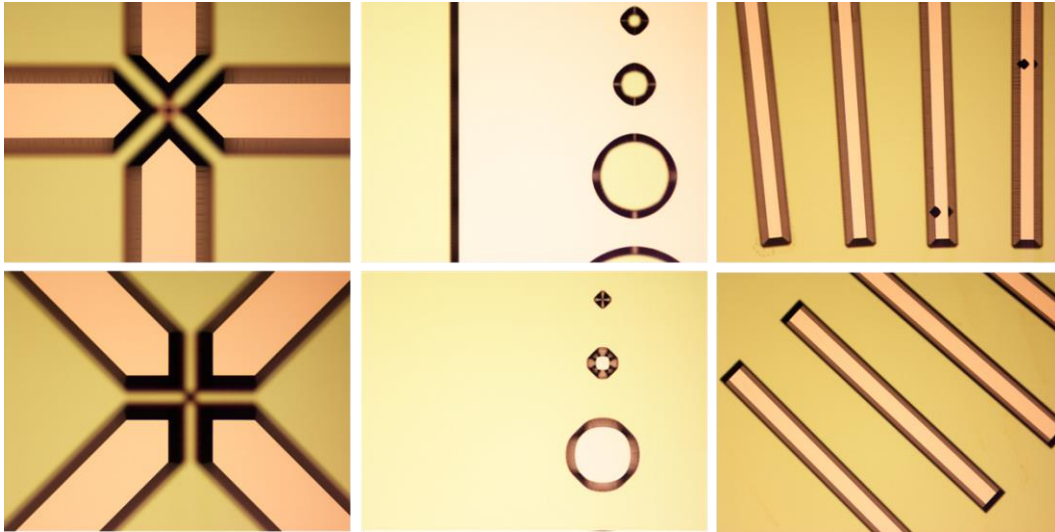


Abb. B. 34: Ätzung auf GM1 mit 25 wt.% TMAH, 0.1 vol.% Tensid 4, 90°C, 200 U/min, 120min, Ätztiefe $(66 \pm 1) \mu\text{m}$; Riefenbildung sinkt mit Verkipfung -> Fehljustage zur Kristallorientierung

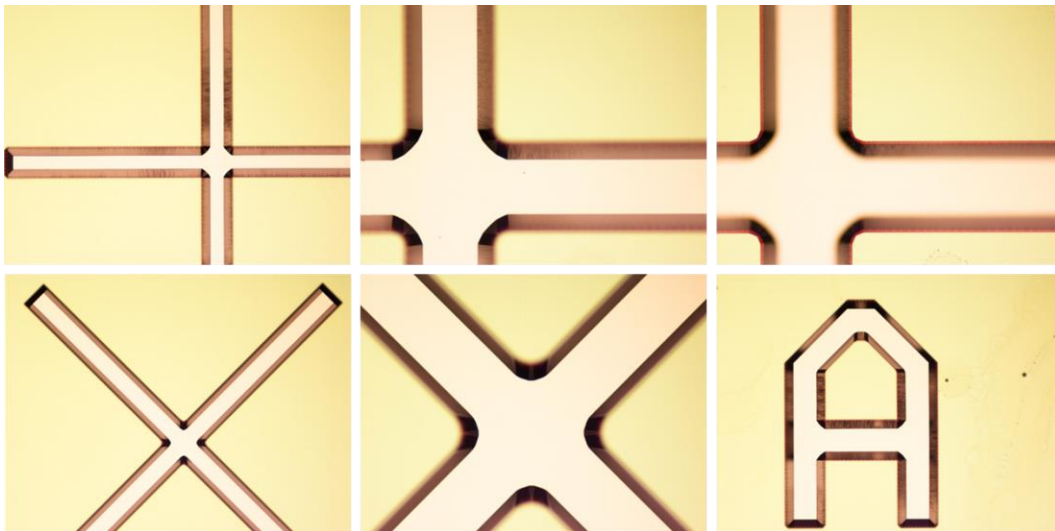


Abb. B. 35: Ätzung auf GM1 mit 25 wt.% TMAH, 0.4 vol.% Tensid 4, 90°C, 200 U/min, 120min, Ätztiefe $(66 \pm 1) \mu\text{m}$

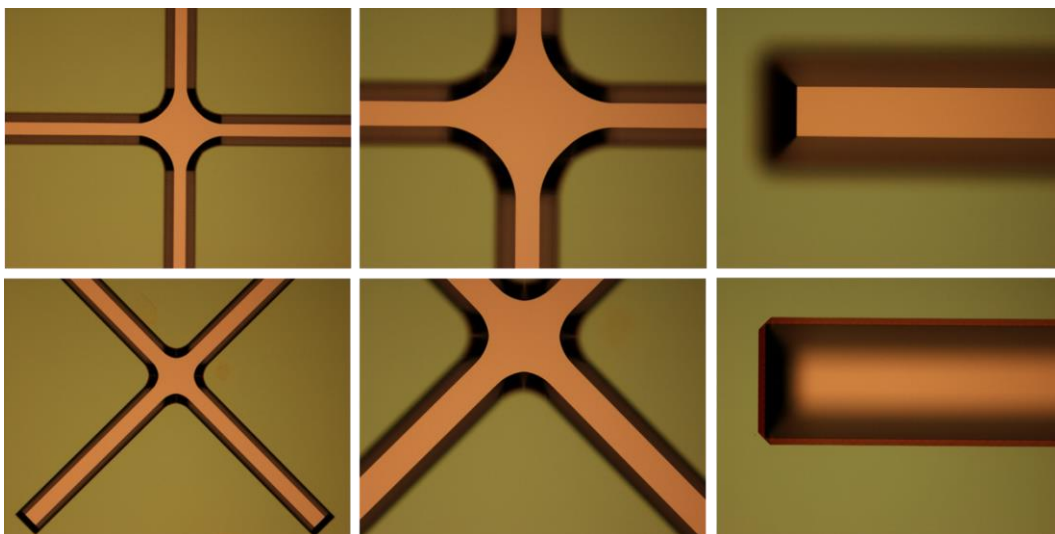


Abb. B. 36: Ätzung auf GM1 mit 25 wt.% TMAH, 0.2 vol.% Tensid 4, 90°C, 200 U/min, 120min, Ätztiefe $(67 \pm 1) \mu\text{m}$

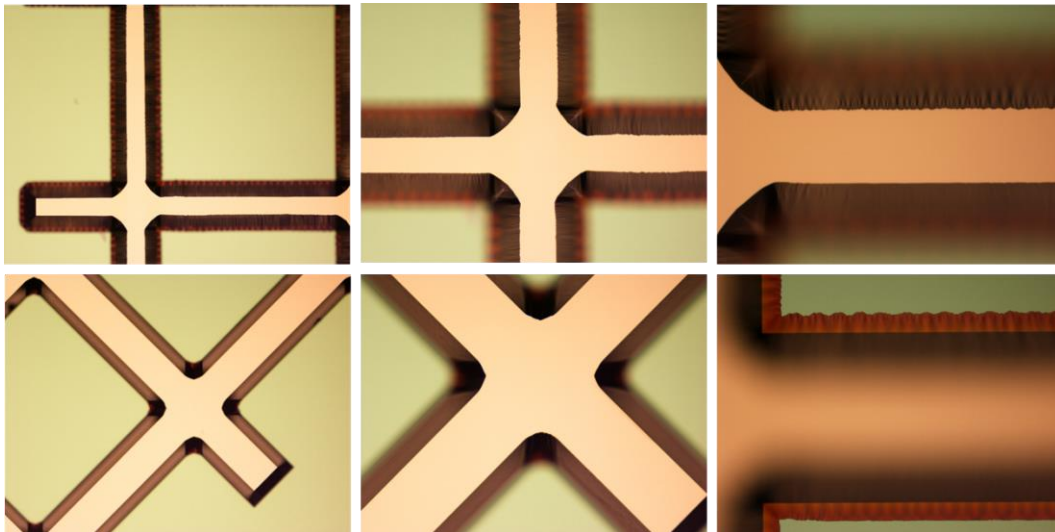


Abb. B. 37: Langzeitätzung auf GM1 mit 25 wt.% TMAH, 0.2 vol.% Tensid 4, 90°C, 200 U/min, 240min, Ätztiefe $(121 \pm 1) \mu\text{m}$

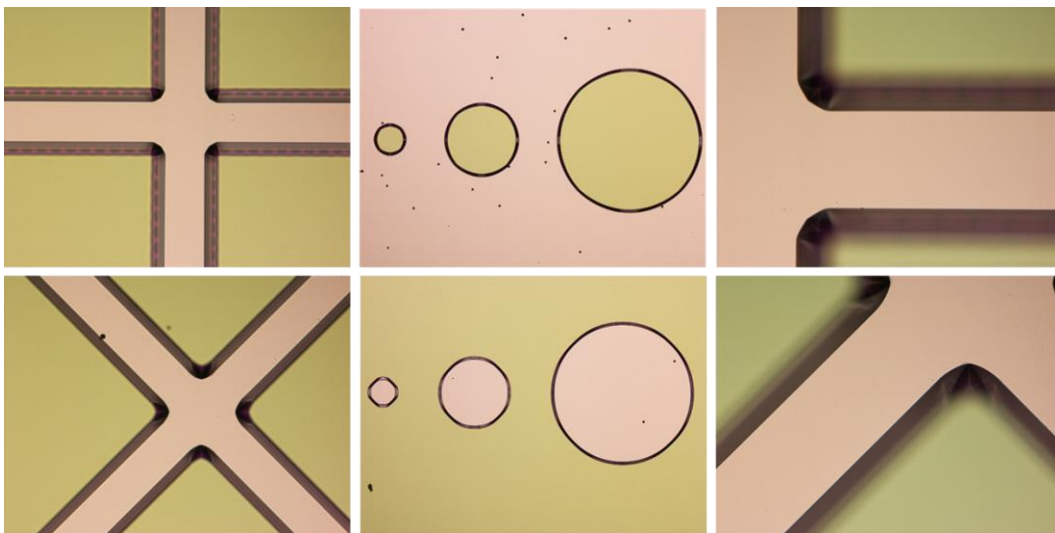


Abb. B. 38: Ätzung auf GM1 mit 25 wt.% TMAH, 0.2 vol.% Tensid 4, 60°C, 200 U/min, 240min, Ätztiefe $(25 \pm 1) \mu\text{m}$

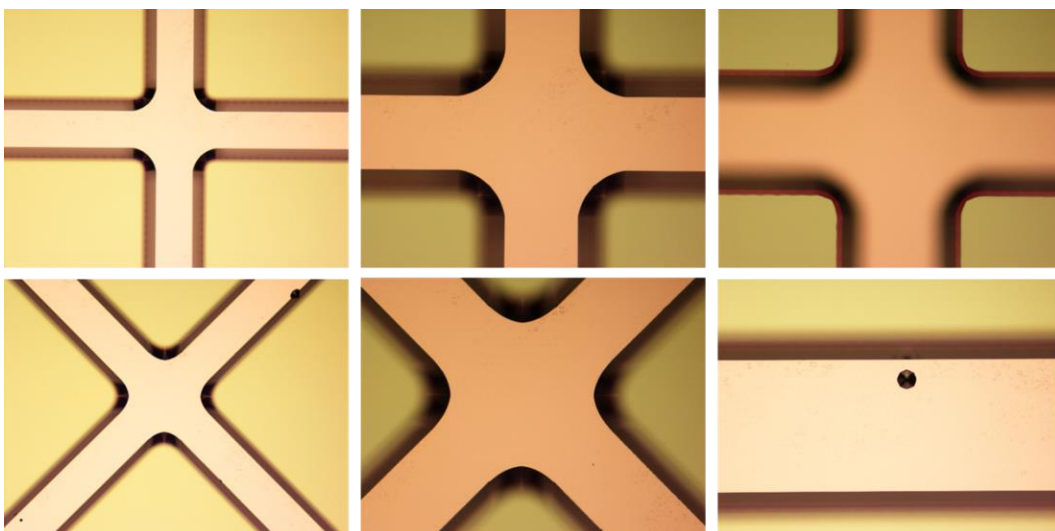


Abb. B. 39: Ätzung auf GM1 mit 25 wt.% TMAH, 0.2 vol.% Tensid 4, 70°C, 200 U/min, 240min, Ätztiefe $(46 \pm 1) \mu\text{m}$

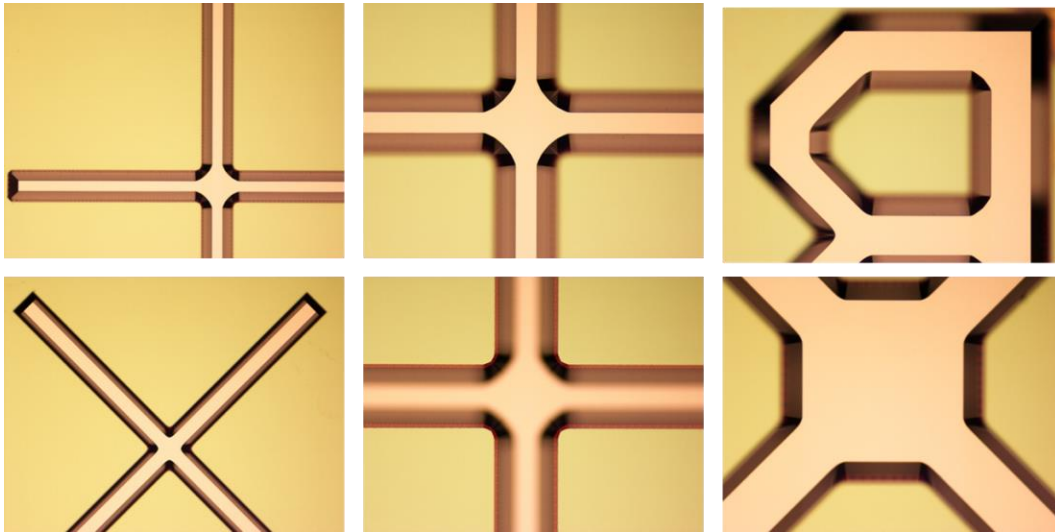


Abb. B. 40: Ätzung auf GM1 mit 25 wt.% TMAH, 0.2 vol.% Tensid 4, 80°C, 200 U/min, 240min, Ätztiefe $(78 \pm 1) \mu\text{m}$

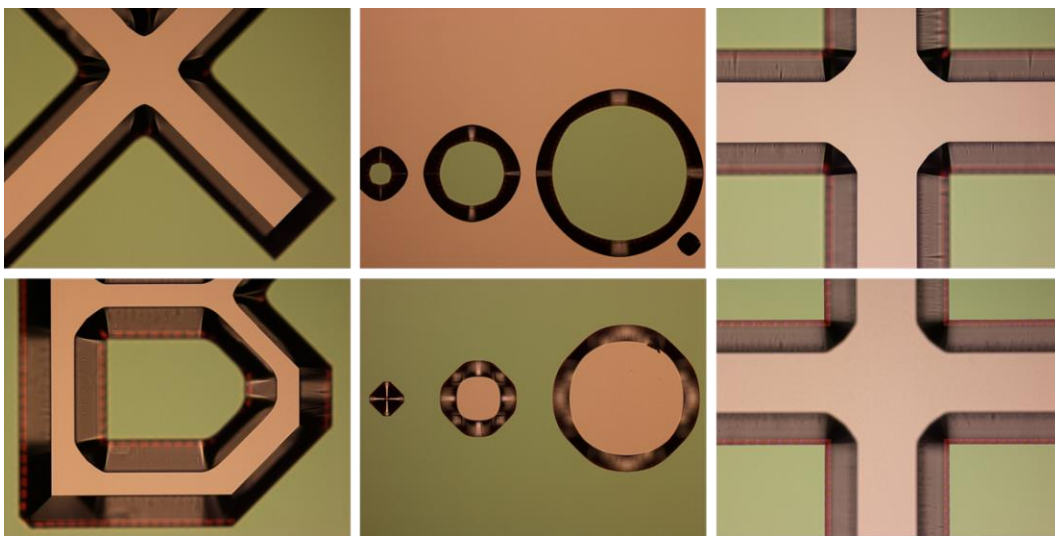


Abb. B. 41: Langzeitätzung auf GM1 mit 25 wt.% TMAH, 0.2 vol.% Tensid 4, 80°C, 200 U/min, 360min, Ätztiefe $(114 \pm 1) \mu\text{m}$

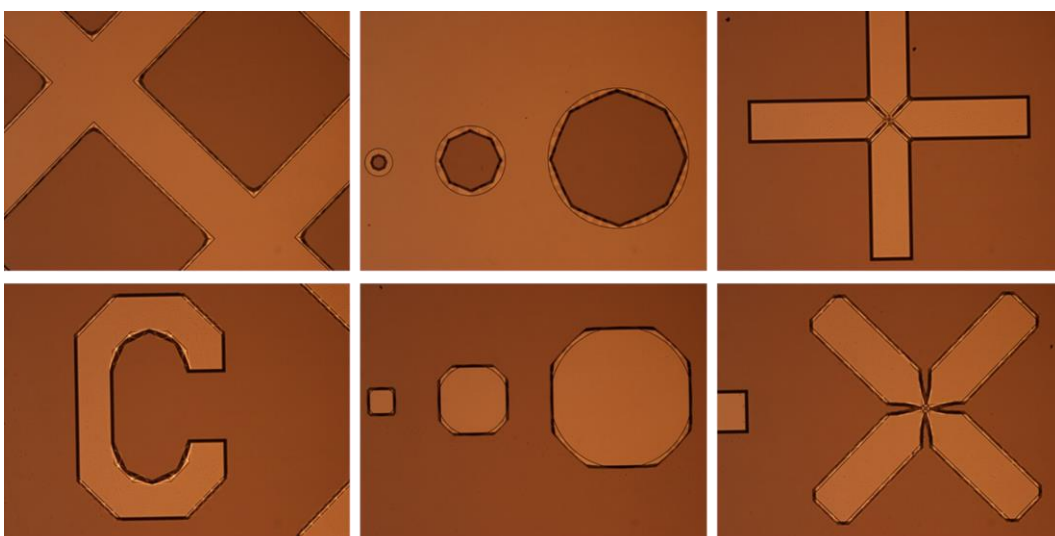


Abb. B. 42: Ätzung auf GM0 mit 22 wt.% TMAH, 0.14 vol.% Pyrazin, 90°C, 200U/min, 30min, Ätztiefe $(29 \pm 1) \mu\text{m}$

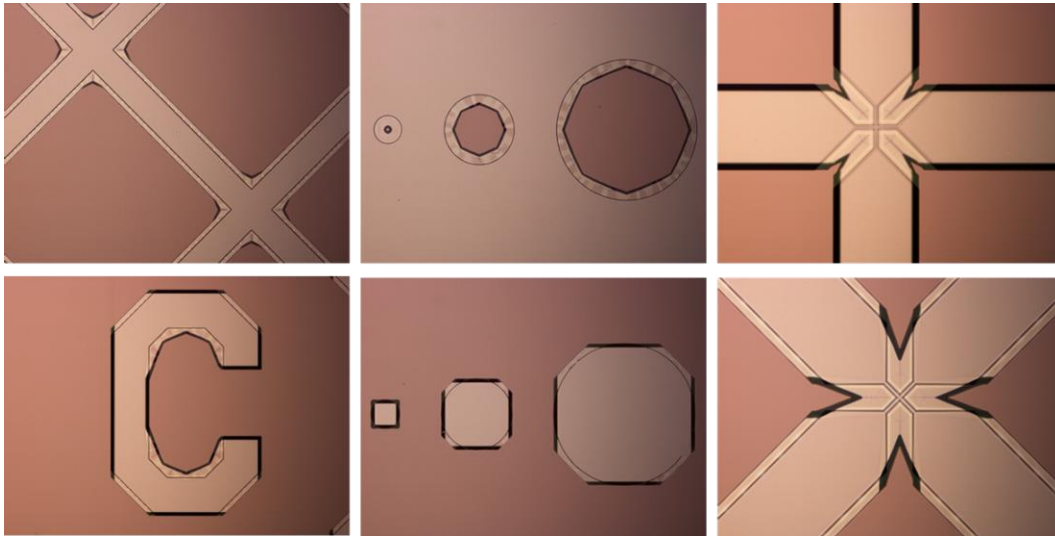


Abb. B. 43: Ätzung auf GM0 mit 22 wt.% TMAH, 0.33 vol.% KI/I₂, 80°C, 200U/min, 60min, Ätztiefe (36±1)µm

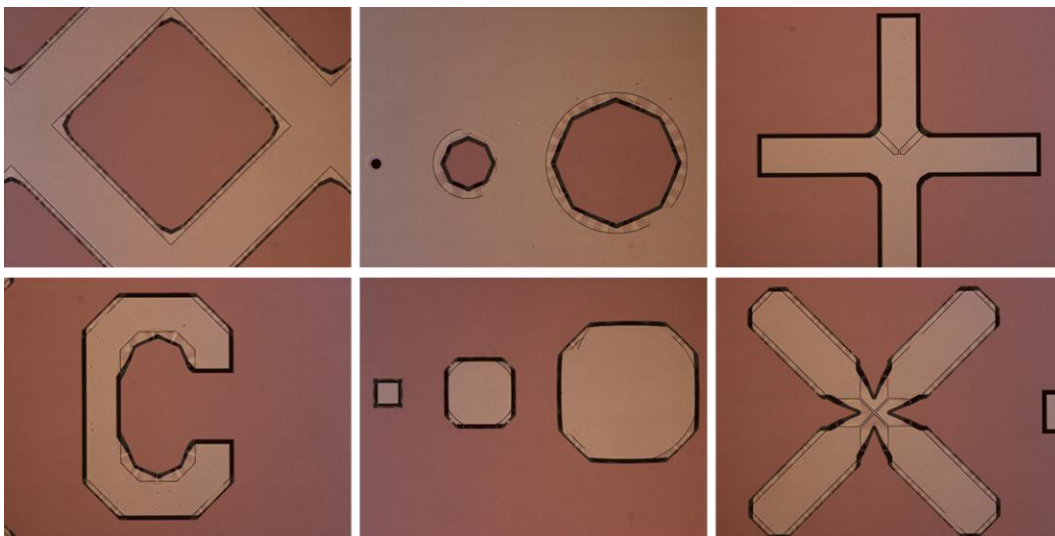


Abb. B. 44: Ätzung auf GM0 mit 25 wt.% TMAH, 0.5 vol.% KI/I₂, 70°C, 200U/min, 180min, Ätztiefe (43±1)µm

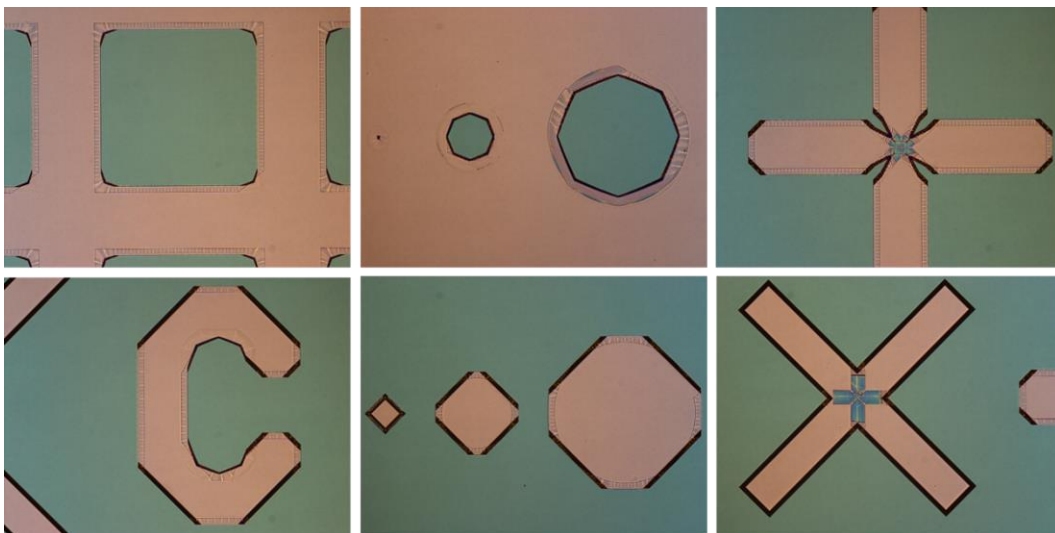


Abb. B. 45: Ätzung auf GM1 mit 25 wt.% TMAH, 0.5 vol.% KI/I₂, 70°C, 200U/min, 180min, Ätztiefe (44±1)µm

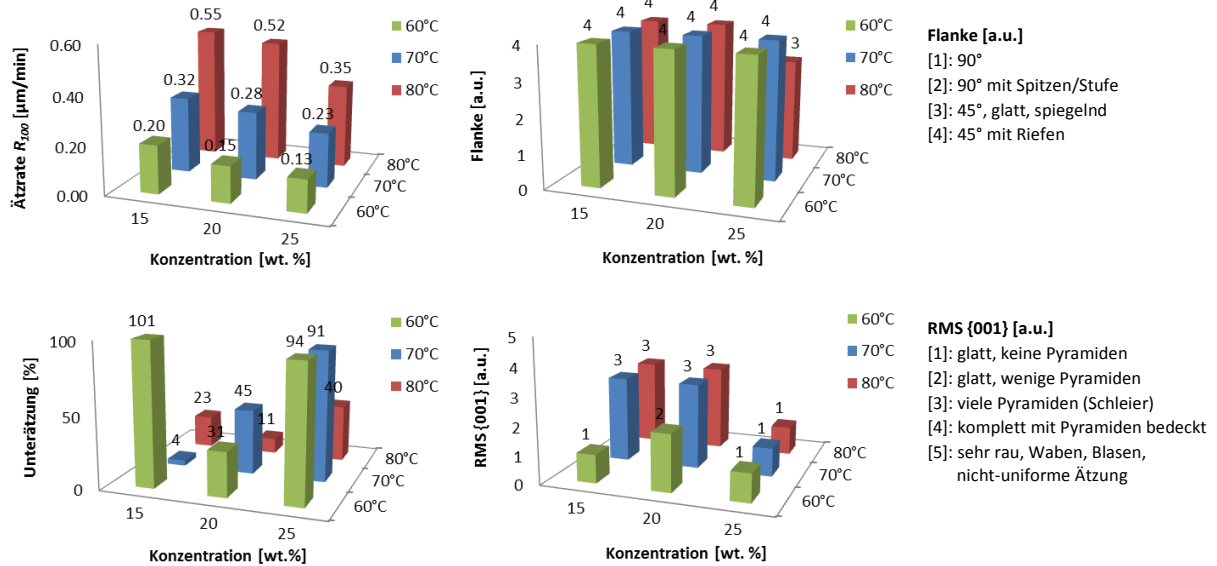


Abb. B. 46: Bewertung der Ätzrate, Unterätzung, Rauigkeit und Ebenenpräparation auf GM1 unter Anwendung einer mit Isopropanol (10 vol.%) modifizierten Ätzlösung bei unterschiedlichen TMAH-Konzentrationen und Temperaturen

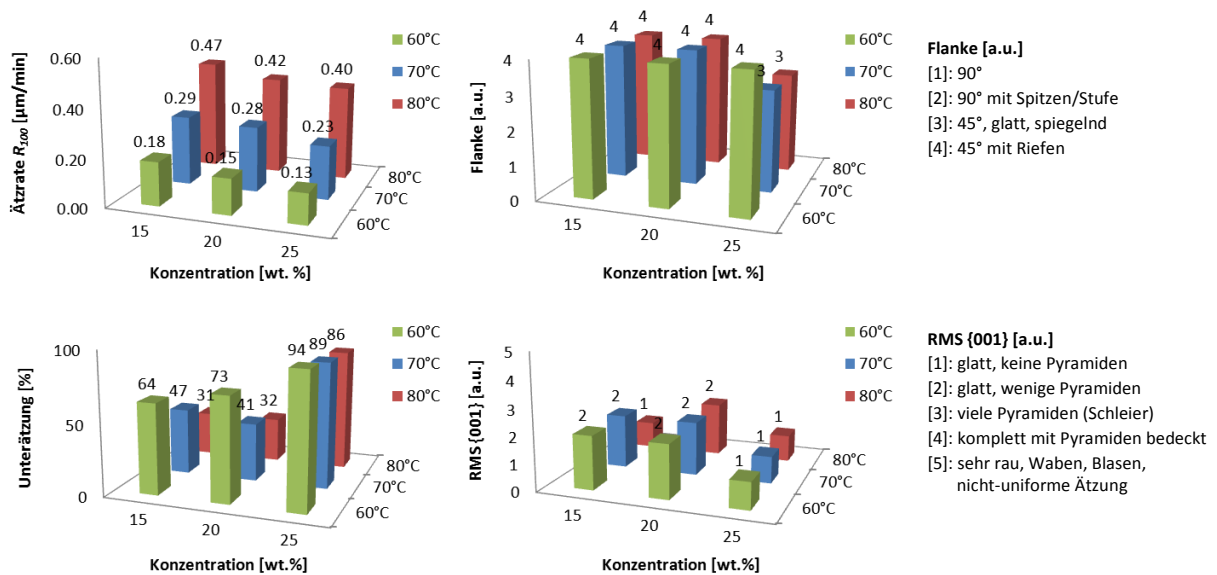


Abb. B. 47: Bewertung der Ätzrate, Unterätzung, Rauigkeit und Ebenenpräparation auf GM1 unter Anwendung einer mit 1-Butanol (10 vol.%) modifizierten Ätzlösung bei unterschiedlichen TMAH-Konzentrationen und Temperaturen

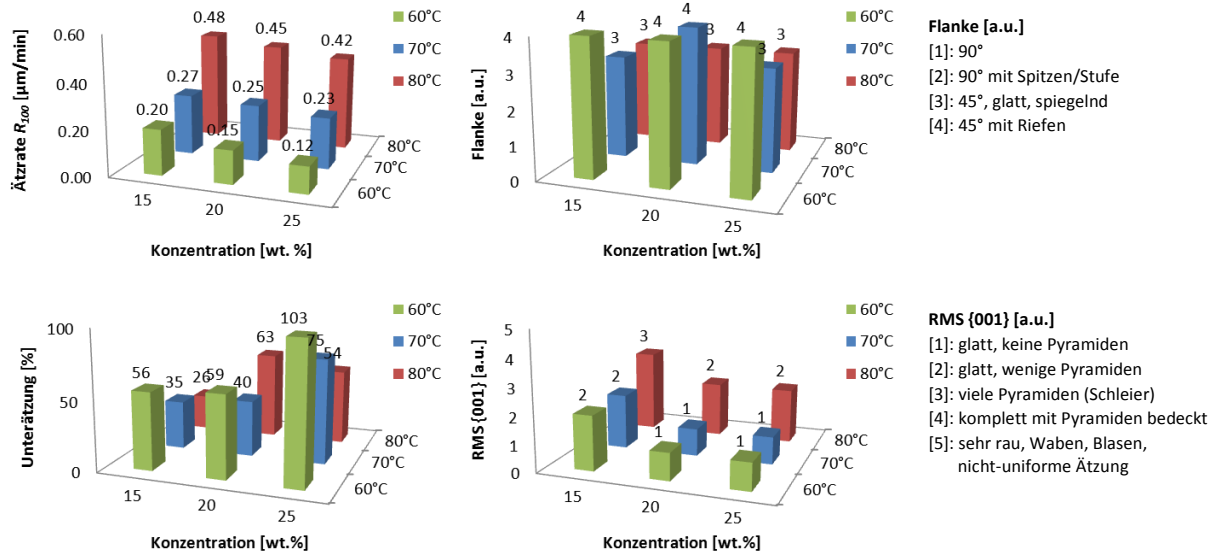


Abb. B. 48: Bewertung der Ätzrate, Unterätzung, Rauigkeit und Ebenenpräparation auf GM1 unter Anwendung einer mit 2-Butanol (10 vol.%) modifizierten Ätzlösung bei unterschiedlichen TMAH-Konzentrationen und Temperaturen

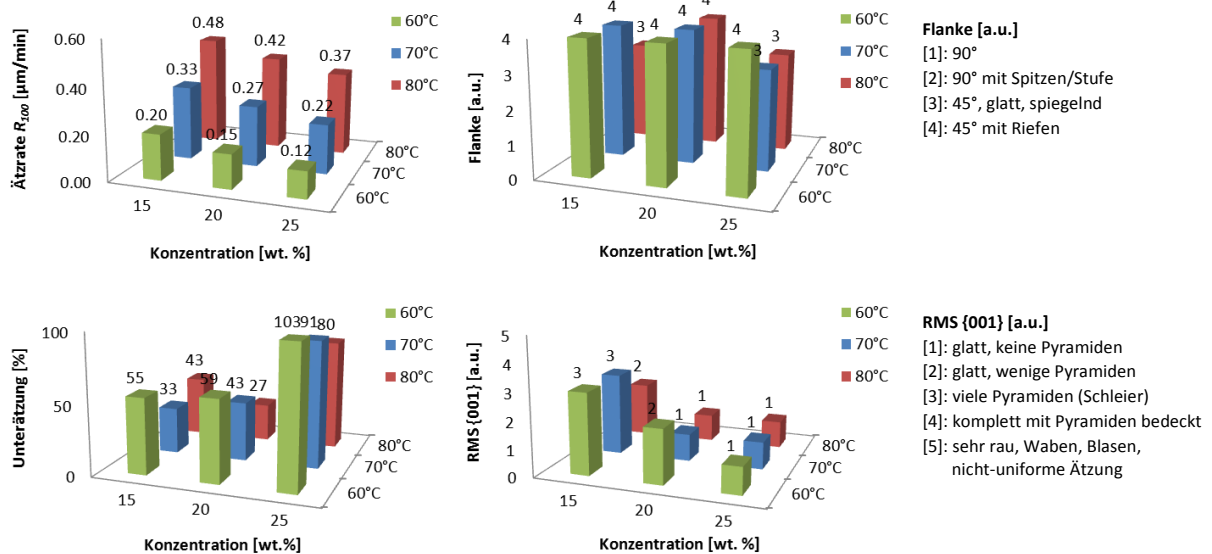


Abb. B. 49: Bewertung der Ätzrate, Unterätzung, Rauigkeit und Ebenenpräparation auf GM1 unter Anwendung einer mit iso-Butanol (10 vol.%) modifizierten Ätzlösung bei unterschiedlichen TMAH-Konzentrationen und Temperaturen

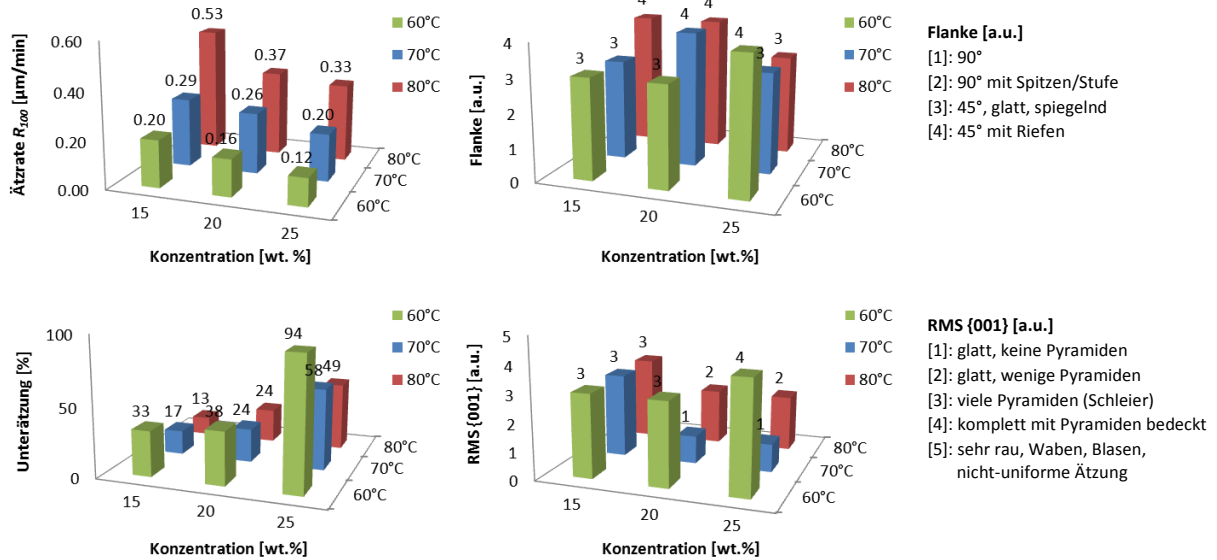


Abb. B. 50: Bewertung der Ättrate, Unterätzung, Rauigkeit und Ebenenpräparation auf GM1 unter Anwendung einer mit tert-Butanol (10 vol.%) modifizierten Ätzlösung bei unterschiedlichen TMAH-Konzentrationen und Temperaturen

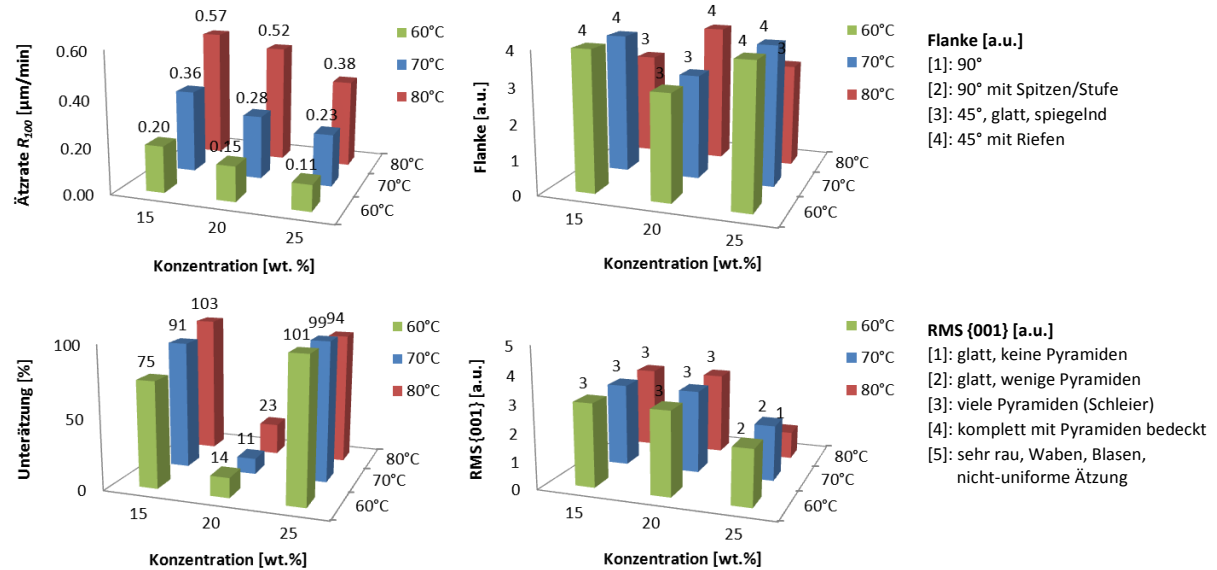


Abb. B. 51: Bewertung der Ättrate, Unterätzung, Rauigkeit und Ebenenpräparation auf GM1 unter Anwendung einer mit 1,2-Propandiol (10 vol.%) modifizierten Ätzlösung bei unterschiedlichen TMAH-Konzentrationen und Temperaturen

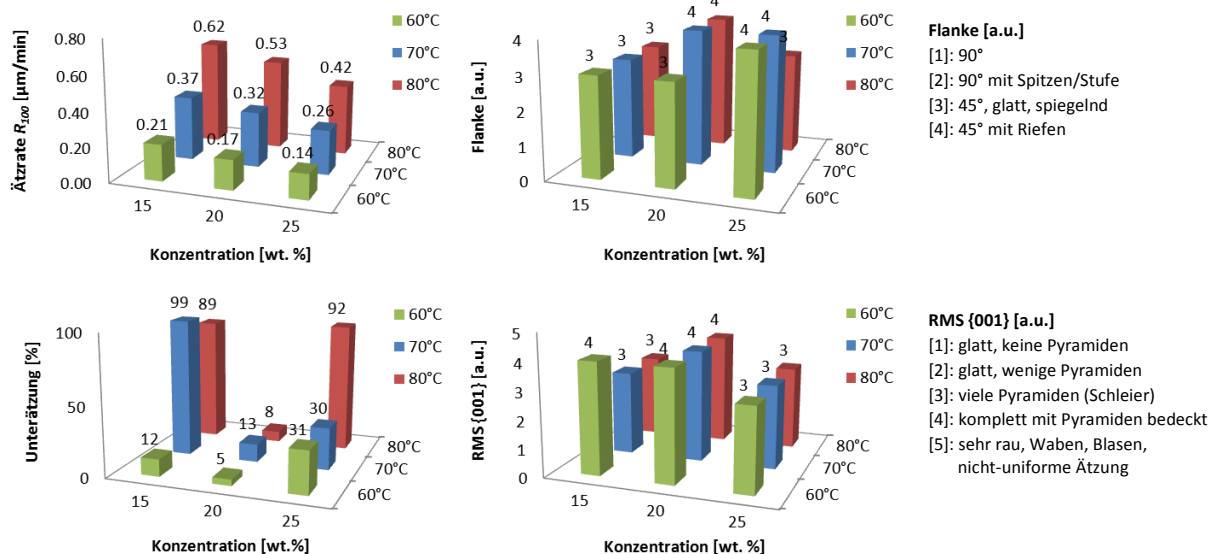


Abb. B. 52: Bewertung der Ätzrate, Unterätzung, Rauigkeit und Ebenenpräparation auf GM1 unter Anwendung einer mit Glycerin (10 vol.%) modifizierten Ätzlösung bei unterschiedlichen TMAH-Konzentrationen und Temperaturen

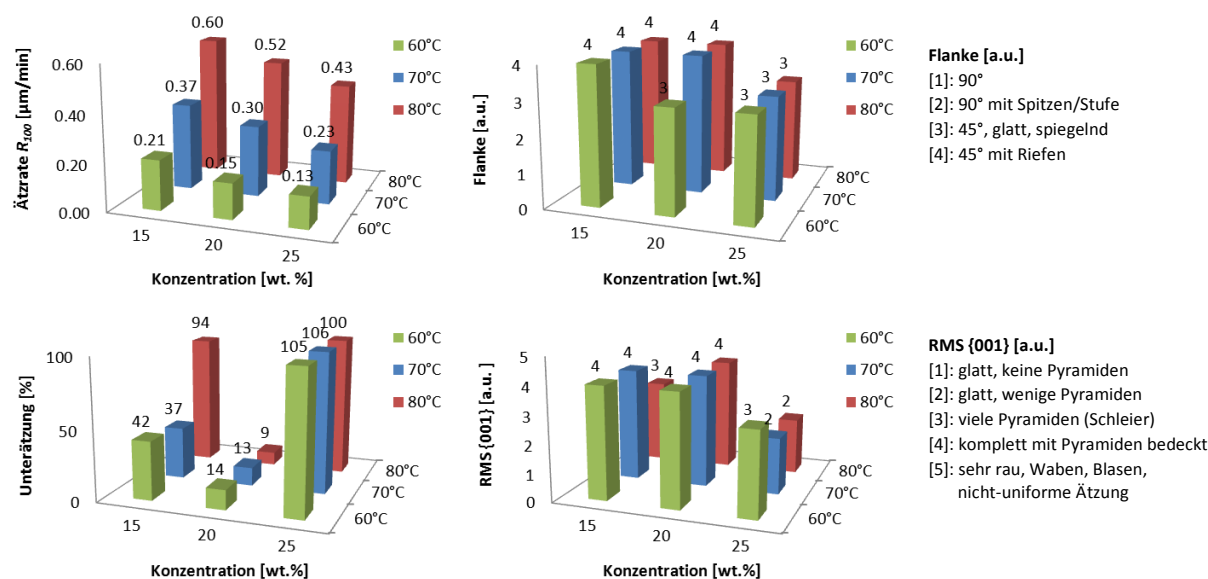


Abb. B. 53: Bewertung der Ätzrate, Unterätzung, Rauigkeit und Ebenenpräparation auf GM1 unter Anwendung einer mit MonoEG (10 vol.%) modifizierten Ätzlösung bei unterschiedlichen TMAH-Konzentrationen und Temperaturen

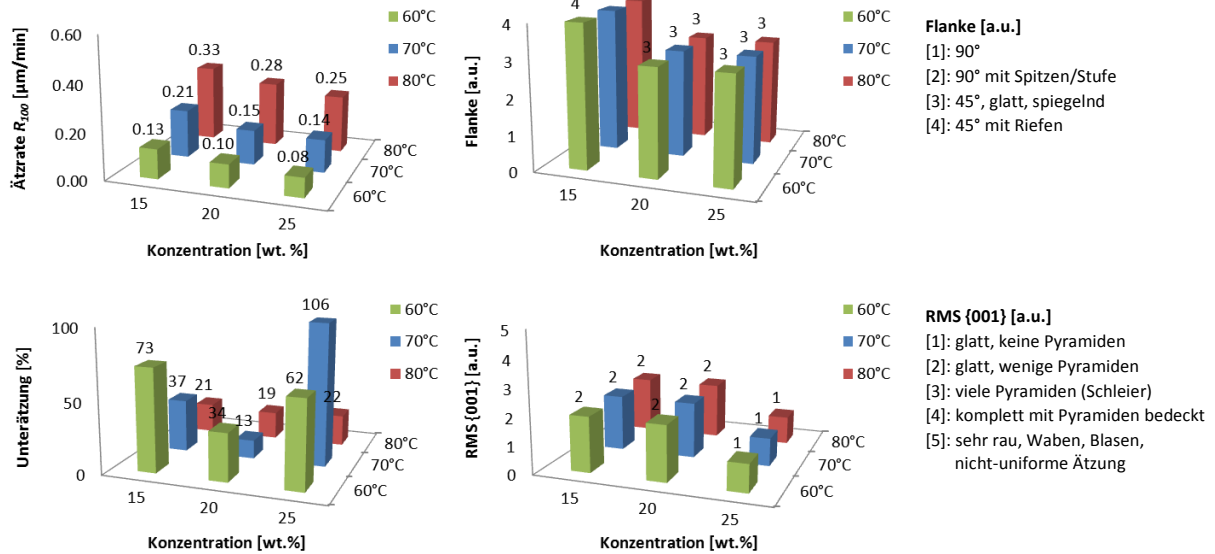


Abb. B. 54: Bewertung der Ätzrate, Unterätzung, Rauigkeit und Ebenenpräparation auf GM1 unter Anwendung einer mit PEG600 (10 vol.%) modifizierten Ätzlösung bei unterschiedlichen TMAH-Konzentrationen und Temperaturen

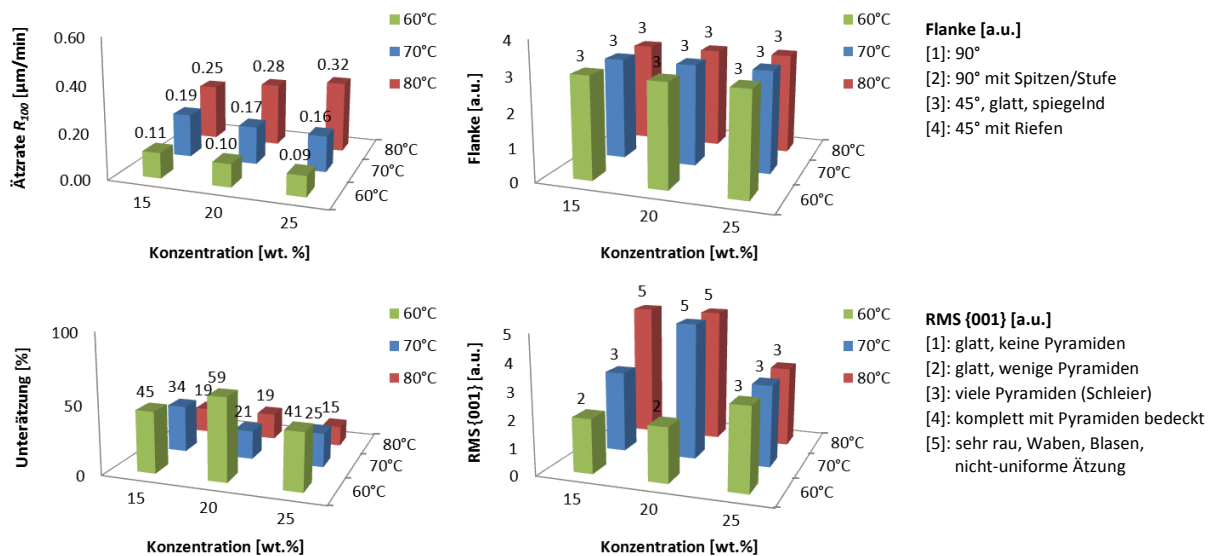


Abb. B. 55: Bewertung der Ätzrate, Unterätzung, Rauigkeit und Ebenenpräparation auf GM1 unter Anwendung einer mit PEG1500 (10 vol.%) modifizierten Ätzlösung bei unterschiedlichen TMAH-Konzentrationen und Temperaturen

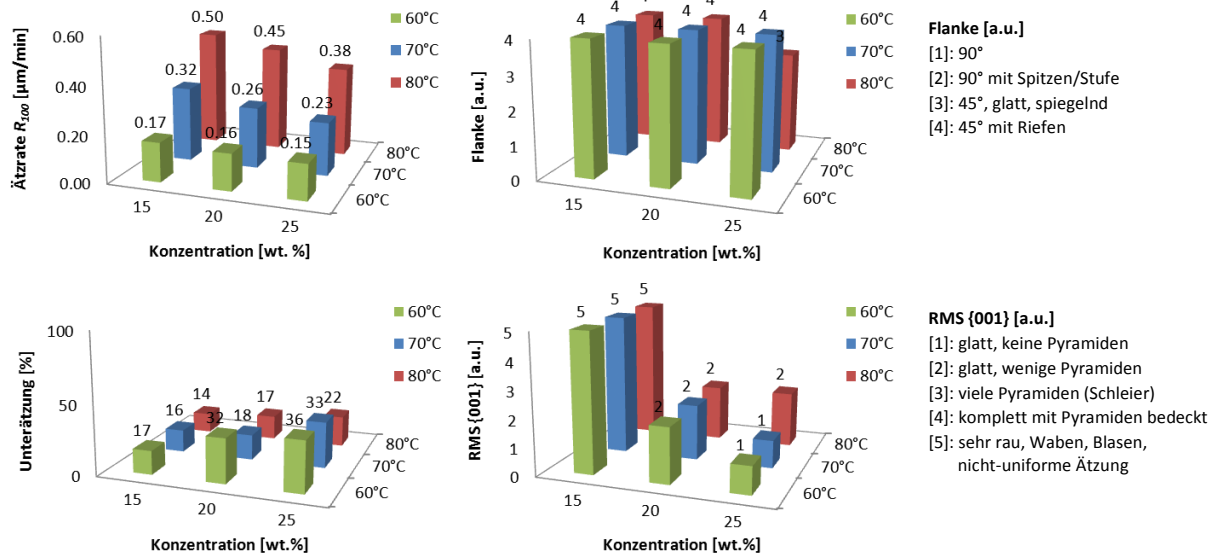


Abb. B. 56: Bewertung der Ätzrate, Unterätzung, Rauigkeit und Ebenenpräparation auf GM1 unter Anwendung einer mit Tensid 1 (0.5 vol.%) modifizierten Ätzlösung bei unterschiedlichen TMAH-Konzentrationen und Temperaturen

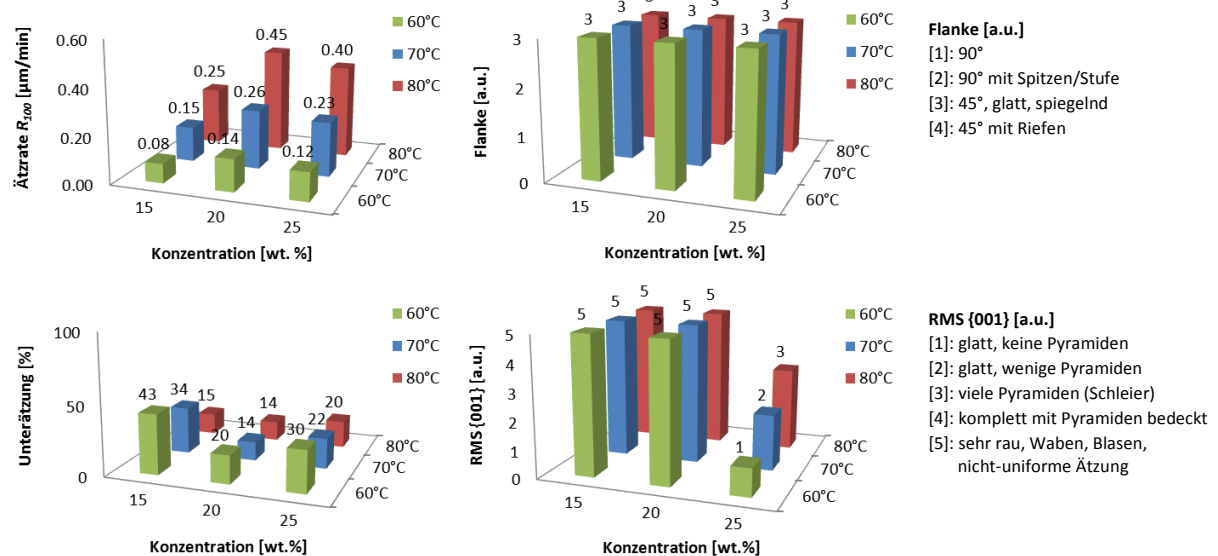


Abb. B. 57: Bewertung der Ätzrate, Unterätzung, Rauigkeit und Ebenenpräparation auf GM1 unter Anwendung einer mit Tensid 2 (0.5 vol.%) modifizierten Ätzlösung bei unterschiedlichen TMAH-Konzentrationen und Temperaturen

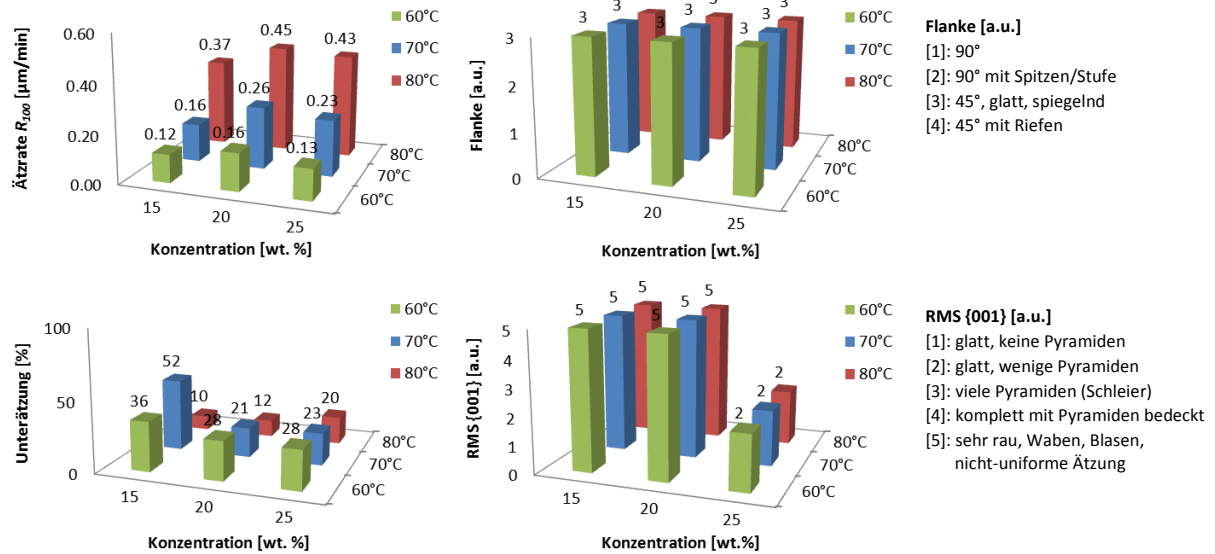


Abb. B. 58: Bewertung der Ätzrate, Unterätzung, Rauigkeit und Ebenenpräparation auf GM1 unter Anwendung einer mit Tensid 3 (0.5 vol.%) modifizierten Ätzlösung bei unterschiedlichen TMAH-Konzentrationen und Temperaturen

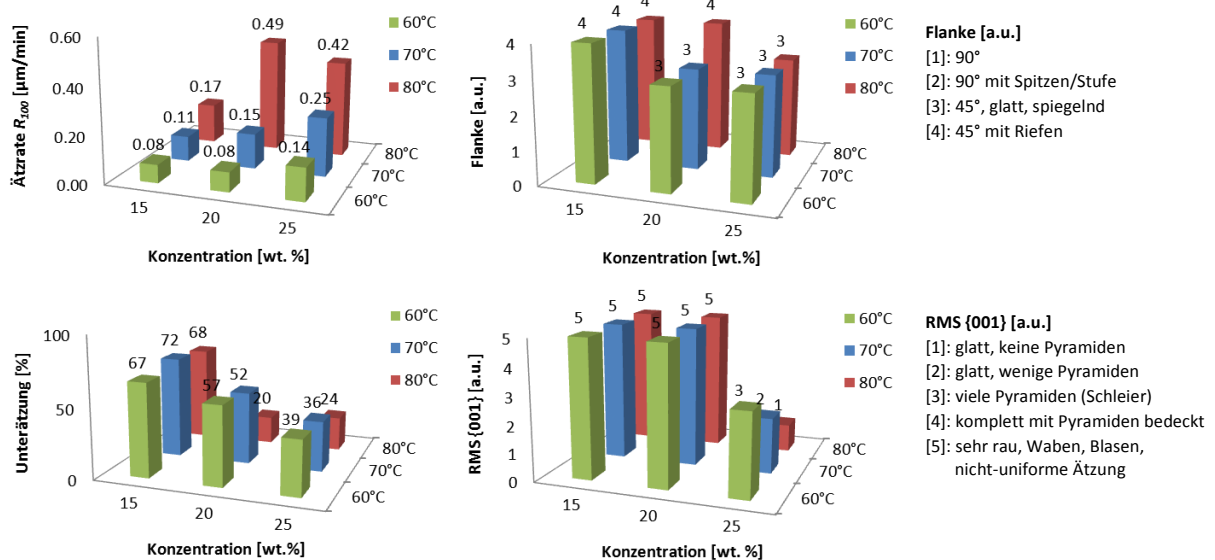


Abb. B. 59: Bewertung der Ätzrate, Unterätzung, Rauigkeit und Ebenenpräparation auf GM1 unter Anwendung einer mit Tensid 4 (0.5 vol.%) modifizierten Ätzlösung bei unterschiedlichen TMAH-Konzentrationen und Temperaturen

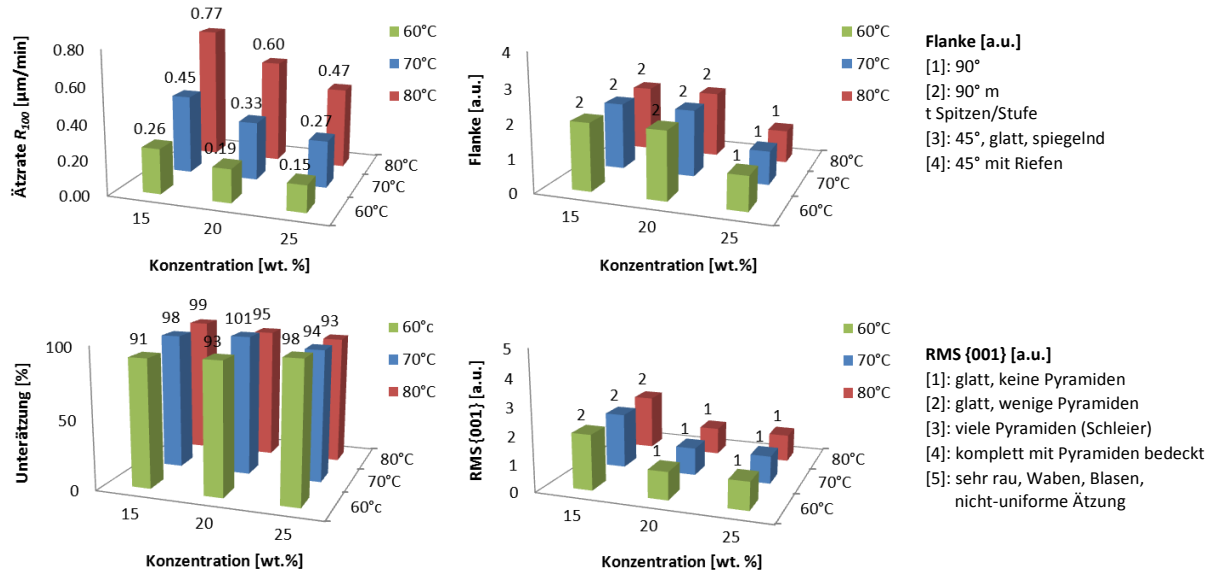


Abb. B. 60: Bewertung der Ätzrate, Unterätzung, Rauigkeit und Ebenenpräparation auf GM1 unter Anwendung einer mit Pyrazin (0.5 vol.%) modifizierten Ätzlösung bei unterschiedlichen TMAH-Konzentrationen und Temperaturen

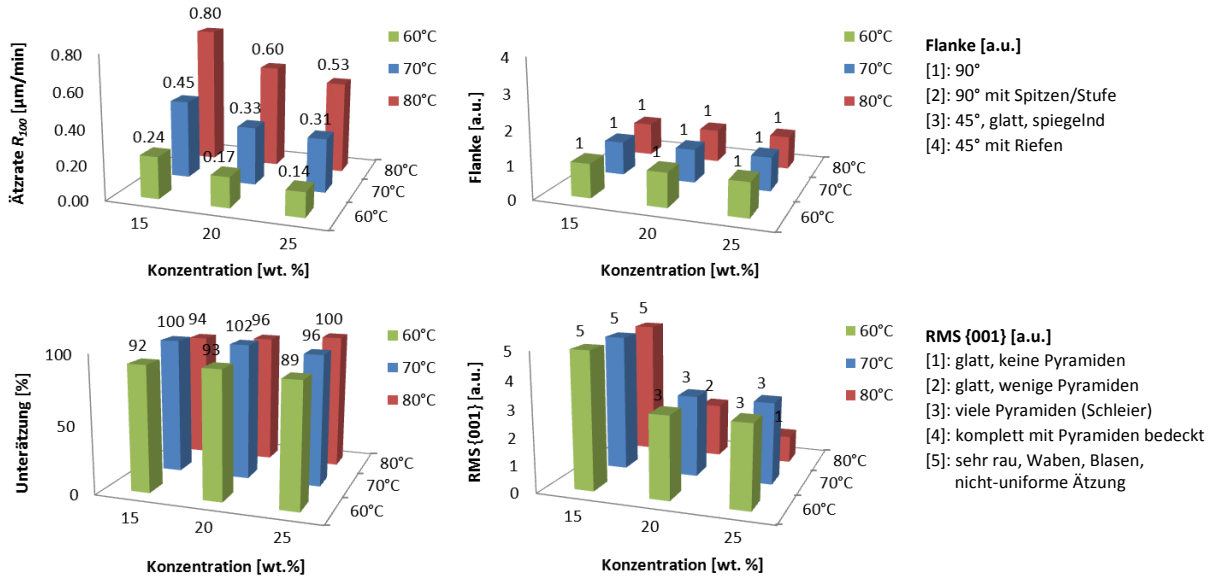


Abb. B. 61: Bewertung der Ätzrate, Unterätzung, Rauigkeit und Ebenenpräparation auf GM1 unter Anwendung einer mit KI/I₂ (0.5 vol.%) modifizierten Ätzlösung bei unterschiedlichen TMAH-Konzentrationen und Temperaturen

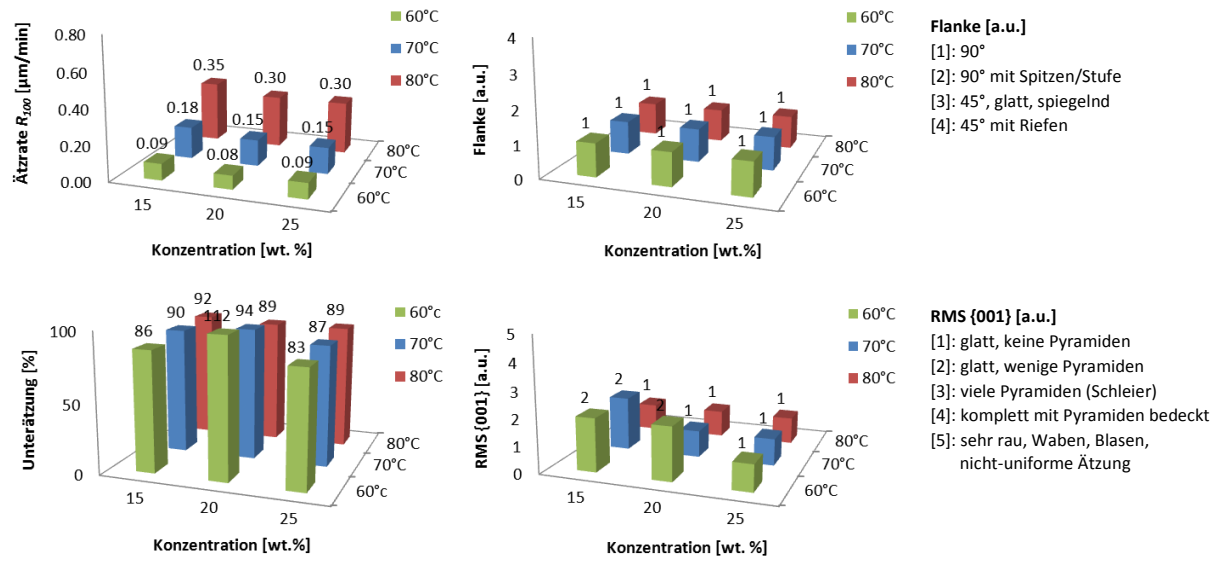


Abb. B. 62: Bewertung der Ätzrate, Unterätzung, Rauigkeit und Ebenenpräparation auf GM1 unter Anwendung einer mit H_2O_2 (0.5 vol.%) modifizierten Ätzlösung bei unterschiedlichen TMAH-Konzentrationen und Temperaturen

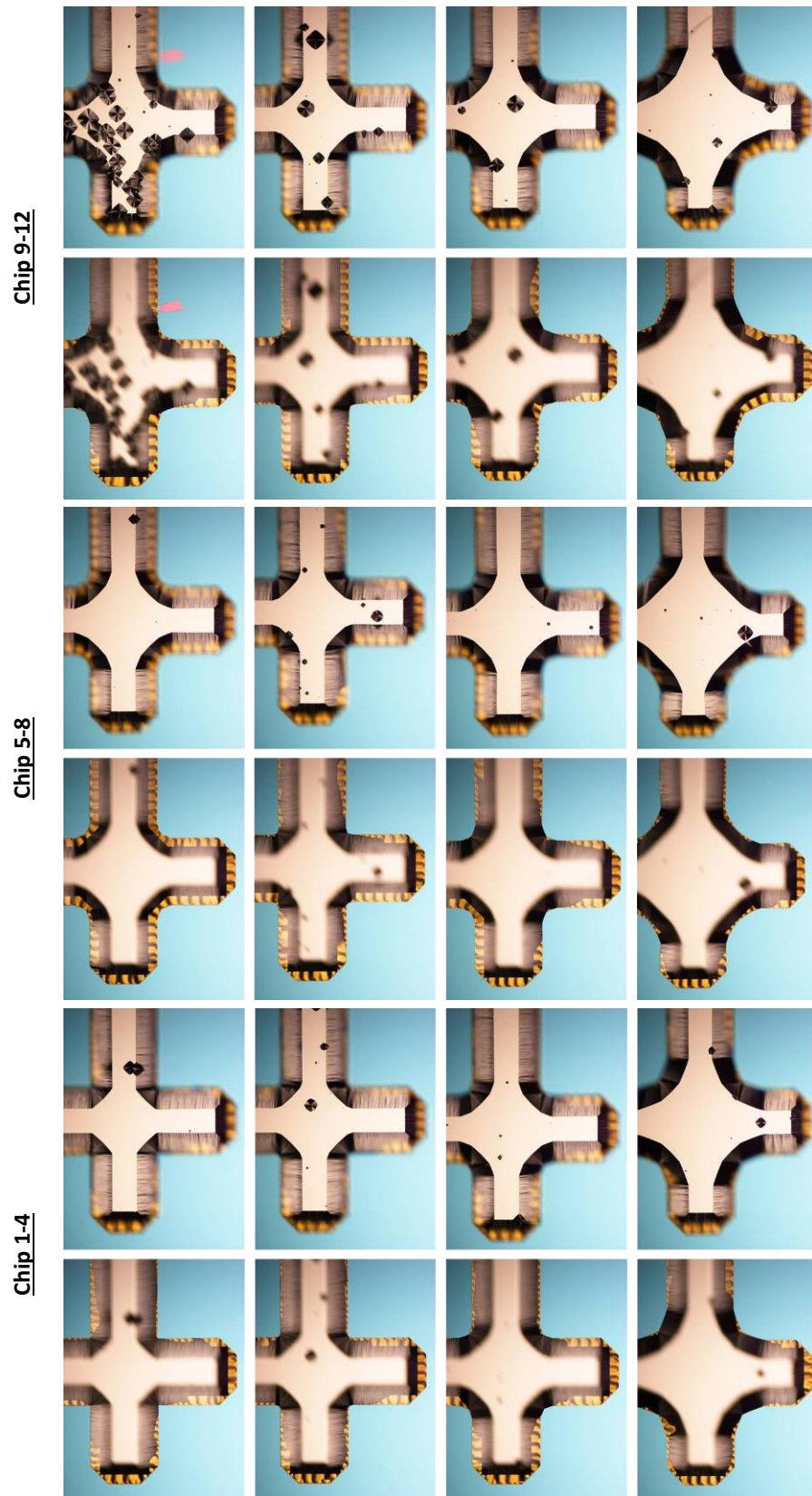


Abb. B. 63: 25% TMAH, 10 vol.% tert-Butanol, 80°C, 200U/min, 5h, Ätztiefe 113µm, Unterätzung 48µm (42%)

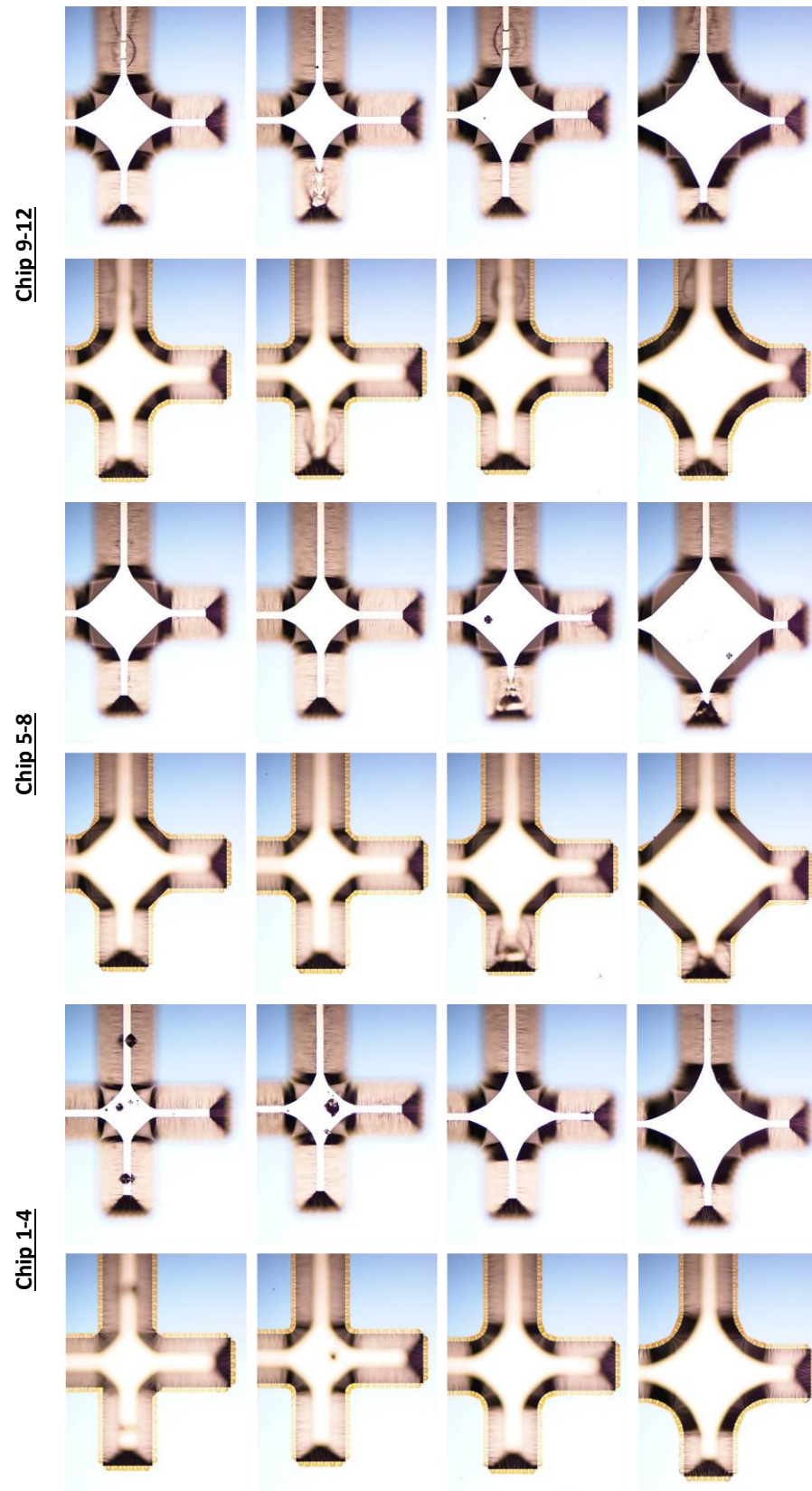


Abb. B. 64: Wafer #11: 25% TMAH, 0.125 vol.% Tensid 1, 70°C, 200U/min, 12h, Ätztiefe 133µm, Unterätzung 25µm (19%)

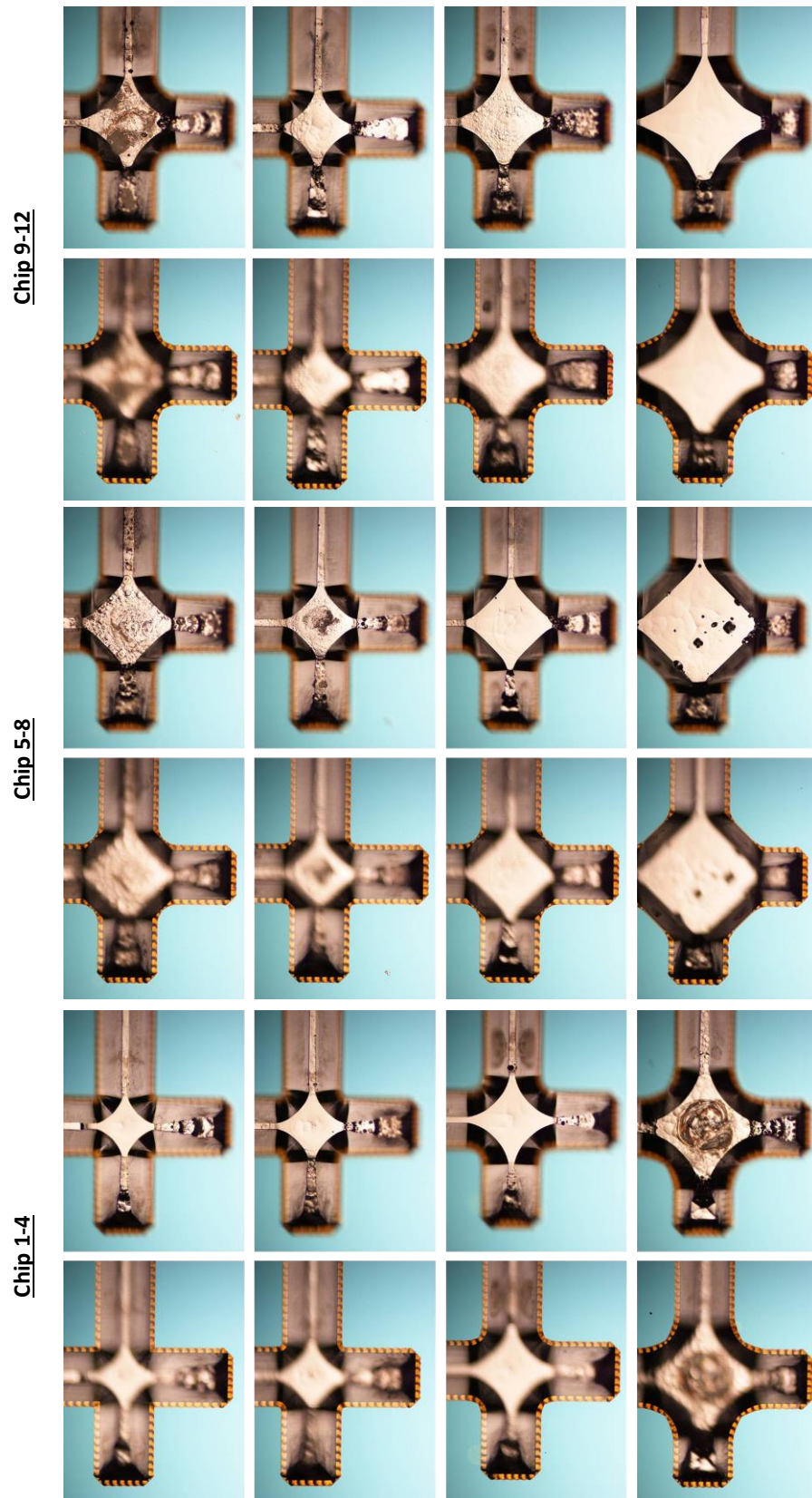


Abb. B. 65: Wafer #12: 25% TMAH, 0.125 vol. % Tensid 3, 70°C, 200U/min, 12h, ohne Kühler, Ätztiefe 138µm, Unterätzung 30µm (22%)

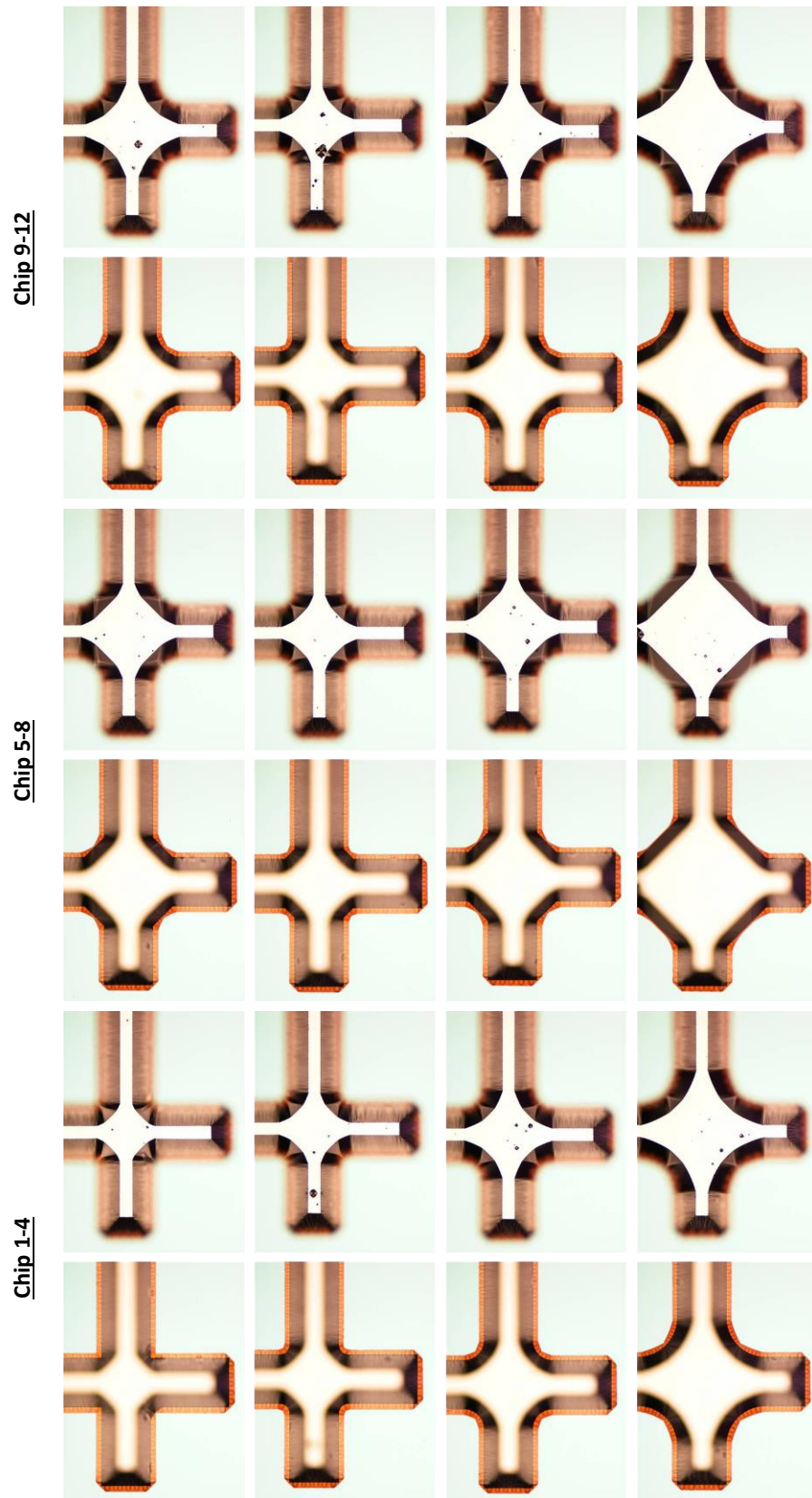


Abb. B. 66: Wafer #14: 25% TMAH, 0.125 vol.% Tensid 1, 60°C, 200U/min, 18h, Ätztiefe 122µm, Unterätzung 28µm (23%)

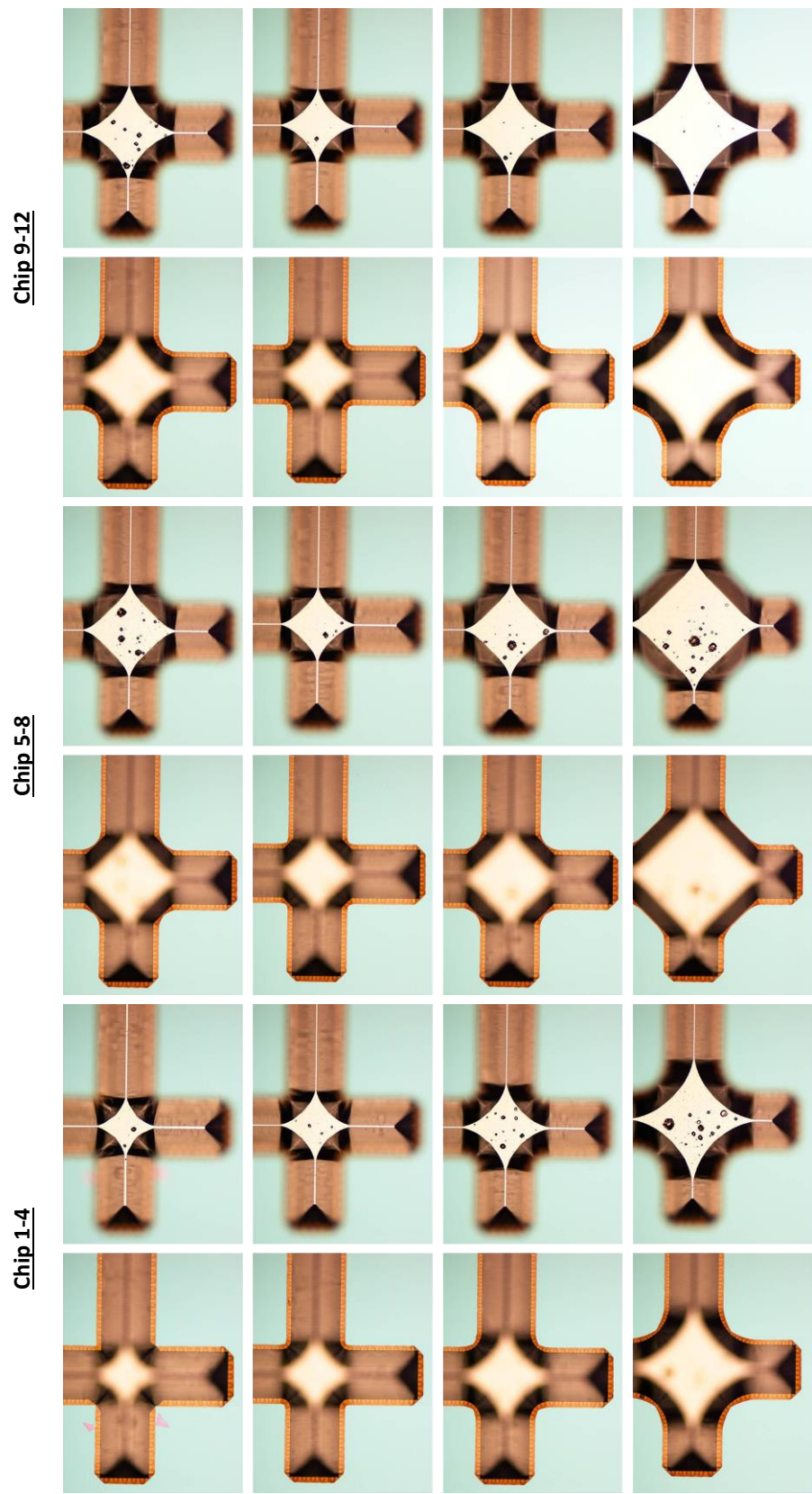


Abb. B. 67: Wafer #15: 25% TMAH, 0.125 vol.% Tensid 3, 70°C, 200U/min, 12h mit Kühler, Ätztiefe 145µm, Unterätzung 30µm (21%)

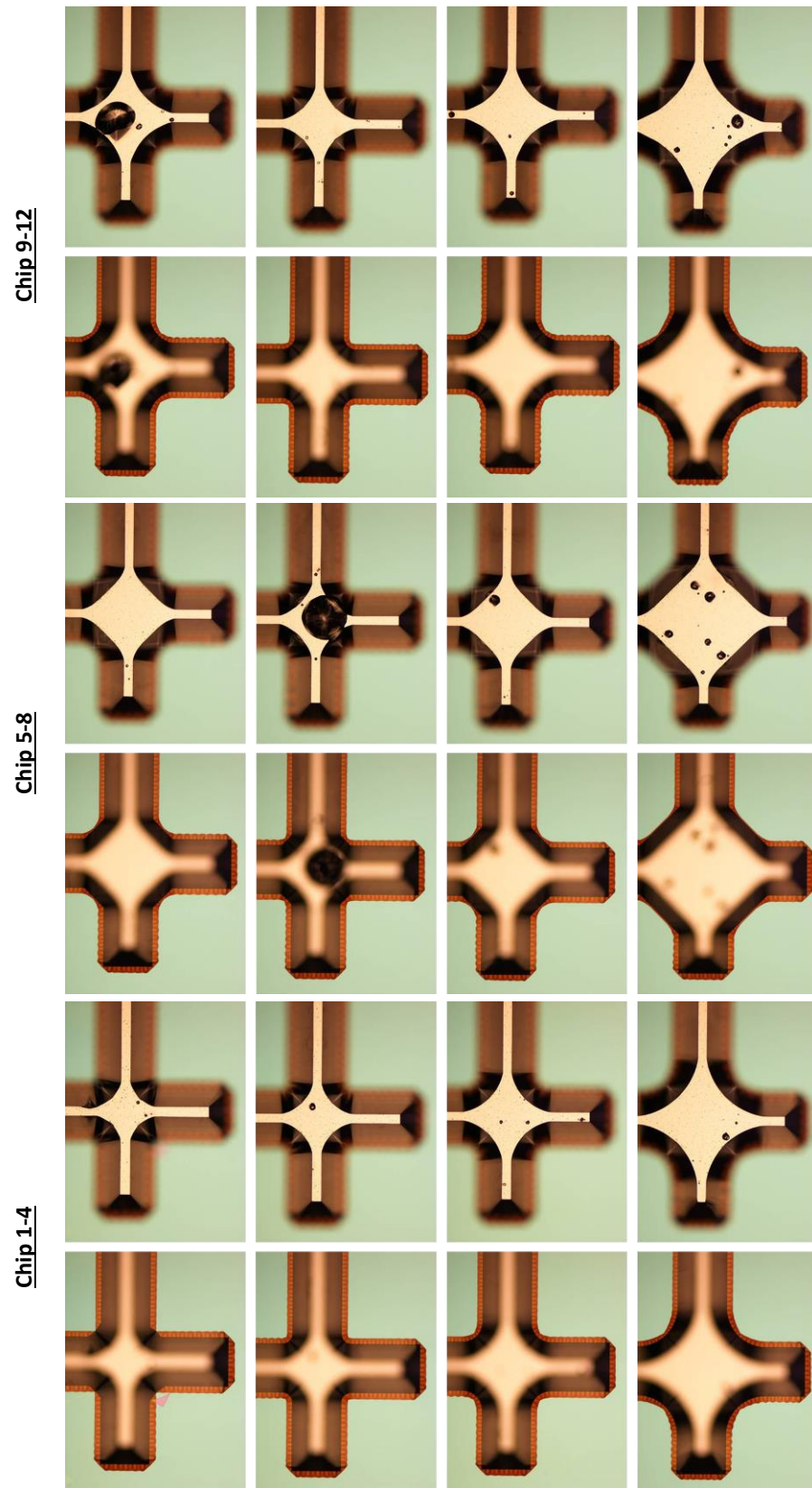


Abb. B. 68: Wafer #16: 25% TMAH, 0.125 vol.% Tensid 3, 60°C, 200U/min, 20h, Ätztiefe 132µm, Unterätzung 35µm (26%)

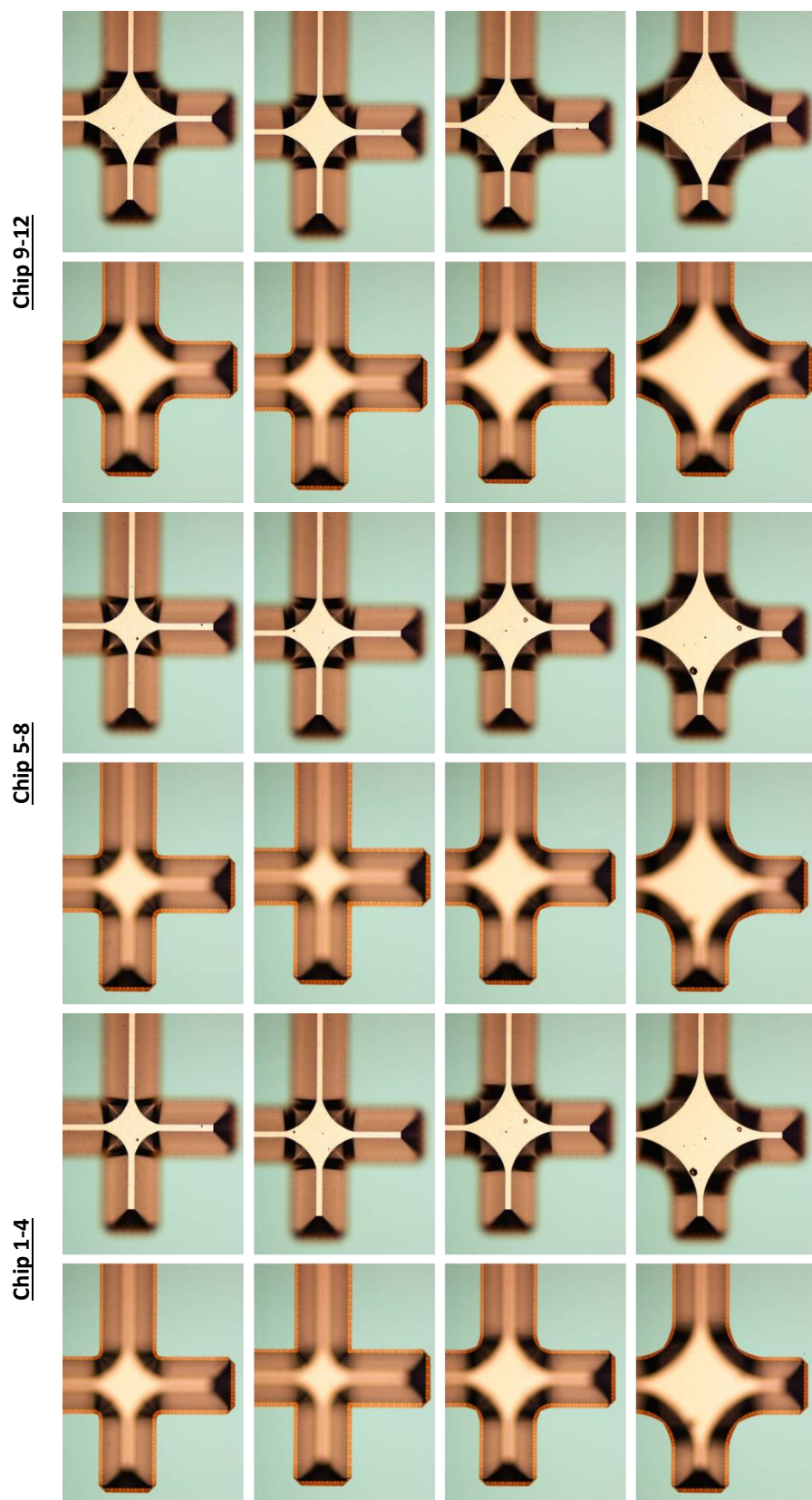


Abb. B. 69: Wafer #19: 25% TMAH, 0.125 vol.% Tensid 3, 75°C, 200U/min, 8h, mit Kühler, Ätztiefe 130µm, Unterätzung 24µm (18%)

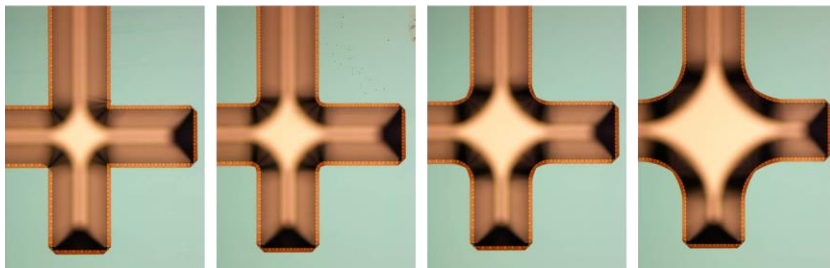
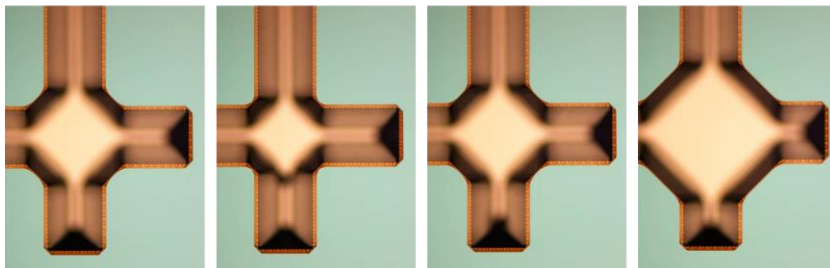
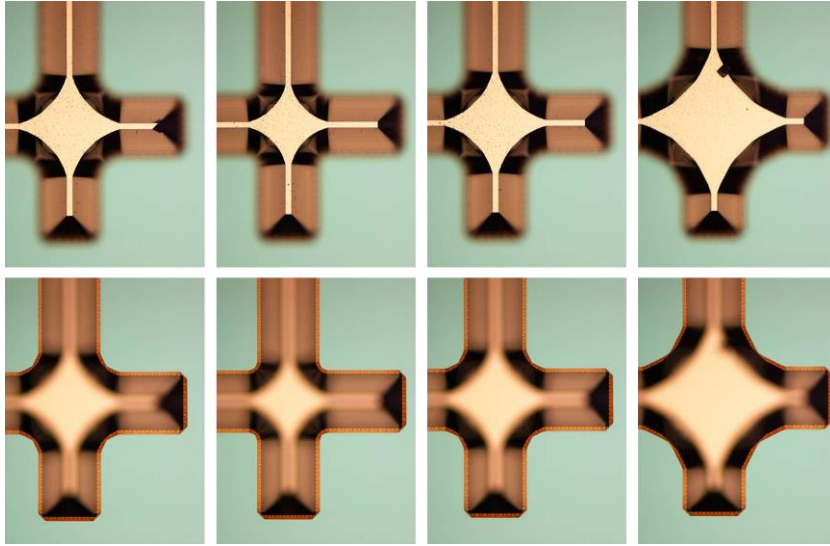
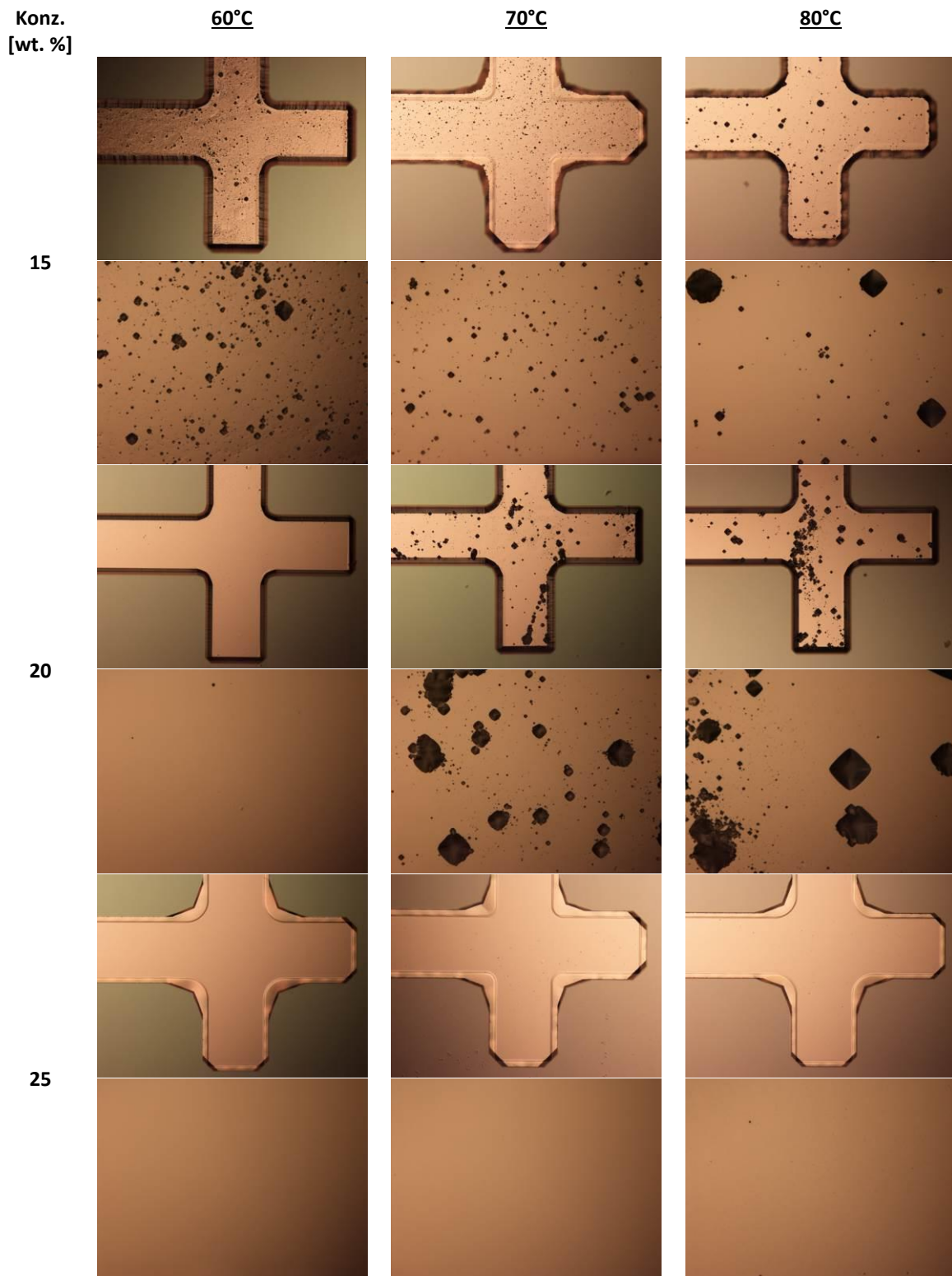
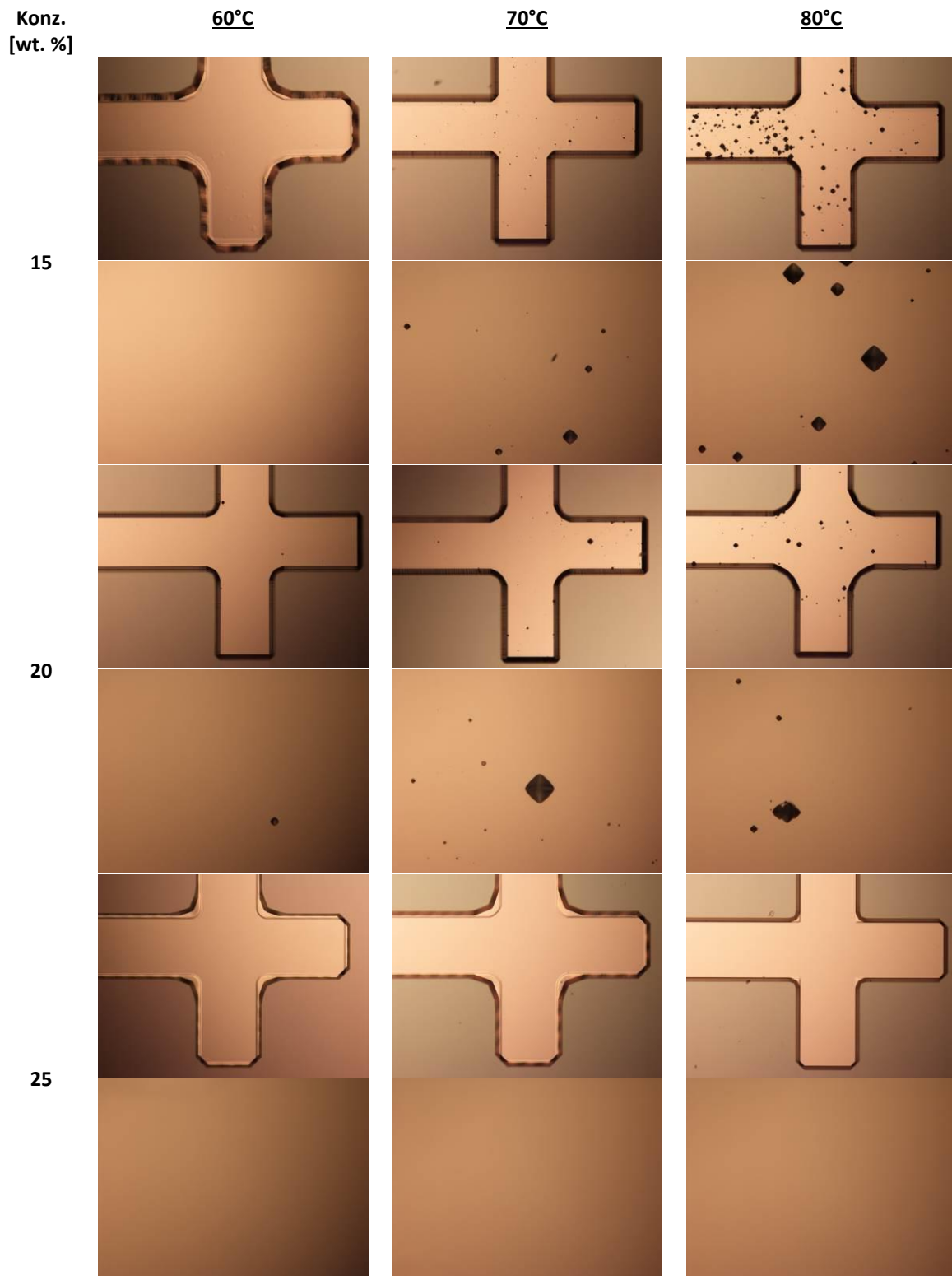
Chip 1-4Chip 5-8Chip 9-12

Abb. B. 70: Wafer #20: 25% TMAH, 0.125 vol.% Tensid 3, 75°C, 200U/min, 8h, mit Kühler, Ätztiefe 128µm, Unterätzung 21µm (16%), (gleiche Lösung wie Wafer #19 - etwas höhere Si-Anteil in der Lösung führt zu einer geringeren Unterätzung)

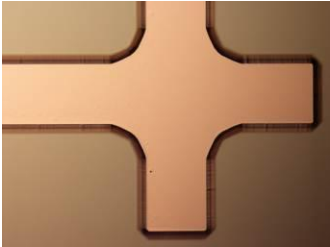
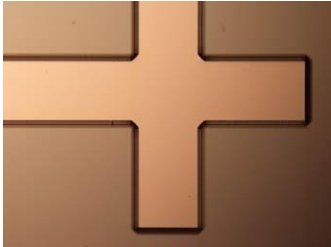
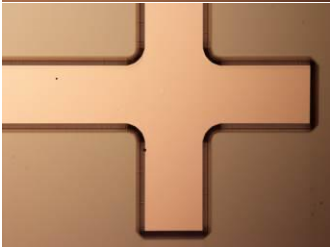
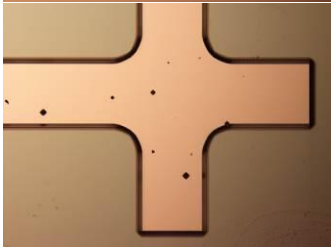
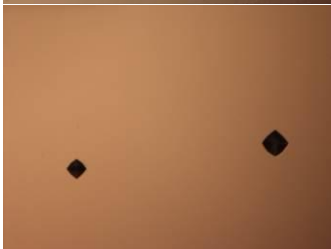
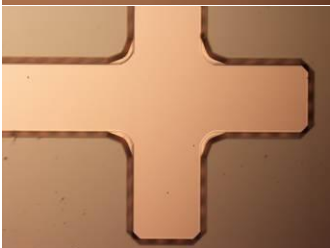
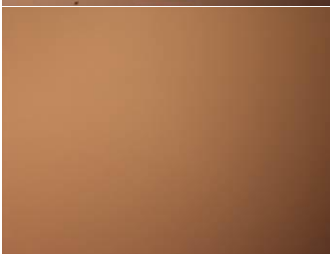
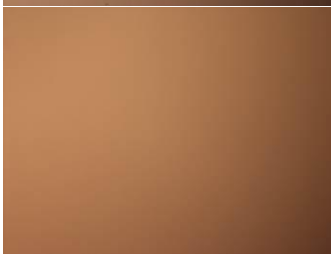
Tab. B. 1: Auflichtmikroskopaufnahmen der Ätzergebnisse einer TMAH-Lösung unterschiedlicher Konzentration und Temperatur



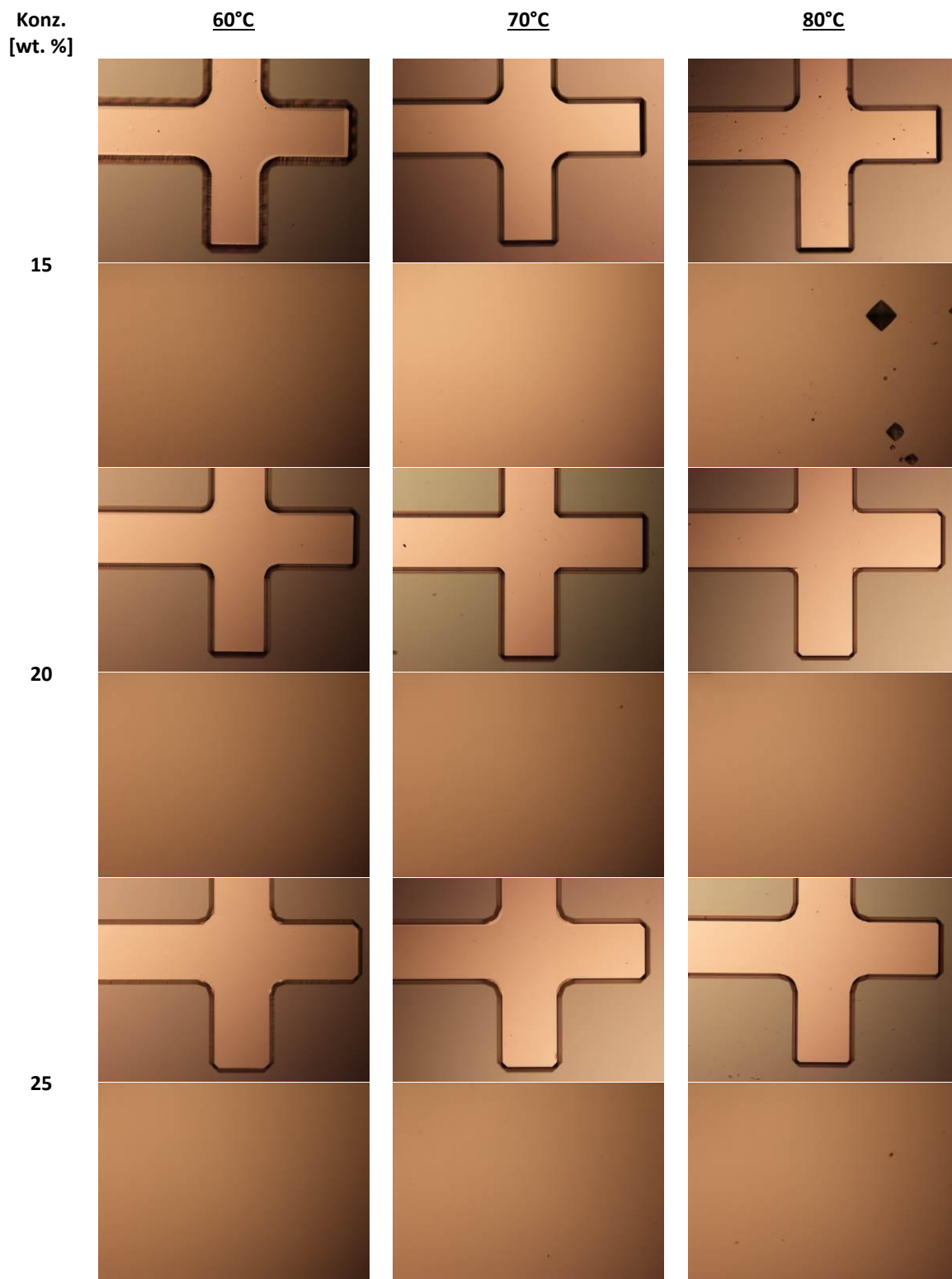
Tab. B. 2: Auflichtmikroskopaufnahmen der Ätzergebnisse einer wässrigen TMAH-Lösung unterschiedlicher Konzentration mit 10 vol.% IPA bei unterschiedlichen Temperaturen



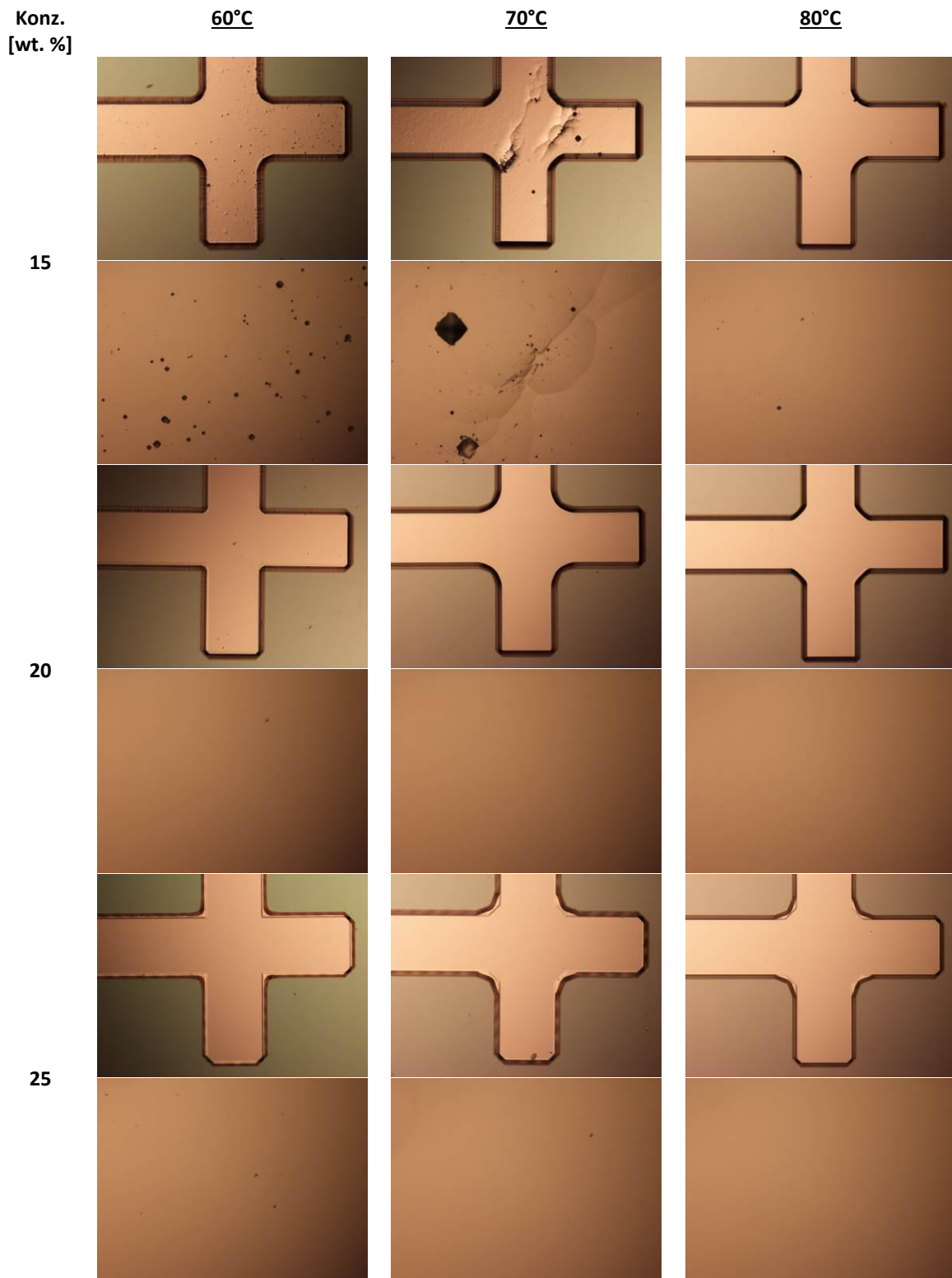
Tab. B. 3: Auflichtmikroskopaufnahmen der Ätzergebnisse einer wässrigen TMAH-Lösung unterschiedlicher Konzentration mit 10 vol.% 1-BuOH bei unterschiedlichen Temperaturen

Konz. [wt. %]	60°C	70°C	80°C
15			
			
20			
			
25			
			

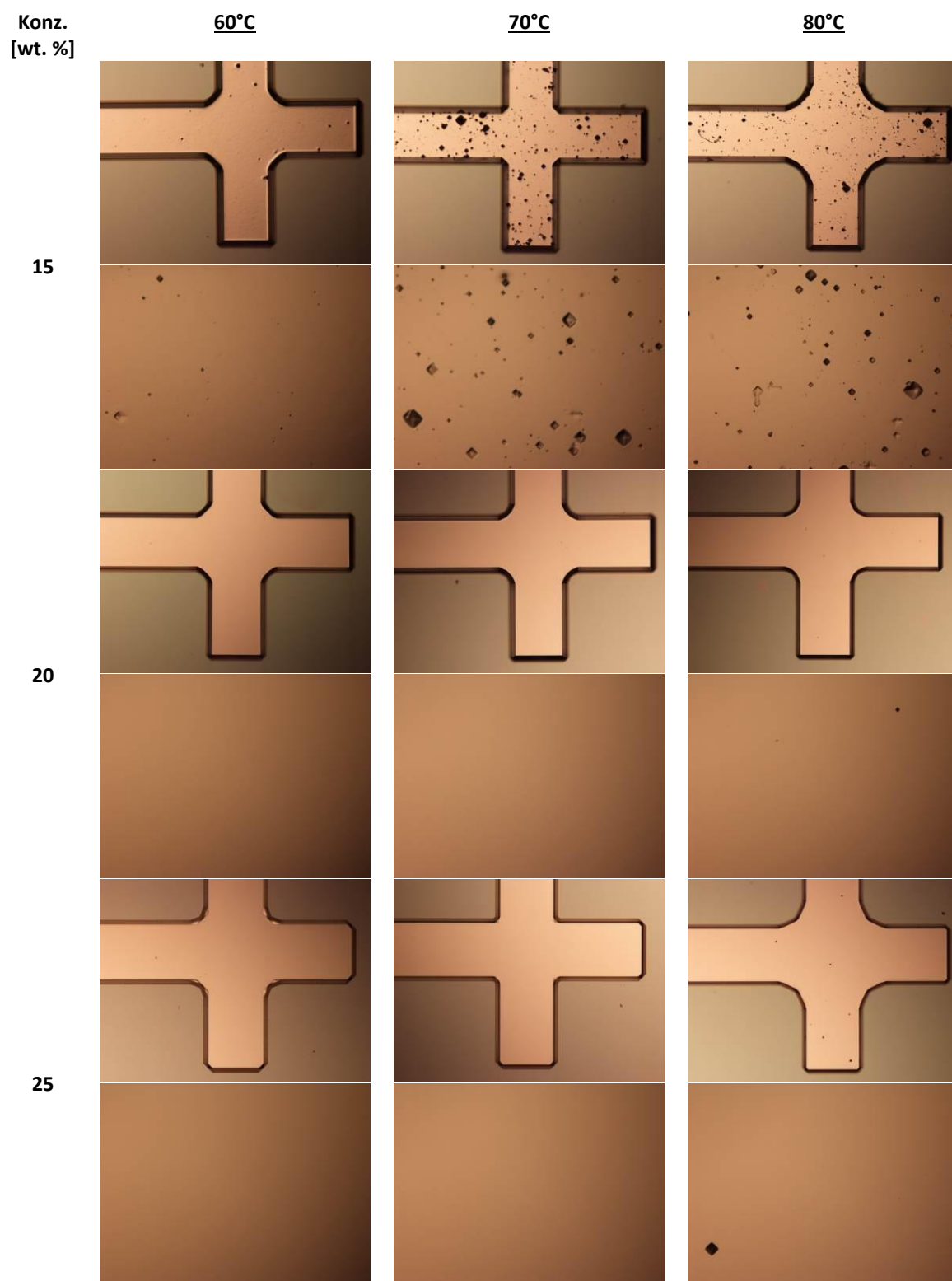
Tab. B. 4: Auflichtmikroskopaufnahmen der Ätzergebnisse einer wässrigen TMAH-Lösung unterschiedlicher Konzentration mit 10 vol.% 2-BuOH bei unterschiedlichen Temperaturen



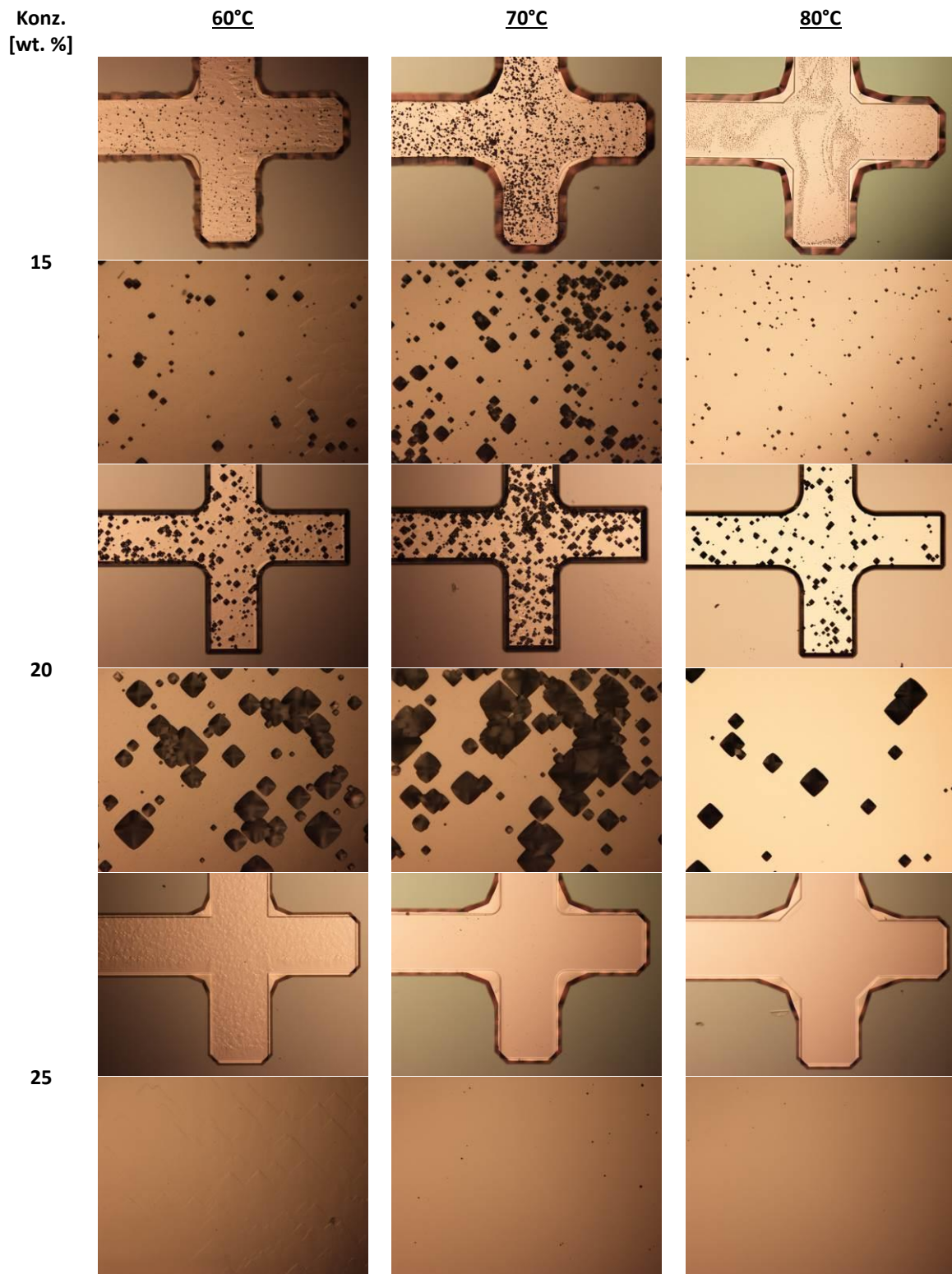
Tab. B. 5: Auflichtmikroskopaufnahmen der Ätzergebnisse einer wässrigen TMAH-Lösung unterschiedlicher Konzentration mit 10 vol.% iso-BuOH bei unterschiedlichen Temperaturen



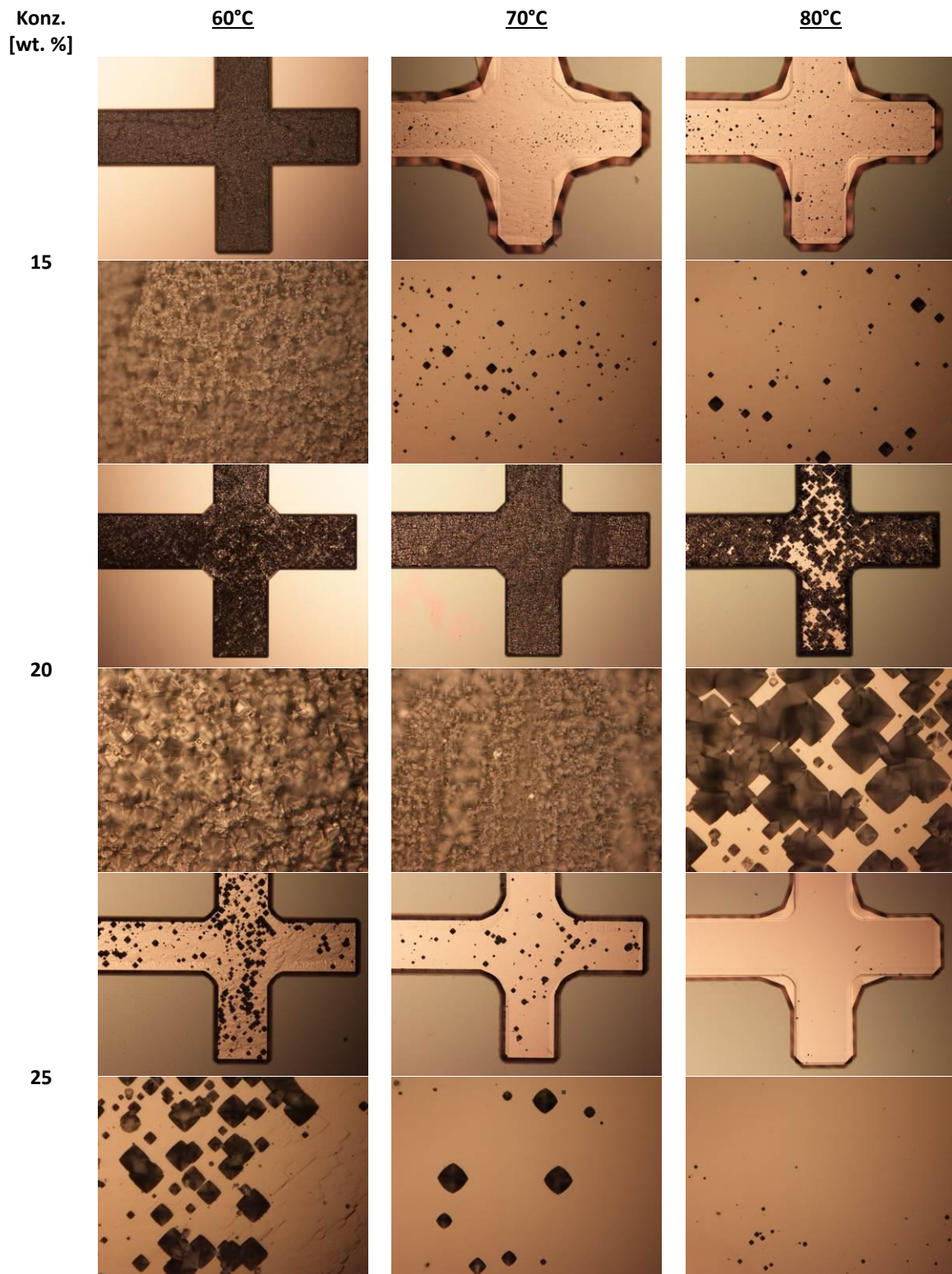
Tab. B. 6: Auflichtmikroskopaufnahmen der Ätzergebnisse einer wässriger TMAH-Lösung unterschiedlicher Konzentration mit 10 vol.% tert-BuOH bei unterschiedlichen Temperaturen



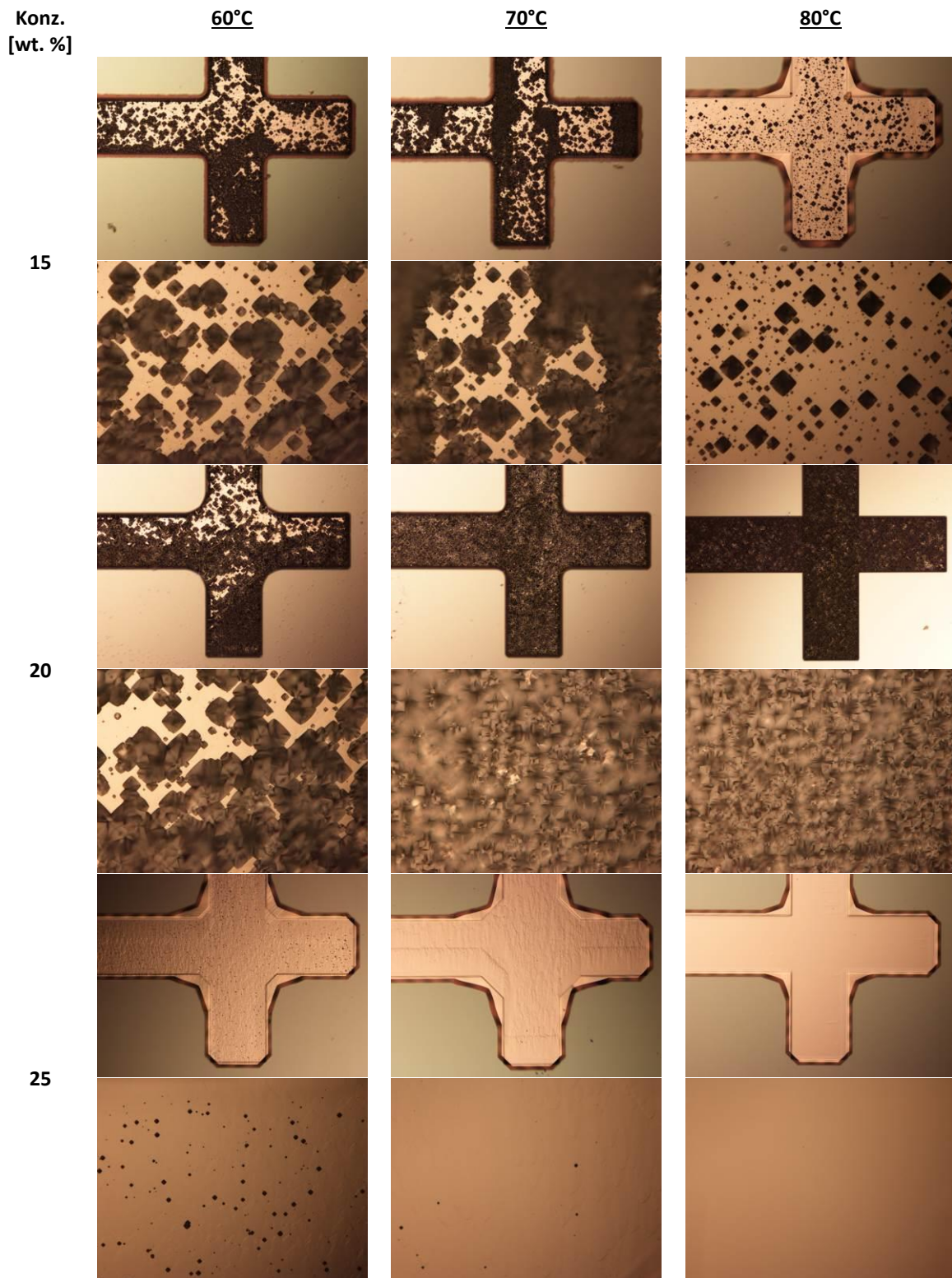
Tab. B. 7: Auflichtmikroskopaufnahmen der Ätzergebnisse einer wässrigen TMAH-Lösung unterschiedlicher Konzentration mit 10 vol.% 1,2-Propandiol bei unterschiedlichen Temperaturen



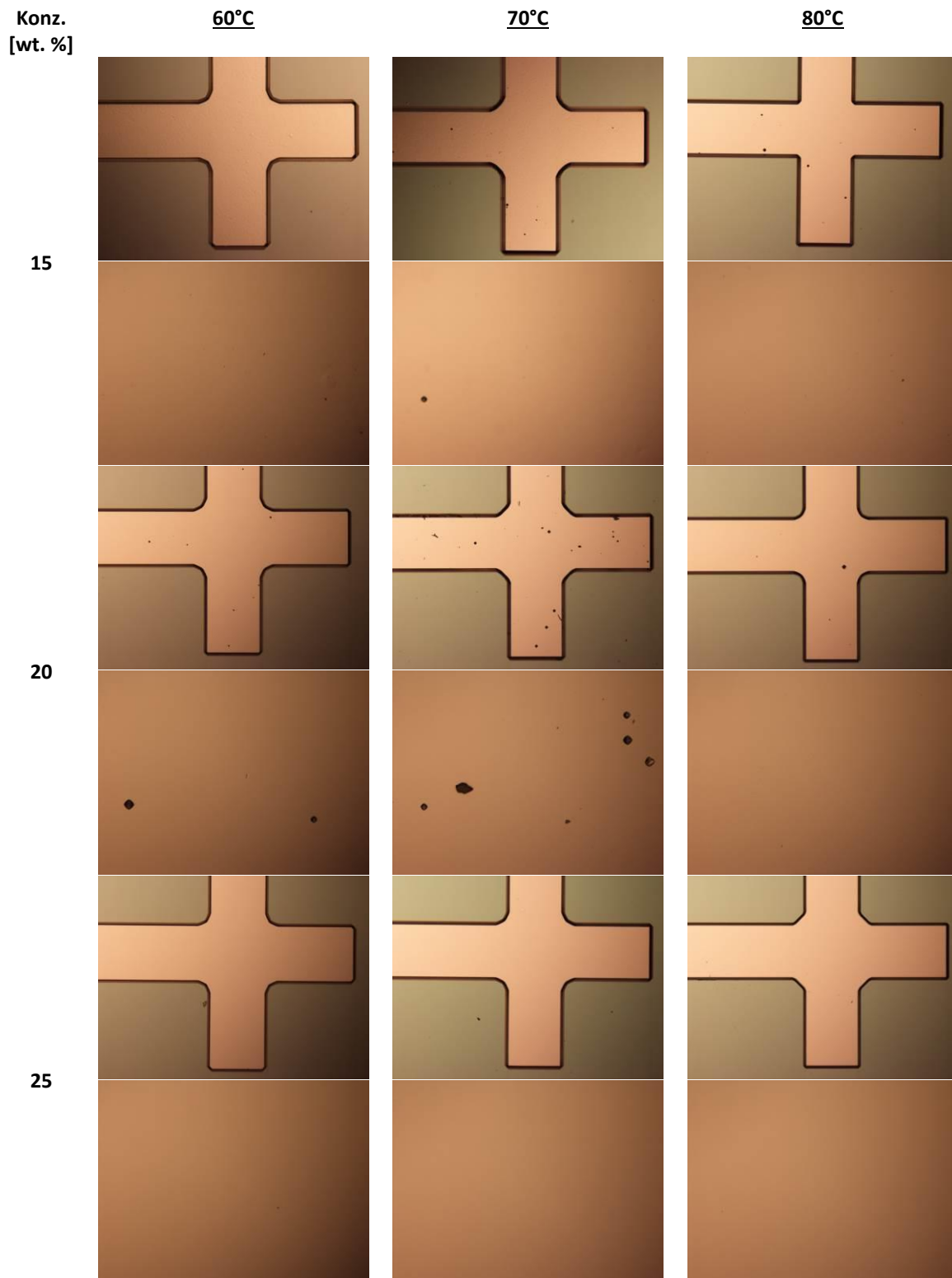
Tab. B. 8: Auflichtmikroskopaufnahmen der Ätzergebnisse einer wässrigen TMAH-Lösung unterschiedlicher Konzentration mit 10 vol.% Glycerin bei unterschiedlichen Temperaturen



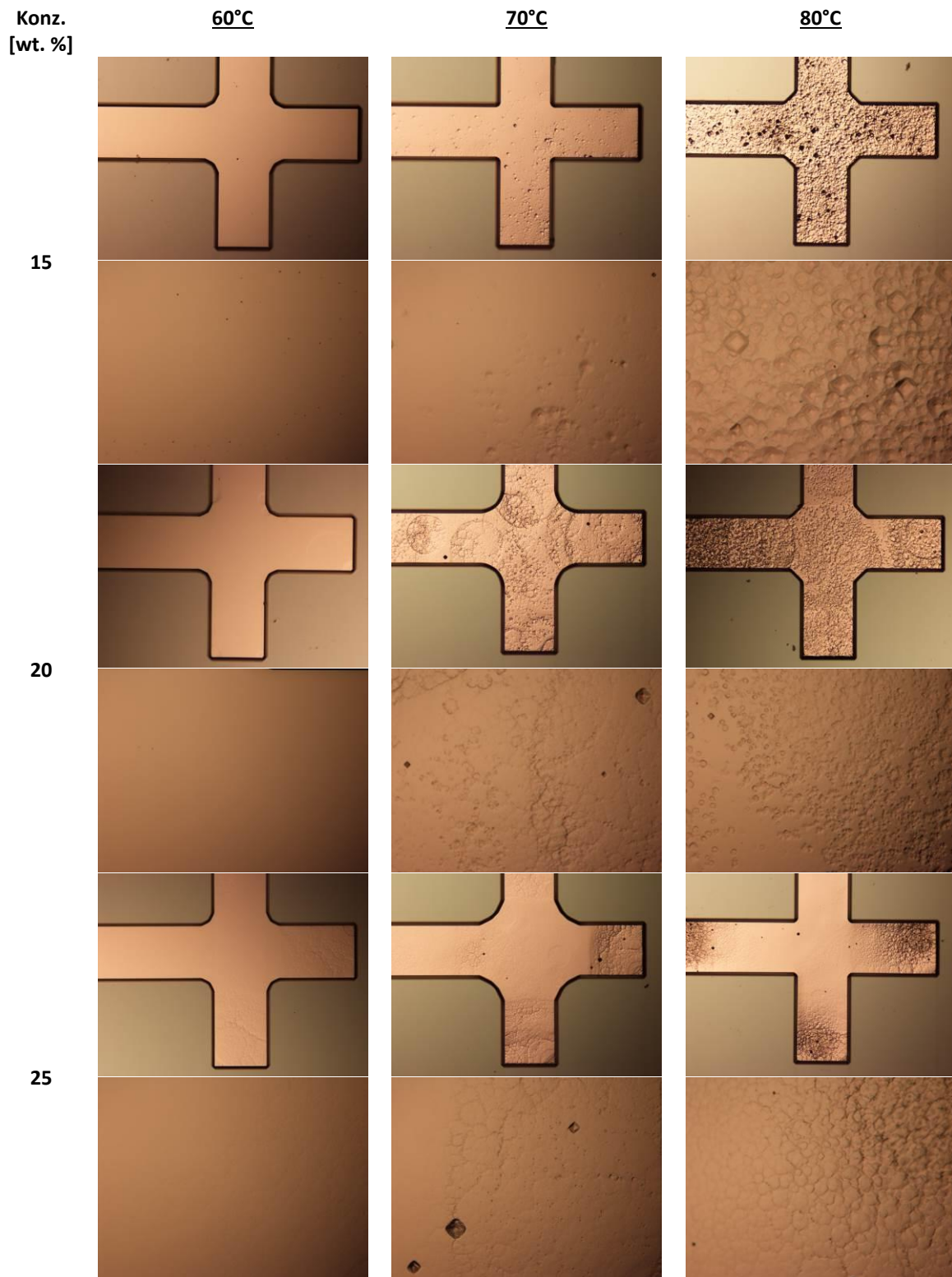
Tab. B. 9: Auflichtmikroskopaufnahmen der Ätzergebnisse einer wässrigen TMAH-Lösung unterschiedlicher Konzentration mit 10 vol.% MonoEG bei unterschiedlichen Temperaturen



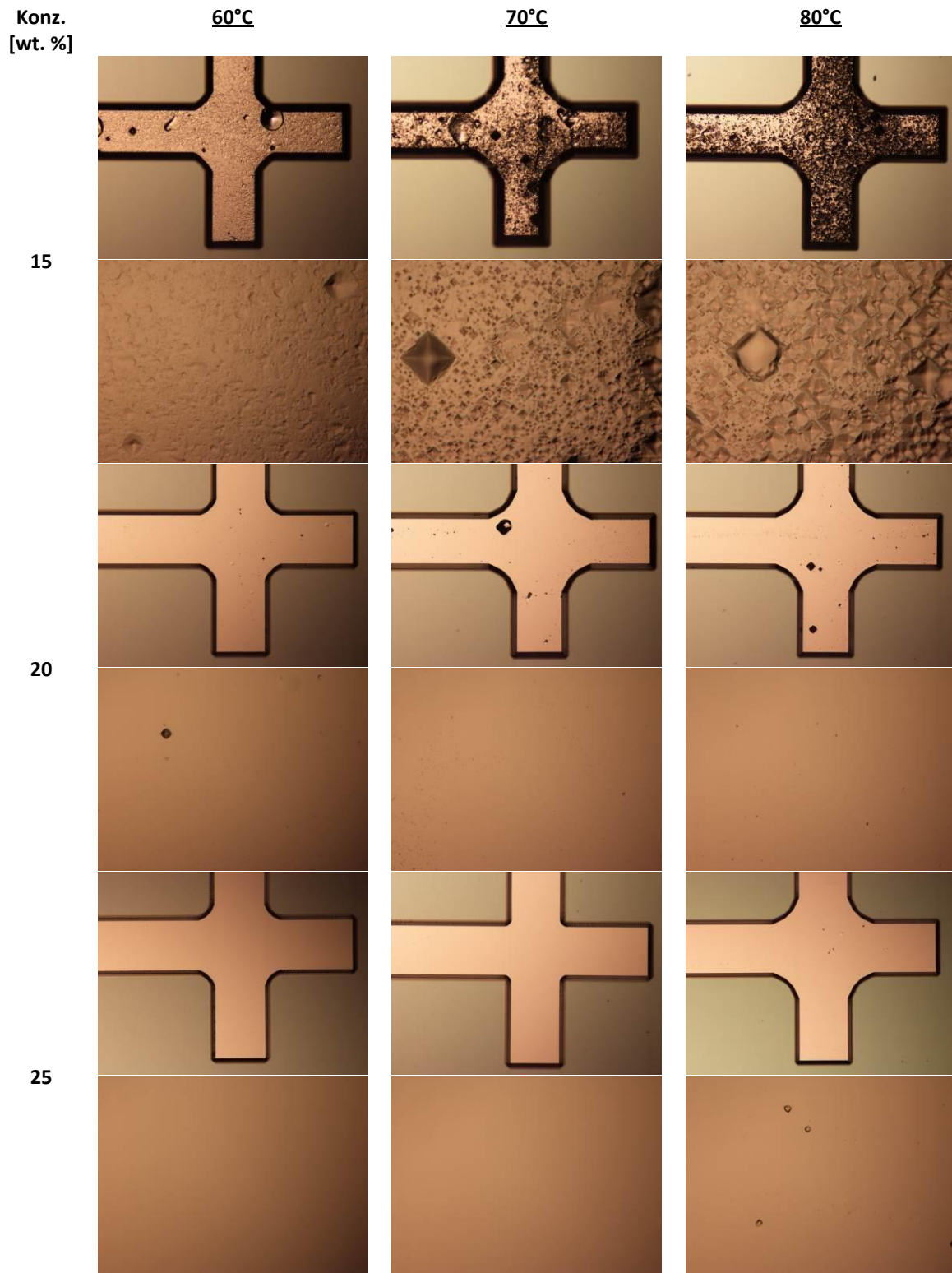
Tab. B. 10: Auflichtmikroskopaufnahmen der Ätzergebnisse einer wässrigen TMAH-Lösung unterschiedlicher Konzentration mit 10 vol.% PEG600 bei unterschiedlichen Temperaturen



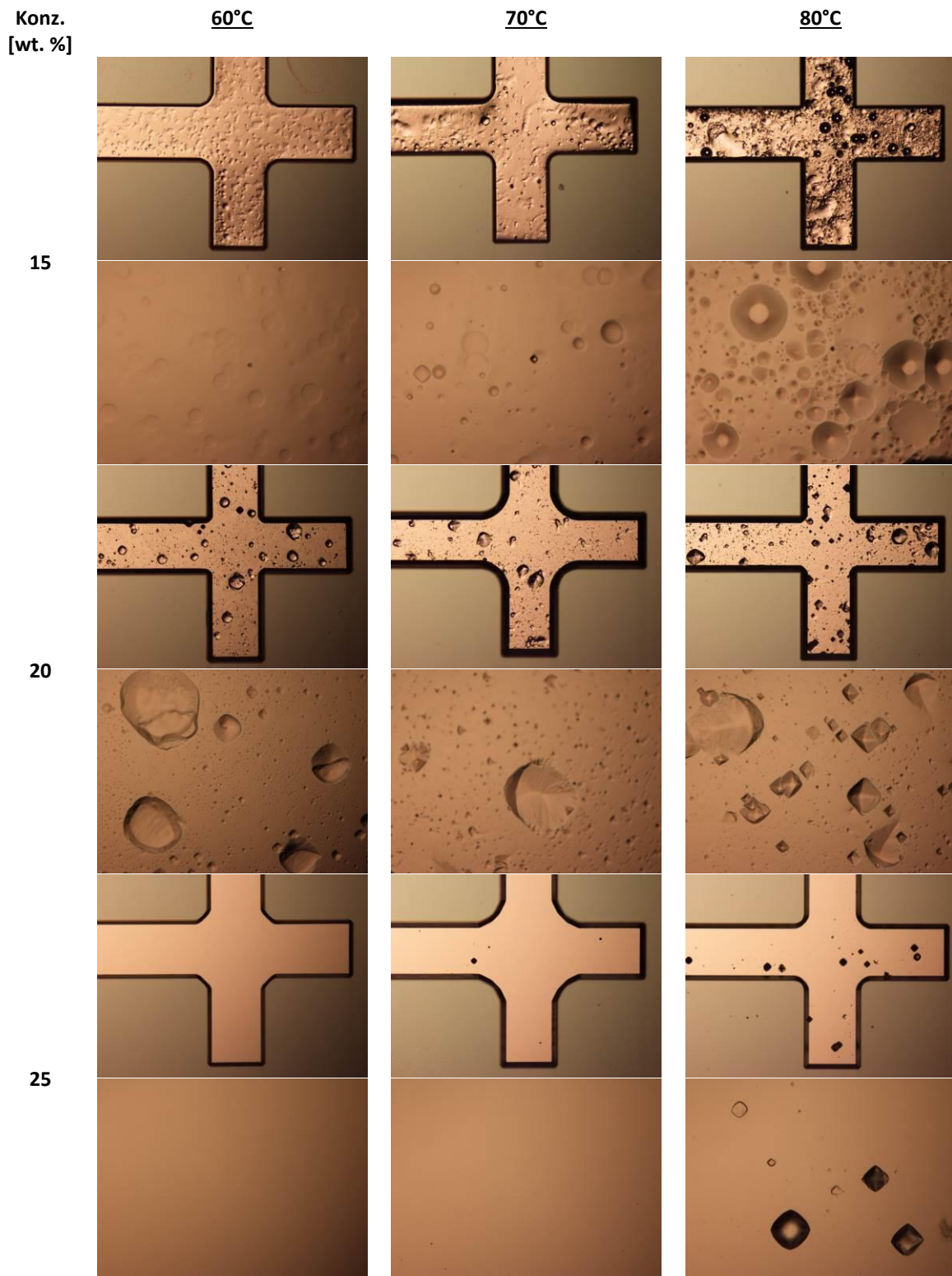
Tab. B. 11: Auflichtmikroskopaufnahmen der Ätzergebnisse einer wässrigen TMAH-Lösung unterschiedlicher Konzentration mit 10 vol.% PEG1500 bei unterschiedlichen Temperaturen



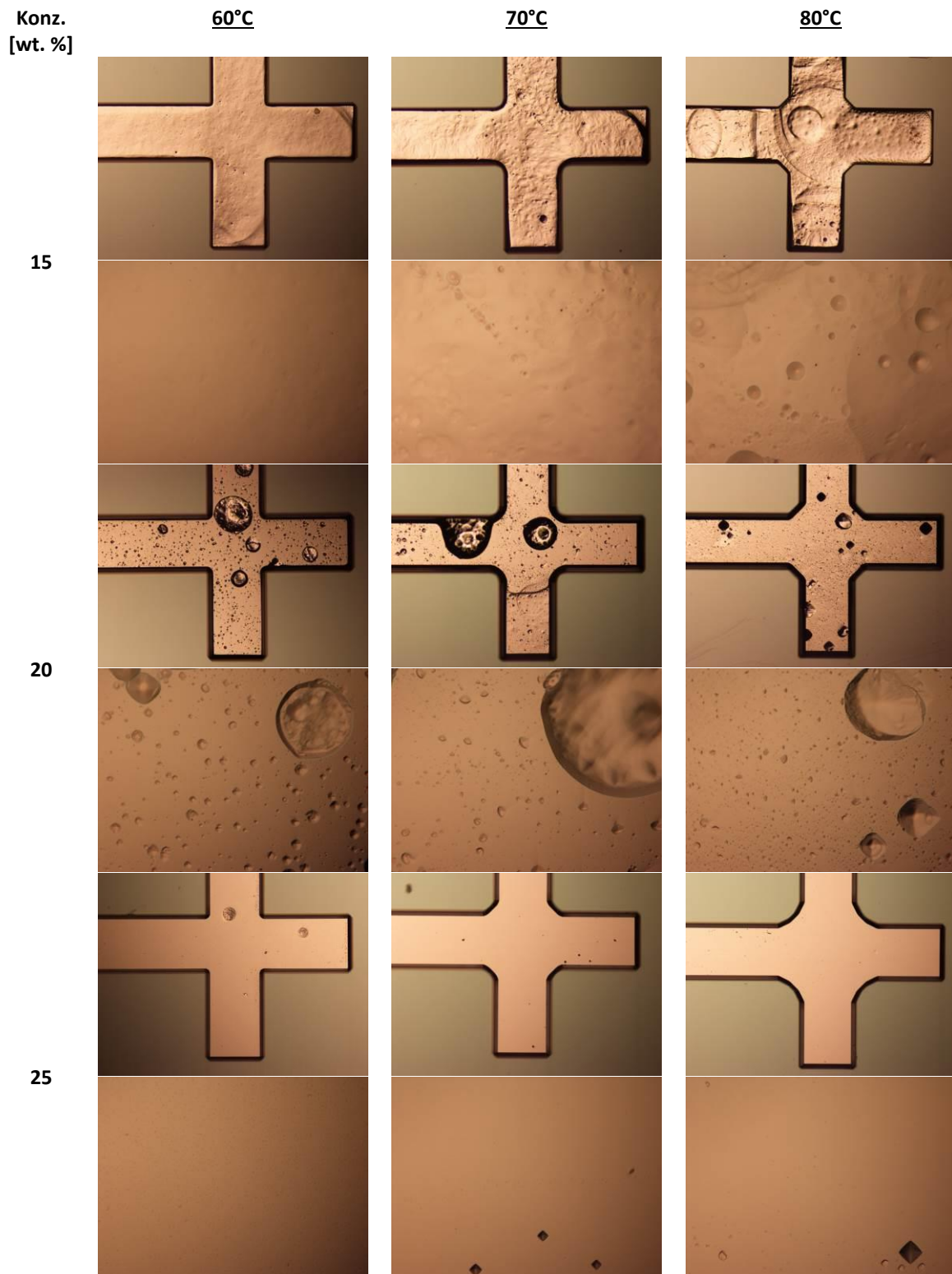
Tab. B. 12: Auflichtmikroskopaufnahmen der Ätzergebnisse einer wässrigen TMAH-Lösung unterschiedlicher Konzentration mit 0.5 vol.% Tensid 1 bei unterschiedlichen Temperaturen



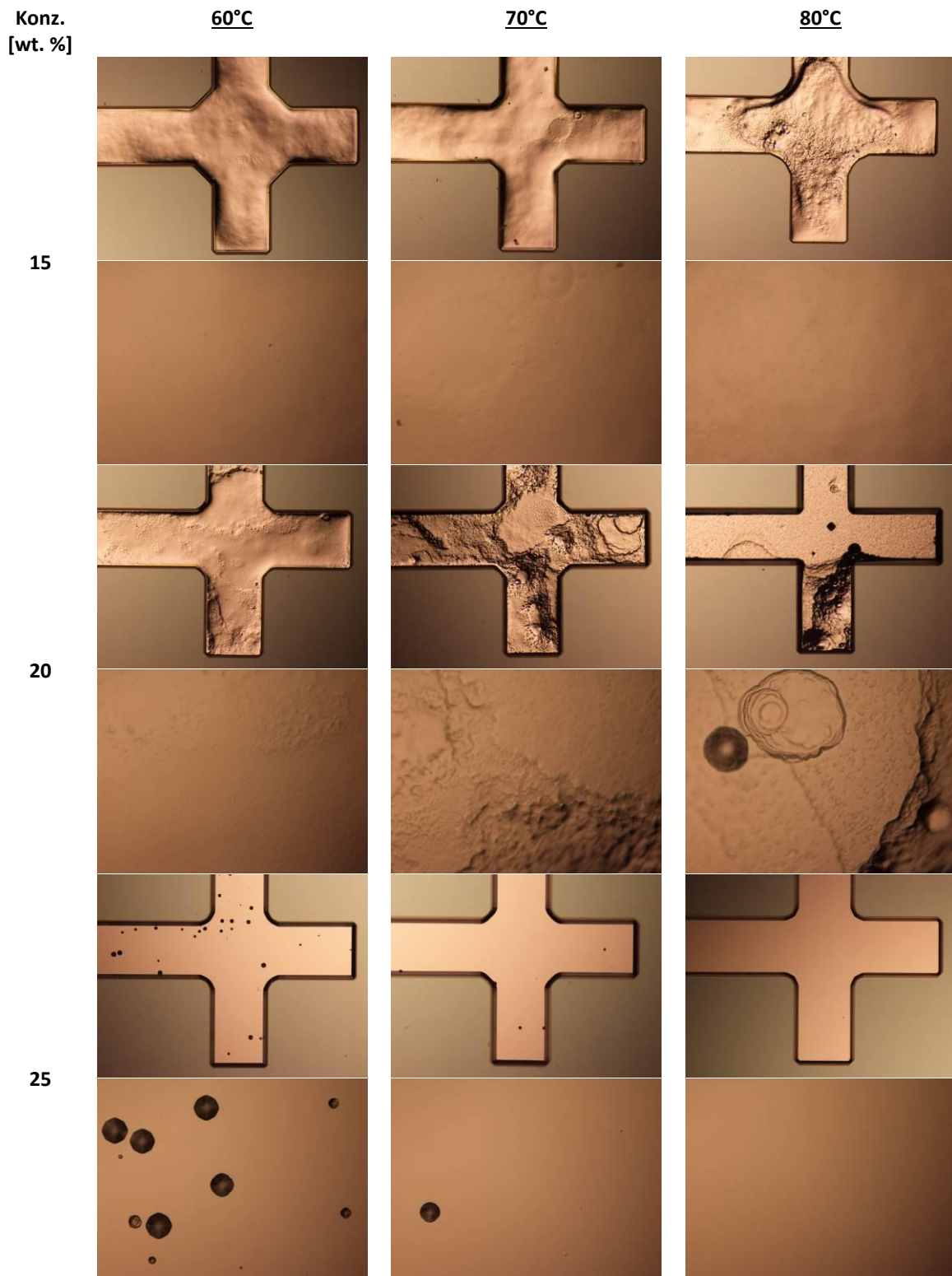
Tab. B. 13: Auflichtmikroskopaufnahmen der Ätzergebnisse einer wässrigen TMAH-Lösung unterschiedlicher Konzentration mit 0.5 vol.% Tensid 2 bei unterschiedlichen Temperaturen



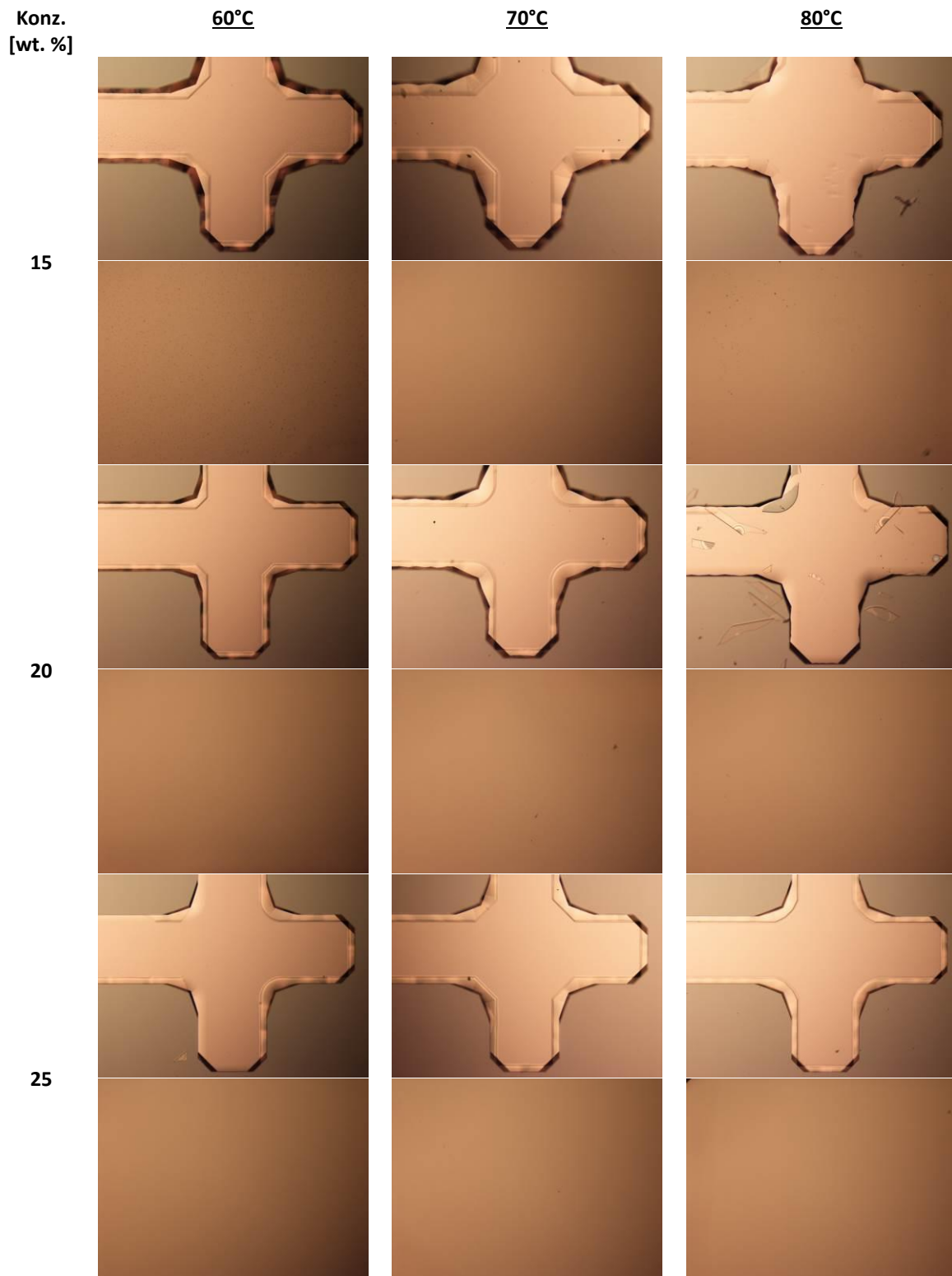
Tab. B. 14: Auflichtmikroskopaufnahmen der Ätzergebnisse einer wässrigen TMAH-Lösung unterschiedlicher Konzentration mit 0.5 vol.% Tensid 3 bei unterschiedlichen Temperaturen



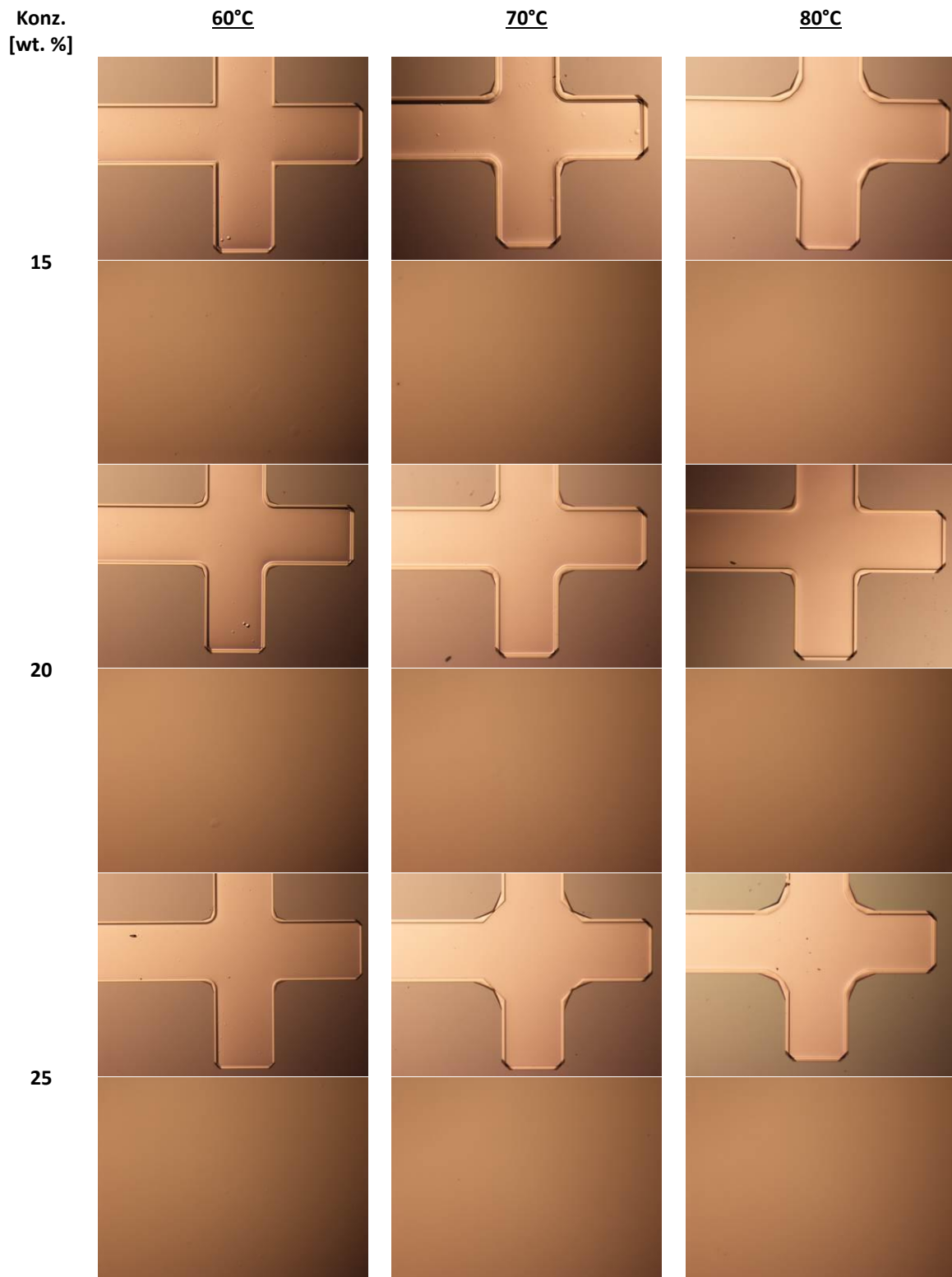
Tab. B. 15: Auflichtmikroskopaufnahmen der Ätzergebnisse einer wässrigen TMAH-Lösung unterschiedlicher Konzentration mit 0.5 vol.% Tensid 4 bei unterschiedlichen Temperaturen



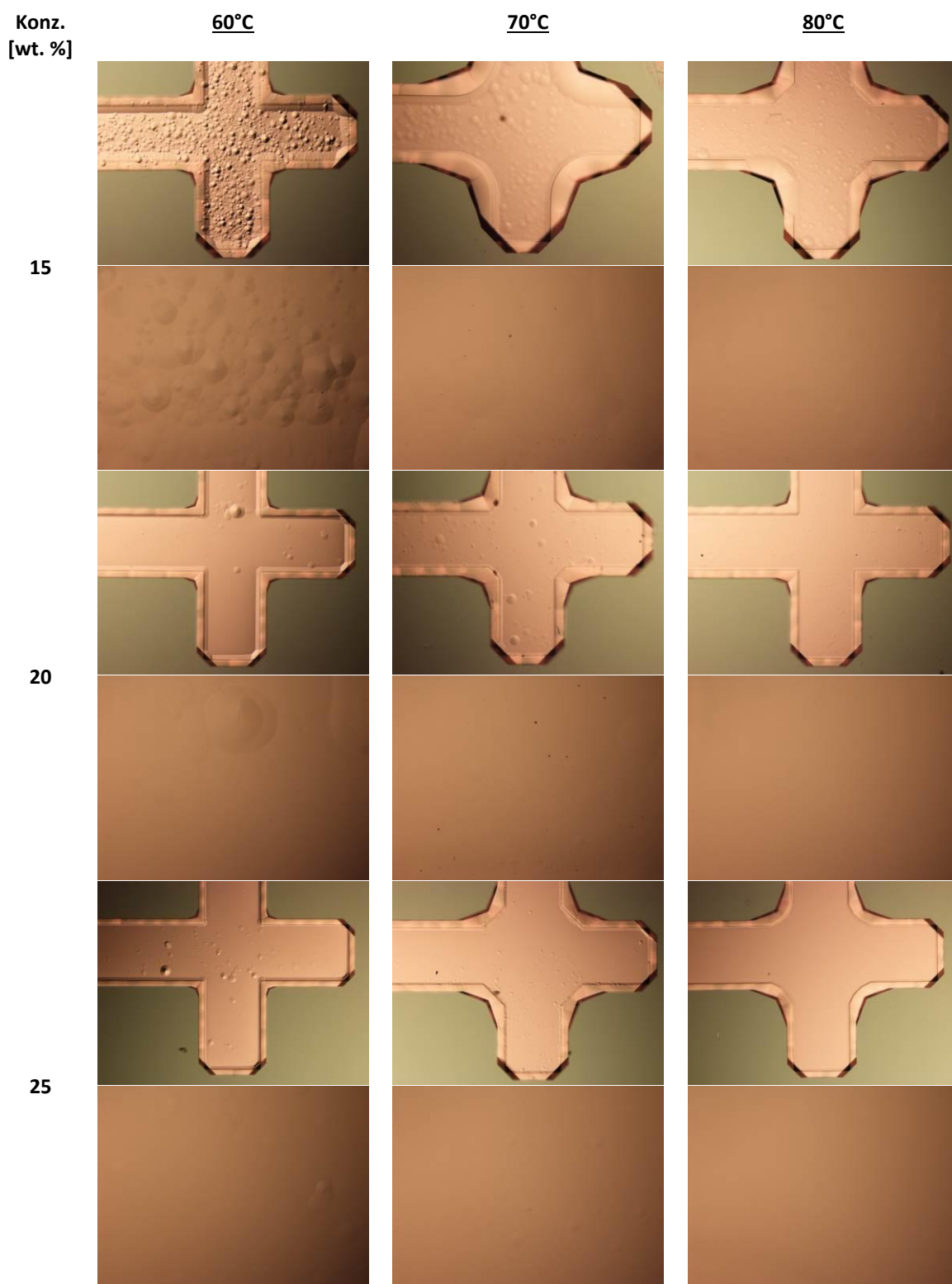
Tab. B. 16: Auflichtmikroskopaufnahmen der Ätzergebnisse einer wässrigen TMAH-Lösung unterschiedlicher Konzentration mit 0.5 vol.% Pyrazin bei unterschiedlichen Temperaturen



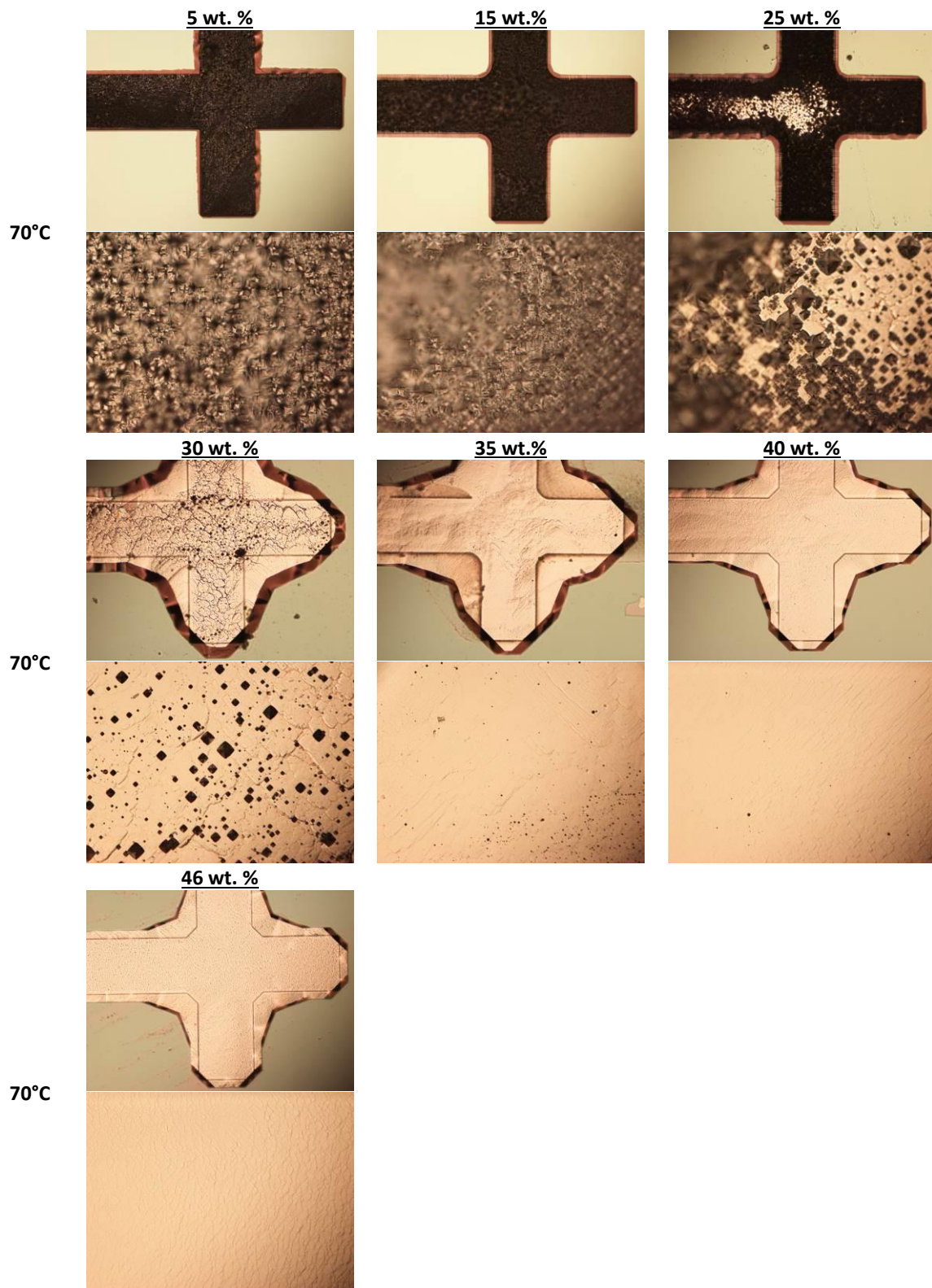
Tab. B. 17: Auflichtmikroskopaufnahmen der Ätzergebnisse einer wässrigen TMAH-Lösung unterschiedlicher Konzentration mit 0.5 vol.% H₂O₂ bei unterschiedlichen Temperaturen



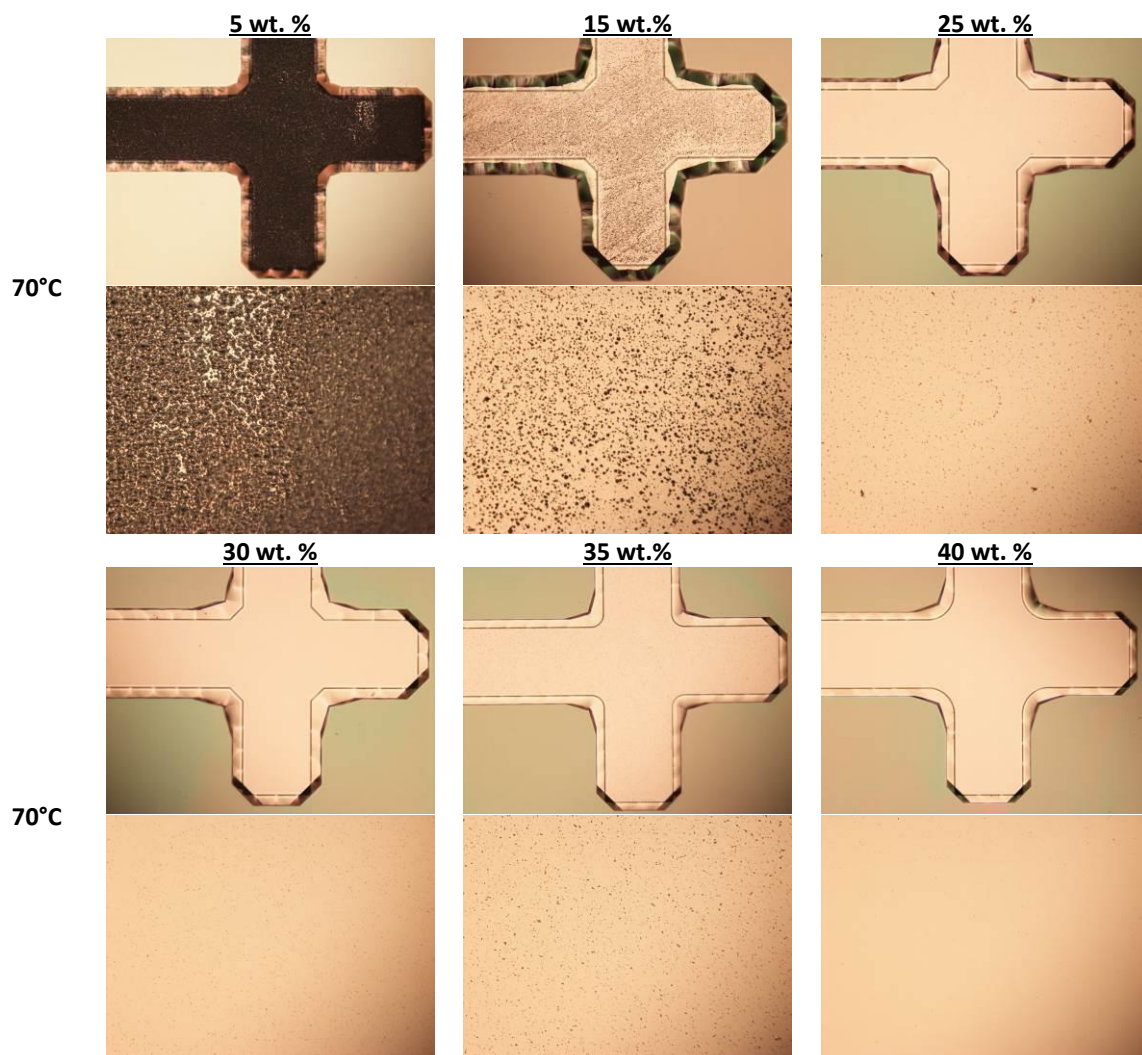
Tab. B. 18: Auflichtmikroskopaufnahmen der Ätzergebnisse einer wässrigen TMAH-Lösung unterschiedlicher Konzentration mit 0.5 vol.% KI/I₂ bei unterschiedlichen Temperaturen



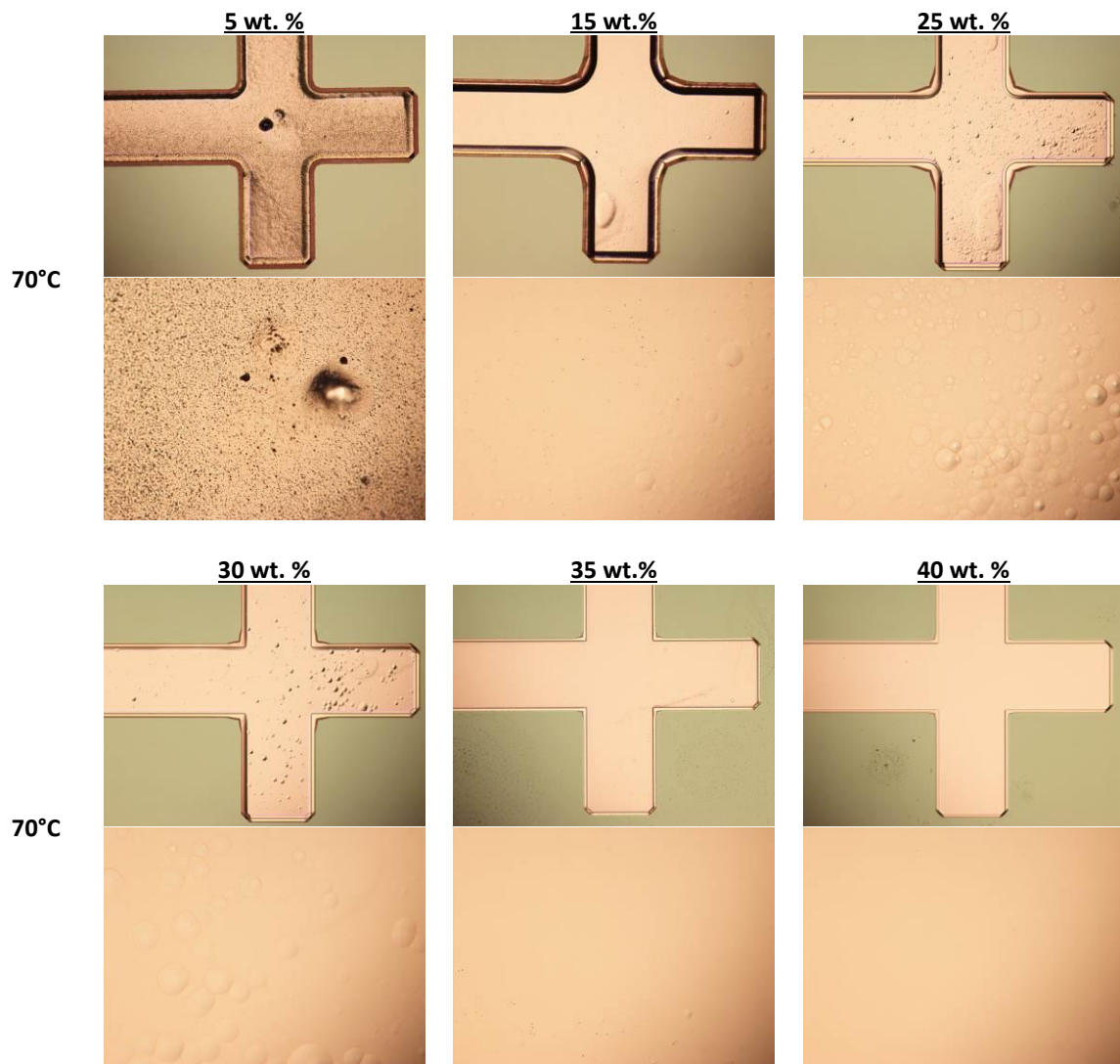
Tab. B. 19: Auflichtmikroskopaufnahmen der Ätzergebnisse einer wässrigen Choline-Lösung unterschiedlicher Konzentration bei 70°C



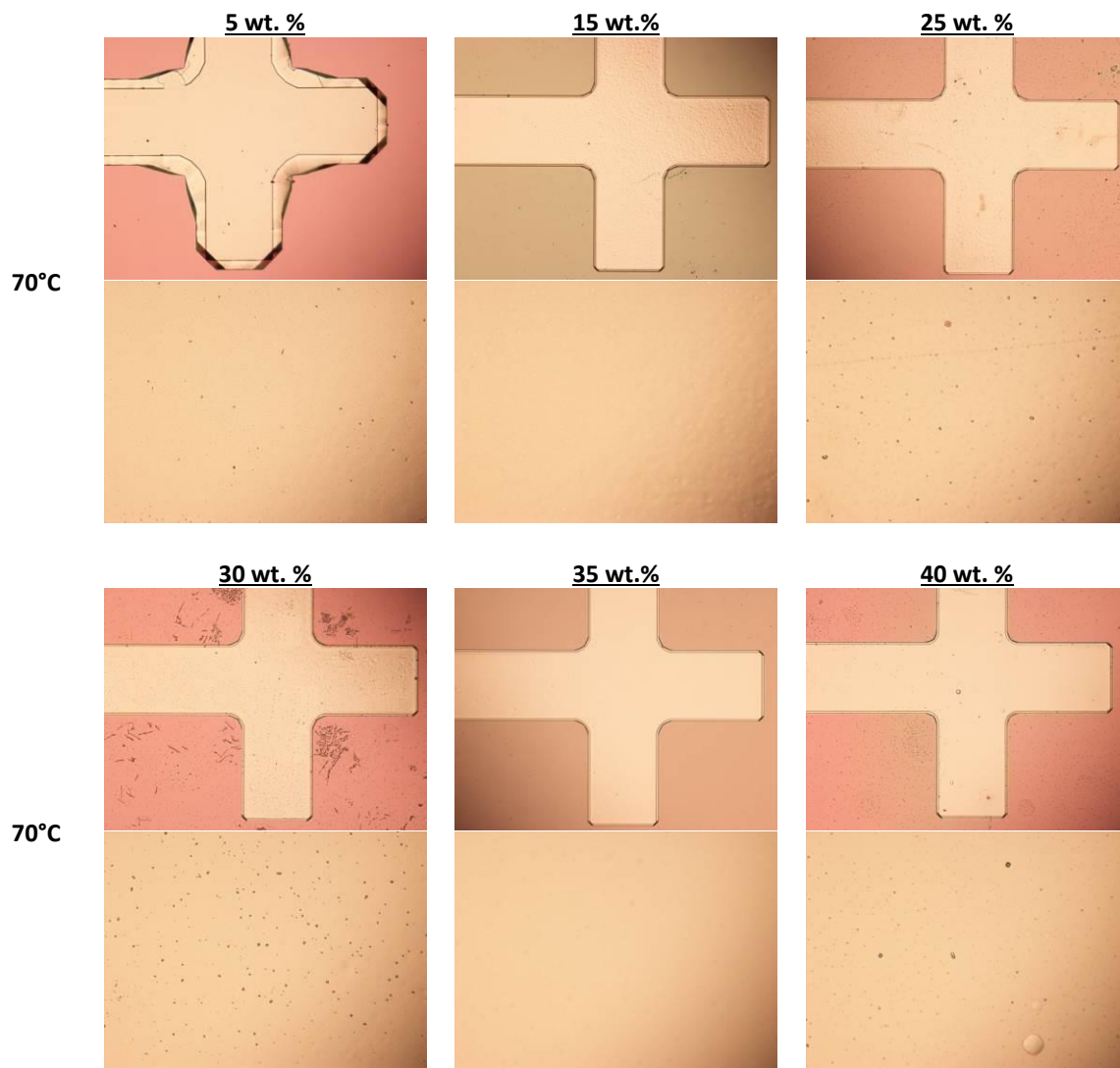
Tab. B. 20: Auflichtmikroskopaufnahmen der Ätzergebnisse einer TEAH-Lösung unterschiedlicher Konzentration bei 70°C



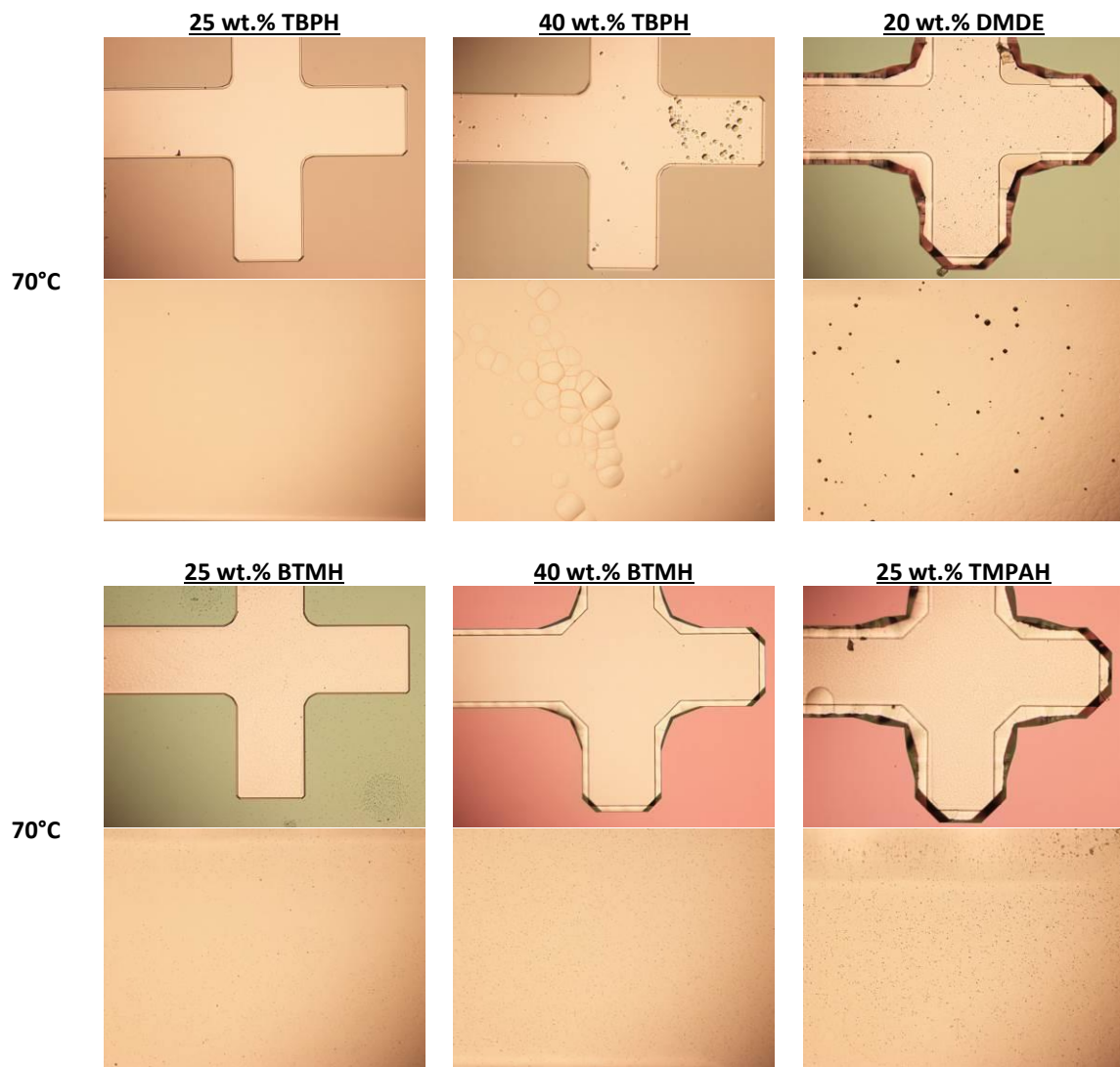
Tab. B. 21: Auflichtmikroskopaufnahmen der Ätzergebnisse einer TPAH-Lösung unterschiedlicher Konzentration bei 70°C



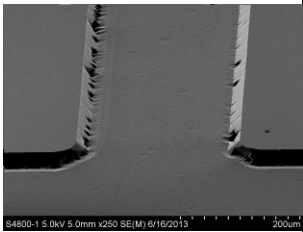
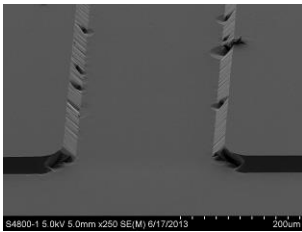
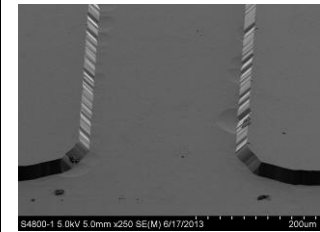
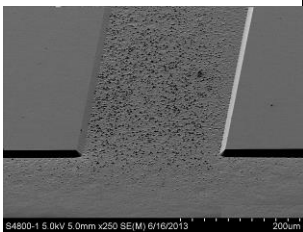
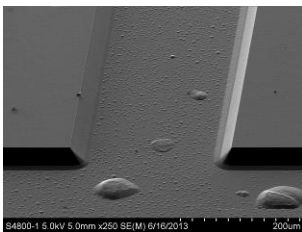
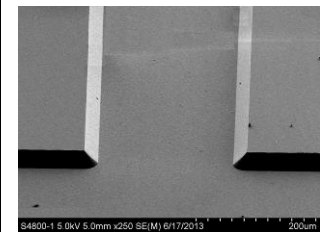
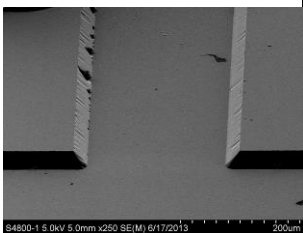
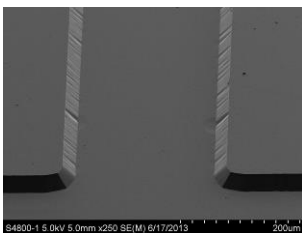
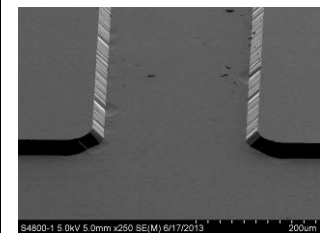
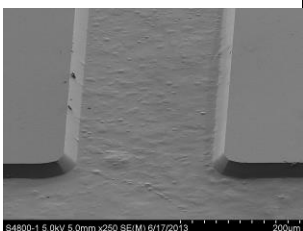
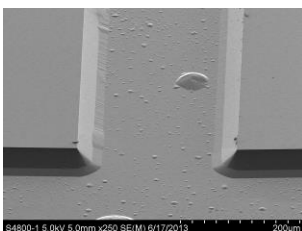
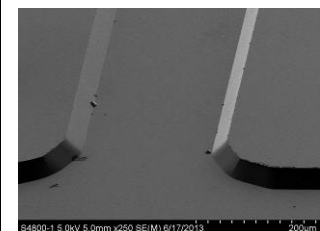
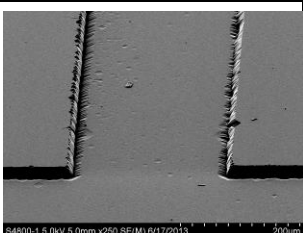
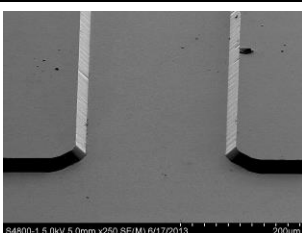
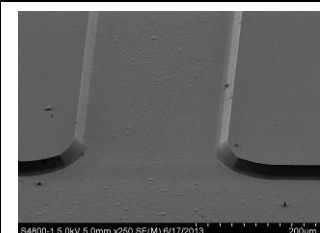
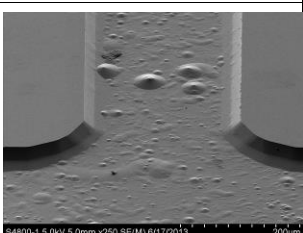
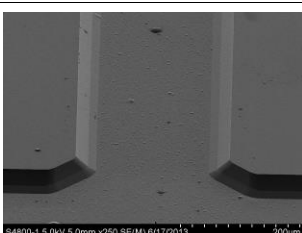
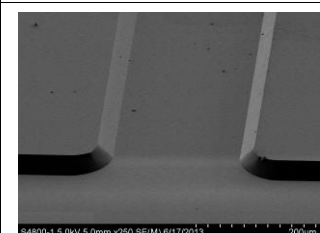
Tab. B. 22: Auflichtmikroskopaufnahmen der Ätzergebnisse einer TBAH-Lösung unterschiedlicher Konzentration bei 70°C



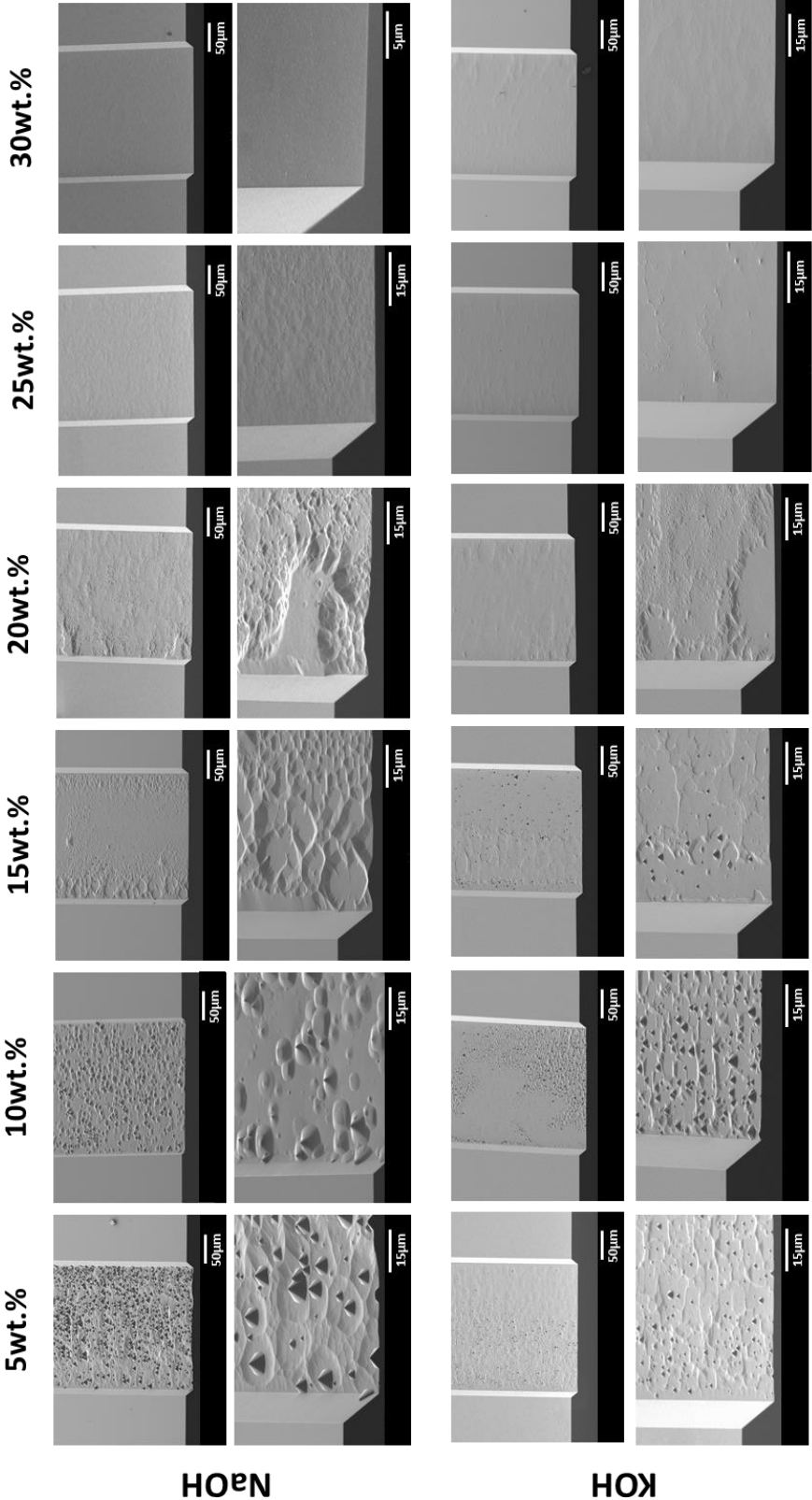
Tab. B. 23: Vergleich der Ätzergebnisse unterschiedlicher organischer Hydroxide unterschiedlicher Konzentration bei 70°C



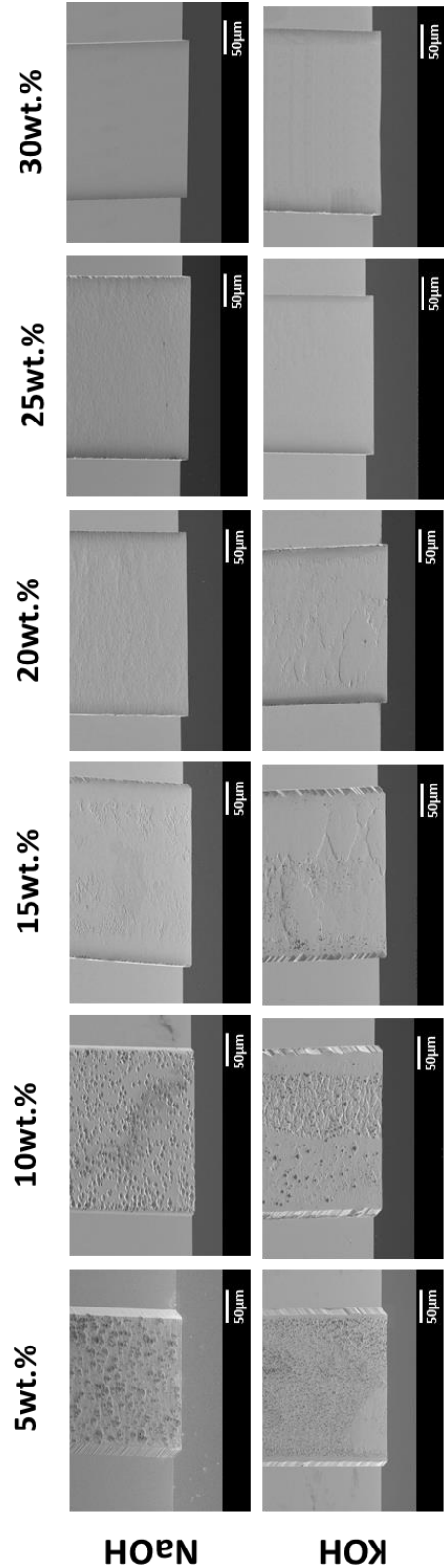
Tab. B. 24: Ätzergebnisse unter Ultraschallanregung für unterschiedliche TMAH-Konzentration bei unterschiedlichen Temperaturen mit einer konstanten Additivkonzentration von 0.1 vol.% (Tensid 3)

Temp.	US	TMAH Konzentration + 0.1 vol.% Tensid 3		
		15 wt.%	20 wt.%	25 wt.%
60°C	Ja			
	Nein			
70°C	Ja			
	Nein			
80°C	Ja			
	Nein			

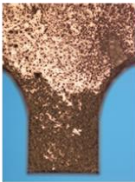
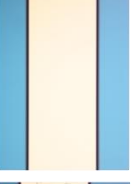
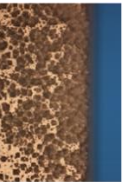
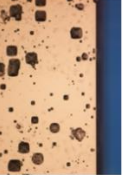
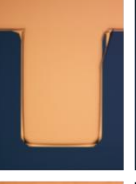
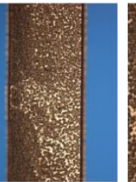
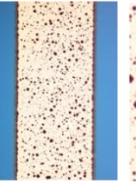
Tab. B. 25: {001}-Oberflächenmorphologie für unterschiedliche KOH- und NaOH-Konzentrationen auf Grundmaterial 0 bei konstanter Ätztemperatur von 70°C, 200U/min



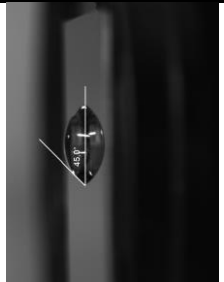
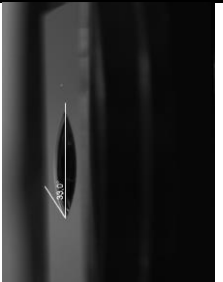
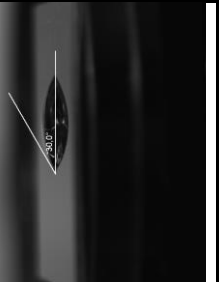
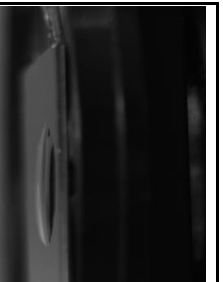
Tab. B. 26: {001}-Oberflächenmorphologie für unterschiedliche KOH- und NaOH-Konzentrationen auf Grundmaterial 1 bei konstanter Ätztemperatur von 70°C, 200U/min



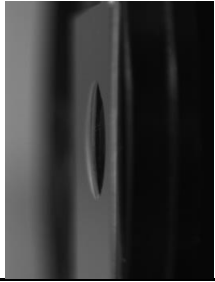
Tab. B. 27: Auflichtmikroskopaufnahmen der Ätzergebnisse einer CsOH-Lösung mit unterschiedlicher Konzentration bei 70°C auf unterschiedlichen Grundmaterialien

Konzentration		5 wt. %	15 wt. %	25 wt. %	30 wt. %	35 wt. %	40 wt. %	50 wt. %	Oberflächenspannung
Grundmaterial 0 (GM0)									64.7mN/m
Grundmaterial 1 (GM1)									83.5mN/m
Grundmaterial 2 (GM2)									80.6mN/m
Grundmaterial 3 (GM3)									74.9mN/m
Grundmaterial 4 (GM4)									74.6mN/m
Grundmaterial 5 (GM5)									68.0mN/m

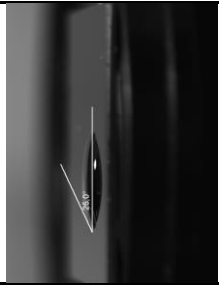
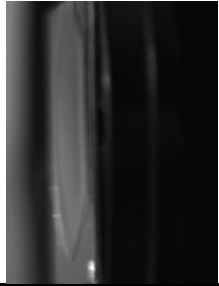
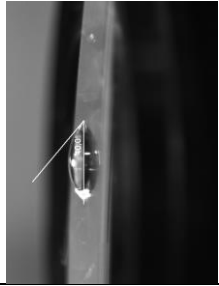
Tab. B. 28: Kontaktwinkelmessung (1/3) unterschiedlicher Lösungen auf (100)-Si

Lösung	Θ [°]	σ_{LG} [mN/m]	$\cos \Theta \cdot \sigma_{LG}$ [mN/m]	σ_{LS} [mN/m]	Bild
DI-H ₂ O	45.0	72.8	51.5	2078.5	
TMAH 25 wt. %	33.0	76.6	64.2	2065.8	
TEAH 40 wt. %	33.0	67.5	56.6	2073.4	
TPAH 40 wt. %	30.0	54.4	47.1	2082.9	
Lösung	Θ [°]	σ_{LG} [mN/m]	$\cos \Theta \cdot \sigma_{LG}$ [mN/m]	σ_{LS} [mN/m]	Bild
TBAH 40 wt. %	30.0	44.4	38.1	2091.9	
TBPH 40 wt. %	30.0	38.7	33.5	2096.5	
Choline 46 wt. %	20.0	78.3	73.6	2056.4	
BTMAH 40 wt. %	~0	61.5	61.5	2068.5	

Tab. B. 29: Kontaktwinkelmessung (2/3) unterschiedlicher Lösungen auf (100)-Si

Lösung	Θ [°]	σ_{LG} [mN/m]	$\cos \Theta \cdot \sigma_{LG}$ [mN/m]	σ_{LS} [mN/m]	Bild
TMPAH 25 wt. %	~0	66.7	66.7	2063.3	
DEDMAH 20 wt. %	~0	71.1	71.1	2058.9	
KOH 50 wt. %	26.0	>100	n.a.	n.a.	
KOH 25 wt. %	25.0	99.0	89.7	2040.3	
Lösung	Θ [°]	σ_{LG} [mN/m]	$\cos \Theta \cdot \sigma_{LG}$ [mN/m]	σ_{LS} [mN/m]	Bild
NaOH 50 wt. %	41.0	>100	-	-	
NaOH 25 wt. %	~0	99.3	99.3	2030.7	
RbOH 50 wt. %	29.0	89.4	78.2	2051.8	
CsOH 50 wt. %	27.0	87.1	77.6	2052.4	

Tab. B. 30: Kontaktwinkelmessung (3/3) unterschiedlicher Lösungen auf (100)-Si

	Θ [°]	σ_{LG} [mN/m]	$\cos \Theta \cdot \sigma_{LG}$ [mN/m]	σ_{LS} [mN/m]	Bild
Tensid 4	25.0	38.0	34.4	2095.6	
KI/l ₂	26.0	65.7	59.1	2070.9	
Tensid 2	23.0	34.3	31.5	2098.5	
Tensid 3	33.0	39.2	32.8	2097.2	
Lösung	Θ [°]	σ_{LG} [mN/m]	$\cos \Theta \cdot \sigma_{LG}$ [mN/m]	σ_{LS} [mN/m]	Bild
IPA	~0	23.8	23.8	2106.2	
Xylithol	36.0	79.6	64.4	2065.6	
DI-H2O auf Glas	40.0	72.8	n.a.	n.a.	

Anhang C: Chemie

C.1 Chemische Abkürzungen und Verbindungen

<i>Abkürzung</i>	<i>Bezeichnung</i>
B ₂ H ₆	Diboran
BCB	Benzocyclobuten
BuOH	Butanol
BTMAH	Benzyltrimethylammoniumhydroxid
CH ₃ COOH	Essigsäure
CO	Kohlenstoffmonoxid
CsOH	Caesiumhydroxid
DEDMAH	Diethyldimethylammoniumhydroxid
EDP	Ethylendiamin-(Brenzkatechin)-Pyrazin
EDW	Ethylendiamin-(Brenzkatechin)-Wasser
GaAs	Galliumarsenid
GaN	Galliumnitrid
KOH	Kaliumhydroxid
LiOH	Lithiumhydroxid
EKC	chemischer Polymerentferner
HCl	Salzsäure
HD-PE	High-Density Polyethylene
HF	Flusssäure
HMDS	Hexamethyldisilazan
HNO ₃	Salpetersäure
H ₃ PO ₄	Phosphorsäure
I ₂	Jod
IPA	Isopropanol (2-Propanol)
KI	Kaliumiodid
MonoEG	Monoethylenglykol
N ₂ O	Distickstoffmonoxid (Lachgas)
NaOH	Natriumhydroxid
NH ₄ OH	Ammoniumhydroxid
PEG	Polyethylenglykol
PH ₃	Phosphin
PMMA	Polymethylmethacrylat
PNB	Polynorbornen
RbOH	Rubidiumhydroxid
SiH ₄	Silan
SiHCl ₃	Trichlorsilan
Si ₃ N ₄	Siliziumnitrid
SiO	Siliziummonoxid
SiO ₂	Siliziumdioxid
SiC	Siliziumcarbid
TBAH	Tetrabutylammoniumhydroxid
TBPH	Tetrabutylphosphoniumhydroxid
TEAH	Tetraethylammoniumhydroxid
TEOS	Tetraethylorthosilikat
TMAH	Tetramethylammoniumhydroxid
TMAH	Tetramethylammoniumhydroxid
TMPAH	Trimethylphenylammoniumhydroxid
TPAH	Tetrapropylammoniumhydroxid

C.2 Chemikalien / Grundmaterial

Tab. C. 1: Lösungsspezifikation von TMAH 25 wt.% der Fa. JSR Micro N.V, Belgien

Merkmal	Zusatzinformation / chemische Formel	Nominal Wert	Obere Grenze	Einheit
Konzentration		25.0	25.3	wt.%
Wasseranteil		75.0	75.3	wt.%
Leitfähigkeit	@(23±0.5)°C	260	270	mS/cm
anionische Verunreinigungen:				
Carbonate	CO ₃ ²⁻		75	wt-ppm
Chloride	Cl ⁻		50	wt-ppb
kationische Verunreinigungen:				
Kalium, Natrium	K, Na		1	
Calcium	Ca		1.5	wt-ppb
Metalle	Al, Cd, Pb, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni, Ag, Zn		1	wt-ppb

Tab. C. 2: Lösungsspezifikation von KOH 50 wt.% (p.a. grade) der Fa. Donau Chemie AG

Merkmal	Zusatzinformation / chemische Formel	Nominal Wert	obere Grenze	Einheit
Konzentration		50.1	50.5	wt.%
Wasseranteil		49.9	50.5	wt.%
anionische Verunreinigungen:				
Carbonate	CO ₃ ²⁻	0.11	0.3	wt.%
Kaliumchlorid	KCl	0.0005	0.004	wt.%
Chloride	Cl ⁻	2.5	20	mg/kg
Sulfat	SO ₄ ²⁻		1	mg/kg
Silikat			25	wt.%
anionische Verunreinigungen				
Natrium	Na	0.28	0.5	wt.%
kationische Verunreinigungen:				
Eisen	Fe	0.33	7	mg/kg
Quecksilber	Hg	0.1	1	mg/kg

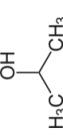
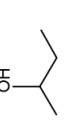
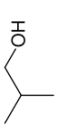
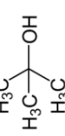
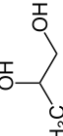
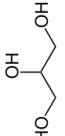
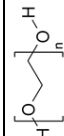
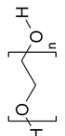
Tab. C. 3: Lösungsspezifikation von NaOH 50 wt.% (reinst.) der Fa. Carl Roth GmbH & Co. KG

Merkmal	Zusatzinformation / chemische Formel	Nominal Wert	untere Grenze	obere Grenze	Einheit
Konzentration		50	49	51	wt.%
Wasseranteil		50	51	49	wt.%
anionische Verunreinigungen:					
Carbonate	CO ₃ ²⁻	≤0.2			wt.%
Chloride	Cl ⁻	≤0.007			wt.%
kationische Verunreinigungen:					
Eisen	Fe	≤0.0005			wt.%

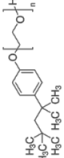
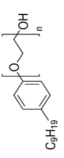
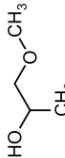
Tab. C. 4: Spezifikation der eingesetzten Grundmaterialien GM0 und GM1 (Nominalwerte)

		GM0	GM1	
Merkmal	Zusatzinformation / chemische Formel	obere Grenze	obere Grenze	Einheit
Material		FZ	FZ	
Epitaxie		nein	ja	
Dotierung	Phosphor (P)	ja	ja	
spez. elektr. Widerstand		120	120	Ohm cm
spez. elektr. Widerstand Grundsubstrat		120	30	Ohm cm
Oberflächenorientierung		100	100	
Orientierungsabweichung		1	1	Grad
Fehlorientierung		keine	keine	
Durchmesser		150	150	cm
Substratdicke		625	625	cm
Flatorientierung		110	010	
Flatfehlorientierung		keine	1	Grad
Randprofil		asym.	asym.	
Sauerstoffanteil		2	2	E16/cm ³
Carbonanteil		2	2	E16/cm ³
Krümmung (Warp)		50	50	µm
Globale Ebenheit Front (FPD)		2.5	2.5	µm
Globale Ebenheit Back (TTV)		6	6	µm
Lokale Ebenheit (15x15mm)		1	1	µm
Metall-Oberflächenkontamination	Al, Ca, Cr, Cu, Fe, Na, Ni, Zn	5	5	E10/cm ²

Tab. C. 5: Chemikalienübersicht (1/4)

Verbindung (Abk.) (Bestell-Nr.)	Summenformel	Molmasse [g/mol]	Dichte [g·cm ⁻³] @20°C	pH @20°C 100g/l	Sdpkt [°C]	Löslichkeit [g/l] in H ₂ O (20°C)	CMC	σ [mN/m] @ 22°C	Strukturformel	Typ	Hersteller
Isopropanol (IPA) (7910.1)	(CH ₃) ₂ CHOH	60.10	0.78	~7	82	vollständig	n.a.	20.4		nicht- ionisch	Carl Roth GmbH & Co. KG
1-Butanol (1-BuOH) (7171.1)	CH ₃ (CH ₂) ₃ OH	74.12	0.81	~7	116	77	n.a.	23.6		nicht- ionisch	Carl Roth GmbH & Co. KG
2-Butanol (2-BuOH) (KK02.2)	CH ₃ CH ₂ CH(OH)CH ₃	74.12	0.81	~7	99	125	n.a.	22.5		nicht- ionisch	Carl Roth GmbH & Co. KG
iso-Butanol (iso-BuOH) (CP09.1)	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ OH	74.12	0.80	~7	108	100	n.a.	22.0		nicht- ionisch	Carl Roth GmbH & Co. KG
tert-Butanol (tert-BuOH) (AE16.3)	(CH ₃) ₃ COH	74.12	0.77	~7	82	1000 vollständig	n.a.	20.0		nicht- ionisch	Carl Roth GmbH & Co. KG
1,2-Propandiol (0340.1)	CH ₃ CH(OH)CH ₂ OH	76.10	1.04	6-8	188	vollständig	n.a.	36.1		nicht- ionisch	Carl Roth GmbH & Co. KG
Glycerin (3783.2)	HOCH ₂ CH(OH)CH ₂ OH	92.09	1.26	6.5-8.5	290	1000 vollständig	n.a.	80.5		nicht- ionisch	Carl Roth GmbH & Co. KG
(Mono-)Ethylenglykol (MonoEG) (R 33068)	HOCH ₂ CH ₂ OH	62.07	1.11	6-7.5	197	1000 vollständig	n.a.	46.5		nicht- ionisch	Aug. Hedinger GmbH & Co. KG
Polyethylenglykol 600 (PEG600) (807486)	HO(C ₂ H ₄ O) _n H (n ≈ 600)	570 ~ 630	1.13	5-7	>200	löslich	n.a.	61.2 (10Vol.%)		nicht- ionisch	Merck KGaA
Polyethylenglykol 1500 (PEG1500) (807489)	HO(C ₂ H ₄ O) _n H (n ≈ 1500)	1305-1595	~1.20	4-7	268	650	n.a.	61.0 (10Vol.%)		nicht- ionisch	Merck KGaA

Tab. C. 6: Chemikalienübersicht (2/4)

Verbindung (Abk.) (Bestell-Nr.)	Summenformel	Molmasse [g/mol]	Dichte [g·cm ⁻³] @ 20°C	pH @ 20°C 100g/l	Sdpkt [°C]	Löslichkeit [g/l] in H ₂ O (20°C)	CMC	σ [mN/m] @ 25°C	Strukturformel	Typ	Hersteller
Tensid 1 Polyoxyethylenealkyl- ether; 30 wt.% wässrige Lösung	RO(CH ₂ CH ₂ O) _x (CH(CH ₃) CH ₂ O)(CH ₂ CH ₂ O) _z H; R=C ₁₂ H ₂₅ /C ₁₄ H ₂₉ (7/3), x+z=10, y=4.5	n.a.	1.02	3.7	n.a.	vollständig	0.01%	32.5	n.a.	nicht- ionisch	Wako Pure Chemical Industries Ltd.
Tensid 2 Polyoxyethylenealkyl- ether; 10 wt.% wässrige Lösung	RO(CH ₂ CH ₂ O) _x (CH(CH ₃) CH ₂ O)(CH ₂ CH ₂ O) _z H; R=C ₁₂ H ₂₅ /C ₁₄ H ₂₉ (7/3), x+z=14, y=1.5	n.a.	1.01	6 (50g/l)	n.a.	vollständig	0.05%	34.2	n.a.	nicht- ionisch	Wako Pure Chemical Industries Ltd.
Tensid 3 Polyethylen glycol- mono-[p-(1,1,3,3- tetramethylbutyl)- phenyl]ether; 5 vol. % in wässriger Lösung	C ₁₄ H ₂₂ O(C ₂ H ₄ O) _n für n = 10	646.85 für n = 10	1.07	6-8 (10g/l)	>200	löslich	0.02%	39.2		nicht- ionisch	AppliChem GmbH
Tensid 4 Polyoxyethylene nonylphenylether; 5 vol. % in wässriger Lösung	C ₁₅ H ₂₄ O(C ₂ H ₄ O) _n für n = 5	440.61	1.04	5-7 (5%)	>200	löslich	n.a.	36.6		nicht- ionisch	Rhodia Geronzio S.p.A.
Hogomax 1-Methoxy-2-propanol; (19wt.% in wässriger Lösung)	CH ₃ CH(OH)CH ₂ OCH ₃	90.12	0.92	4-7 (200g/l)	119	löslich	n.a.	51.8		nicht- ionisch	Alinc Taiwan Co., Ltd.
Pyrazin (A13982)	C ₄ H ₄ N ₂	80.09	1.03	n.a.	113	löslich	n.a.	70.1 (10vol.%)		nicht- ionisch	Alfa Aesar GmbH & Co. KG
Kaliumiodid-Jod (2 wt.% I ₂ in Wasser) (6750/X864)	KI/I ₂ (2:1)	419.8	1.12	4-4.5	100	löslich	n.a.	65.7	n.a.	ionisch	Carl Roth GmbH & Co. KG
Wasserstoffperoxid (35wt.% in Wasser) (9683)	H ₂ O ₂	34.01	1.13	3	108	vollständig	n.a.	73.5		ionisch	Carl Roth GmbH & Co. KG

Tab. C. 7: Chemikalienübersicht (3/4)

Hydroxid (Abk.) (Bestell-Nr.)	Summenformel	Molmasse [g/mol]	Dichte [g·cm ⁻³] @20°C	pH @25°C	Sdpkt [°C]	Löslichkeit [g/l] in H ₂ O	CMC	σ [mN/m] @ 25°C	Strukturformel	Typ	Hersteller
Tetramethylammonium-Hydroxid (TMAH) (25wt.% in Wasser)	(CH ₃) ₄ N(OH)	91.15	1.02	>13	~102	löslich	n.a.	78.9		ionisch	JSR Micro N.V., Belgien
Tetraethylammonium-Hydroxid (TEAH) (40wt.% in Wasser) (86633)	(C ₂ H ₅) ₄ N(OH)	147.26	1.03	>13	~102	löslich	n.a.	66.4		ionisch	Aldrich Chemicals
Tetrapropylammonium-Hydroxid (TPAH) (ca. 40wt.% in Wasser) (127131.1210)	(C ₃ H ₇) ₄ N(OH)	203.36	1.00	>13	~102	löslich	n.a.	54		ionisch	AppliChem GmbH
Tetrabutylammonium-Hydroxid (TBAH) (40wt.% in Wasser) (157066.1210)	(C ₄ H ₉) ₄ N(OH)	259.48	0.99	14	~100	vollständig	n.a.	45.3		ionisch	AppliChem GmbH
Choline Hydroxid (46wt.% in Wasser) (824443)	HOCH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₃ OH	121.18	1.073	>13	>100	löslich	n.a.	78		ionisch	Alfa Aesar GmbH & Co. KG
Benzyltrimethylammonium-Hydroxid (BTMAH) (40wt.% in Wasser) (246034)	C ₆ H ₅ CH ₂ N(OH)(CH ₃) ₃	167.25	1.06	>12	n.a.	löslich	n.a.	61.5		ionisch	Aldrich Chemicals
Trimethylphenylammonium-Hydroxid (TMPAH) (25wt.% in Wasser) (79267)	(CH ₃) ₃ N(OH)C ₆ H ₅	153.22	1.04	>12	n.a.	löslich	n.a.	67		ionisch	Aldrich Chemicals
Diethylidimethylammonium-Hydroxid (DEDMAH) (20wt.% in Wasser) (36813)	(CH ₃ CH ₂) ₂ N(CH ₃) ₂ (OH)	119.21	1.01	>12	n.a.	löslich	n.a.	71.6		ionisch	Aldrich Chemicals
Tetrabutylphosphonium-Hydroxid (TBPH) (40wt.% in Wasser) (438294)	(CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂) ₄ P(OH)	276.44	0.99	>12	n.a.	löslich	n.a.	38.8		ionisch	Aldrich Chemicals

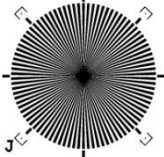
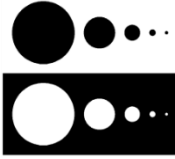
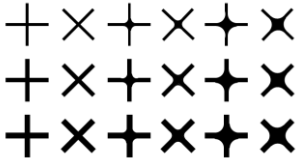
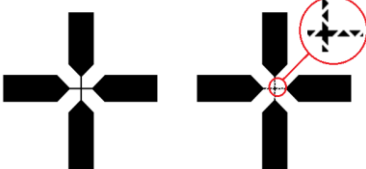
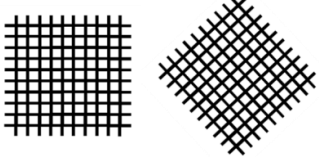
Tab. C. 8: Chemikalienübersicht (4/4)

Hydroxid (Abk.) (Bestell-Nr.)	Summenformel	Molmasse [g/mol]	Dichte [g·cm ⁻³] @20°C	pH @25°C	Sdpkt [°C]	Löslichkeit [g/l] in H ₂ O	CMC	σ [mN/m] @ 25°C	Strukturformel	Typ	Hersteller
Natriumhydroxid (NaOH) (50wt.% in Wasser) (8655.2)	NaOH·H ₂ O	40.01	1.52	14	142	vollständig	n.a.	>100	n.a.	ionisch	Carl Roth GmbH & Co. KG
Kaliumhydroxid (KOH) (50wt.% in Wasser)	KOH·H ₂ O	56.11	1.51	>14	146	vollständig	n.a.	>100	n.a.	ionisch	DonauChem GmbH
Rubidiumhydroxid (RbOH) (50wt.% in Wasser) (10565)	RbOH·H ₂ O	102.48	1.74	>13	n.a.	löslich	n.a.	86.4	n.a.	ionisch	Alfa Aesar GmbH & Co. KG
Cesiumhydroxid (CsOH) (50wt.% in Wasser) (16505)	CsOH·H ₂ O	149.91	1.72	>13	n.a.	löslich	n.a.	87.5	n.a.	ionisch	Alfa Aesar GmbH & Co. KG

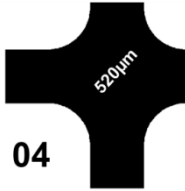
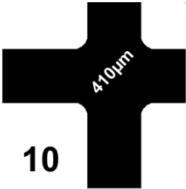
Anhang D: Design und Konzepte

D.1 Design

Tab. D. 1: Geometriedaten multipler Maskenstrukturen (Multimaske)
(weiss = Hartmaske / schwarz = lackfreie Bereiche)

	Wagenradstruktur 90 Strahlen (2°-Teilung), Durchmesser 2cm
	Kreisstrukturen (positiv/negativ) Durchmesser 50, 100, 200, 500, 1000µm
	Streifenstrukturen Breite 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 500µm
	Winkeljustagestrukturen Streifenbreite 200µm, Länge 2mm Länge, Rotationswinkel 2° (beginnend 0° bzw. 45°)
 etc. etc. etc.	Ecken mit/ohne Abrundungen, Wannenbreite 200, 300, 400µm, Länge 3mm, Radien 50, 100, 200, 500, 1000µm Orientierung zum Flat mit 0°/45°
 etc. etc. etc.	Polygon-Ecken (1-fach) Abschrägung der Ecken mit 45°
 etc. etc. etc.	Polygon-Ecken (3-fach) Abschrägung der Ecken mit 26.6° / 45° / 26.6°
	Kompensationsstrukturen Wannenbreite 300; Länge 3mm; kreuzförmige Lackstege: Breite 50, 100, 200, 400µm, unterbrochen von 10µm Streifen (lackfrei); alternativ 45° orientierte Stege zwischen den Strukturen zur mechanischen Stabilisierung; Orientierung zum Flat mit 0°/45°;
	Netzstrukturen 10 Gräben; Grabenbreite 200, 300, 400µm; Grabenabstand (Mitte-Mitte) 500µm; Orientierung zum Flat mit 0°/45°

Tab. D. 2: Geometriedaten multipler Eckstrukturen (Grabenmaske)
 (weiss = Hartmaske / schwarz = lackfreie Bereiche)

 01 Eckig	 02 Rund 50µm	 03 Rund 100µm	 04 Rund 200µm
 05 Polygon1 100µm + FP	 06 Polygon1 50µm	 07 Polygon1 100µm	 08 Polygon1 200µm
 09 Polygon3 100µm + FP	 10 Polygon3 50µm	 11 Polygon3 100µm	 12 Polygon3 200µm

D.2 Konzepte

D.2.1 Detaillierte Prozessfolge des Mesa-Randkonzepts

Die in [Abb. D. 1](#) gezeigte Prozessfolge (nach [231]) wurde insbesondere für Leistungsdioden optimiert, kann jedoch auch für die Erzeugung weiterer hochsperrender vertikaler Leistungshalbleiterbauelemente wie IGBTs, Thyristoren (GTOs) und MOS-Transistoren äquivalent genutzt werden. Bei SiC oder Hetero-Halbleiterstrukturen muss für die Grabenätzung ein entsprechend angepasstes Verfahren eingesetzt werden (z.B. fotoelektrochemisches Ätzen). Die beispielhaften schematischen Zeichnungen dienen zur Veranschaulichung der grundsätzlichen Prozessführung und zeigen lediglich die zum Verständnis des Aufbaus notwendigen Bauelementstrukturen bzw. Verfahrensschritte. Die in den Grafiken dargestellten Strukturen sind nicht notwendigerweise maßstabsgerecht. Der mesaförmige Randabschluss wird dabei auf sehr vereinfachte Art und Weise erzeugt.

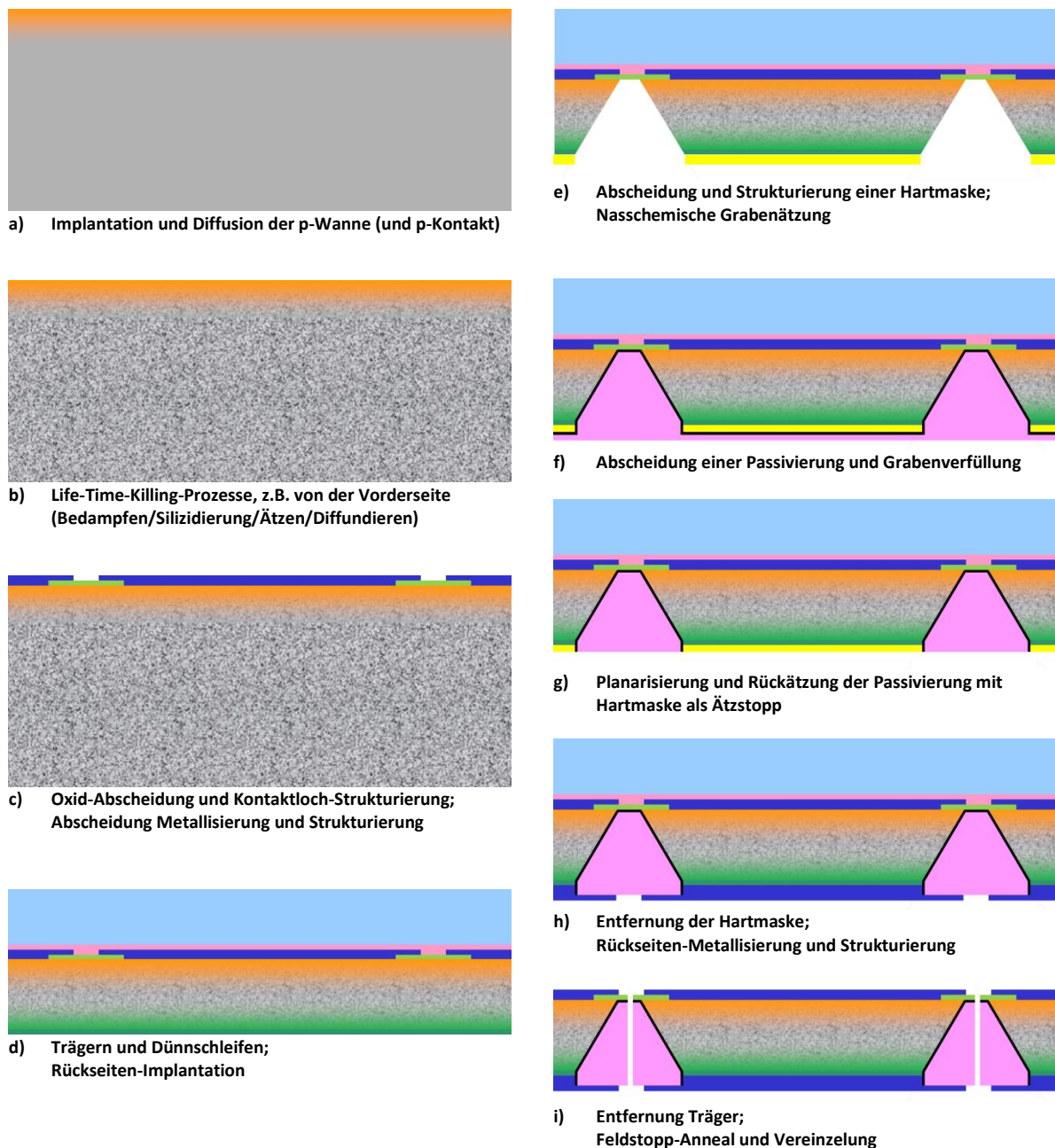


Abb. D. 1: Prozessfolge des Mesa-Randkonzepts am Beispiel einer Diode

Die Prozessführung beginnt mit einem n-leitenden Si-Substrat, in das später eine p-leitende Wanne eingebracht wird. Alternativ kann auch ein p-leitendes Grundsubstrat genutzt werden, wobei dann die zu erzeugende Wanne n-leitend sein muss. Es sei darauf hingewiesen, dass das Halbleitermaterial nicht auf Silizium beschränkt sein muss. Alternativ kann SiC oder ein $A_{III}B_V$ -Halbleitersubstrat eingesetzt werden.

Für die Realisierung der aktiven Zone erfolgt eine p-Dotierung mit Hilfe einer Ionenimplantation. In Abhängigkeit von der Eindringtiefe während der thermischen Diffusion, liegen typischen Dotierstoffkonzentrationen zwischen $1e+12$ Dotierstoff-Atomen/ cm^3 und $5e+13$ Dotierstoffatomen/ cm^3 (Abb. D. 1a). Optional kann nun eine Silizidierung (Life-Time-Killing-Prozess) mit einer geeigneten Metallisierung wie Pt oder Au, von der Vorder- oder Rückseite erfolgen (Abb. D. 1b). [231] Dieser beinhaltet die Metall-Deposition, eine Silizidierung über einen Temperaturschritt, eine Ätzung sowie eine Diffusion in die Tiefe.

Anschließend erfolgt die Abscheidung eines Oxids. Die Strukturierung des Kontaktloches erfolgt mit Hilfe einer Lithographie. Hierzu wird Fotolack aufgetragen, belichtet und entwickelt. Das Siliziumoxid wird anschließend in den von Fotolack befreiten Bereichen mit Hilfe von nasschemischen und/oder Plasma-Ätzverfahren entfernt. Die Deposition und Strukturierung der Vorderseitenmetallisierung erfolgt analog mit Hilfe eines standardisierten PVD-Verfahrens und einem Lithographie- und Ätzschritt (Abb. D. 1c). Anschließend kann über eine ganzflächige Deposition eine Passivierung der Strukturen erfolgen (nicht dargestellt).

Nach Fertigstellung der Vorderseite wird das Substrat reversibel an einen Träger gebondet, so dass eine Dünnung des Substrats von der Rückseite erfolgen kann (Abb. D. 1d). Der Träger schützt die Vorderseite und gewährleistet gleichzeitig die notwendige mechanische Stabilität des Systems während der Prozessierung. Der Dünnungsprozess beinhaltet sowohl Schleif-, Ätz-, und Polierprozesse (trocken, CMP).

Die Einbringung der Rückseitenimplantation erfolgt über eine n-leitende Dotierung (z.B. Phosphor) mit Hilfe einer Ionenimplantation und/oder Diffusion. Nach der Deposition und Strukturierung einer Hartmaske beginnt die eigentliche Tiefenstrukturierung des Substrats (Abb. D. 1e) zur Generierung eines mesaförmigen Randabschlusses.

Die Realisierung der gezeigten Strukturgeometrie ist nur mit Hilfe von alkalischen Lösungen möglich, da nur diese die erforderliche Abhängigkeit von der Kristallorientierung zeigen. Somit kommen als Hartmaske vor allem dielektrische Materialien zur Anwendung, z.B. Oxide, Nitride oder Oxidnitride, da diese i.d.R. eine ausreichend hohe Selektivität gegenüber den herkömmlichen Hydroxiden aufweisen. Während die thermische Oxidation der Oberfläche ein sehr stabiles Oxid liefert, werden Nitride und Oxinitride in der Regel mit Hilfe von LPCVD-Prozessen abgeschieden. PECVD-Schichten weisen gewöhnlich nur eine limitierte Resistenz gegenüber den standardisierten Ätzlösungen auf. Daneben sind carbonhaltige Schichtmaterialien, z.B. a-C:H, ebenfalls als Hartmaske denkbar. Die Strukturierung der Hartmaske erfolgt mit Hilfe der Lithographie und einem Ätzprozess (Plasma/Nasschemie). Die Grabenstruktur wird vorzugsweise mit Hilfe von additiv-modifizierten TMAH-Lösungen nasschemisch realisiert. Aber auch die Anwendung anderer Hydroxide (z.B. KOH, NaOH, etc.) ist durchaus denkbar. Die Ätztiefe hängt von der Spannungsklasse und der Grunddotierung ab. Typische Werte für 1200V liegen im Bereich 100µm bis 150µm.

Um den Randbereich des Chips ausreichend vor Ladungen und Feuchte (s. Abschnitt 6.1) zu schützen, wird dieser i.d.R. zusätzlich passiviert (Abb. D. 1f). Gleichzeitig kann die Passivierung als eine Art Haftungsinterface und Kontaminationsbarriere für das Randdielektrikum dienen. Falls erforderlich sollte vorher eine nasschemische selektive Entfernung des bei der Ätzung generierten Maskenüberstands erfolgen, der aufgrund der prozessbedingten Unterätzung entsteht. Als Passivierung sind besonders amorphe oder polykristalline (a-Si) und auch carbonhaltige Materialien (z.B. a-C:H) geeignet. Aber auch andere Dielektrika wie Nitrid oder ein CVD-Oxid sind denkbar. Es kann aber auch ein Stapel aus mehreren verschiedenen Schichten aufgebracht werden, wobei jede Schicht eine eigene Aufgabe im Verbund erfüllt. Aufgrund der Inkompatibilität zu konventionellen Trägerkonzepten kann die Schichtdeposition nur mit Hilfe von Niedertemperaturverfahren (z.B. PECVD) erfolgen.

Für die vollständige Verfüllung des Grabenbereiches ist ein geeignetes Dielektrikum mit hoher elektrischer Durchbruchfestigkeit zu wählen. Aufgrund der relativ großen Dimensionen des Grabenbereiches und des damit verbundenen großen Volumens, sind Verfahren wie die Auroxidation bzw. die Chemische-Gasphasen-Deposition dielektrischer Materialien für die vollständige Verfüllung des Grabenbereiches ungeeignet.

Das hier vorliegende Konzept sieht eine Verfüllung auf Polymerbasis vor. Die hierfür geeigneten Materialien sollten nicht nur die elektrischen Isolationsanforderungen erfüllen, sondern besonders in Hinblick auf ihre Langzeitstabilität und für die in der weiteren Prozessfolge notwendigen Hochtemperaturprozesse geeignet sein. Eine ausführliche Diskussion erfolgt in [Abschnitt 6.2](#). Aufgrund des relativ großen Verfüllvolumens sind die für die Aufbringung des Verfüllmaterials verfügbaren Verfahren limitiert. Denkbare Prozesse sind das Aufschleudern (Spin-On) oder das Drucken (Stencil-Print, Inkjet-Print).

Anschließend erfolgt die Planarisierung des Materialüberstands sowie die selektive Entfernung der Passivierung von der Substratoberfläche ([Abb. D. 1g](#)). Hierfür sind sowohl trockenchemische Plasmaätzverfahren als auch chemisch-mechanische Polierverfahren denkbar.

Während für Entfernung des polymerartigen Verfüllmaterials die Hartmaske als Ätzstopp dient, kann diese ebenfalls als Stoppschicht für die selektive Entfernung der Passivierung dienen. Eine insitu-Entfernung beider Schichten ist ebenfalls denkbar.

Nach der Entfernung der Hartmaske mit Hilfe eines nasschemischen und/oder Trockenätzverfahrens erfolgt die ganzflächige Deposition der Rückseitenmetallisierung mit gut etablierten PVD-Verfahren (Aufdampfen, Sputtern). Die Strukturierung der Metallisierung wird mit Hilfe einer Lithographie sowie eines Plasma- und/oder nasschemischen Ätzprozesses realisiert. Dabei ist die gleichzeitige Erzeugung einer Feldplatte über dem Grabenbereich denkbar ([Abb. D. 1h](#)).

Nach der Entfernung des Trägers bilden ein Ausheil-Prozess und die Vereinzelung des Wafers mit Hilfe von Säge- oder Laserverfahren den Abschluss der Prozessierung ([Abb. D. 1i](#)). Da die Vereinzelung durch das Verfüllmaterial erfolgt, kann eine Beschädigung des Chiprandbereiches (sog. Chipping) ausgeschlossen werden.

D.2.2 Detaillierte Prozessfolge des Vertikal-Randkonzepts

Die in [Abb. D. 2](#) gezeigte Prozessfolge (nach [231]) wurde insbesondere für Leistungsdioden optimiert. Sie kann jedoch auch für die Erzeugung weiterer hochsperrender vertikaler Leistungshalbleiterbauelemente wie IBGTs, Thyristoren (GTOs) und MOS-Transistoren äquivalent genutzt werden. Bei SiC oder Hetero-Halbleiterstrukturen muss für die Grabenätzung ein entsprechend angepasstes Verfahren eingesetzt werden (z.B. fotoelektrochemisches Ätzen).

Die beispielhaften schematischen Zeichnungen dienen zur Veranschaulichung der grundsätzlichen Prozessführung und zeigen lediglich die zum Verständnis des Aufbaus notwendigen Bauelementstrukturen bzw. Verfahrensschritte. Die in den Grafiken dargestellten Strukturen sind nicht notwendigerweise maßstabsgerecht. Der vertikale Randabschluss wird dabei auf sehr vereinfachte Art und Weise mit nur einer einzigen Fotoebene erzeugt. Nachteile wie ein hoher Platzbedarf für den Randabschluss und eine hohe Prozesskomplexität für deren Realisierung werden dabei auf ein Minimum reduziert. Durch die vollständige Verfüllung des Grabens mit einem geeigneten Dielektrikum kann selbst bei Extrembedingungen sichergestellt werden, dass auch im Randbereich des Bauelementes die geforderte Sperrfestigkeit erreicht wird.

Die Prozessführung beginnt mit einem n-leitenden Si-Substrat, in das später eine p-leitenden Wanne eingebracht wird. Alternativ kann auch ein p-leitendes Grundsubstrat genutzt werden, wobei dann die zu erzeugenden Wanne n-leitend sein muss. Es sei darauf hingewiesen, dass das Halbleitermaterial nicht auf Silizium beschränkt sein muss. Alternativ kann SiC oder ein $A_{III}B_V$ -Halbleitersubstrat eingesetzt werden.

Auf das Siliziumsubstrat wird z.B. mit Hilfe einer thermischen Oxidation auf der Vorderseite eine Siliziumdioxidschicht erzeugt. Anschließend erfolgt die Deposition einer Siliziumnitridschicht aus der Gasphase mit Hilfe eines CVD-Verfahrens. Diese Schichten dienen im Nachfolgenden als eine Art Hartmaske für die Generierung des vertikalen Randabschlusses.

Für die Realisierung der aktiven Zone erfolgt anschließend eine p-Dotierung mit Hilfe einer Ionenimplantation. In Abhängigkeit von der Eindringtiefe während der thermischen Diffusion liegen typischen Dotierstoffkonzentrationen zwischen $1e+12$ Dotierstoff-Atomen/cm³ und $5e+13$ Dotierstoffatomen/cm³.

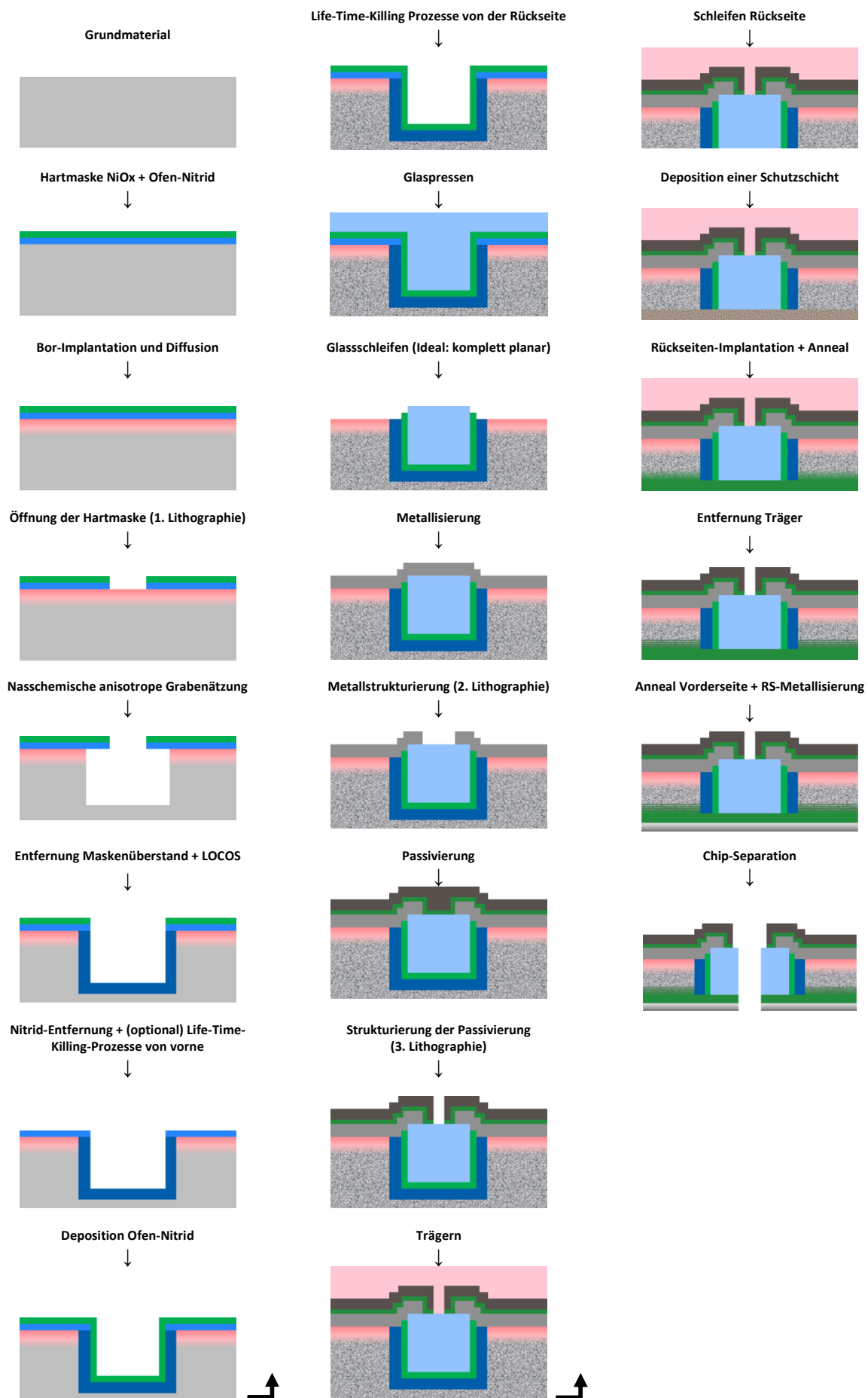


Abb. D. 2: Prozessfolge des Vertikalrandkonzepts am Beispiel einer Diode

Die Erzeugung des Randbereiches erfolgt vorzugsweise im Ritzrahmen der aktiven Strukturen. Hierzu müssen die dielektrischen Schichten mit Hilfe einer Lithographie geöffnet werden. Hierzu wird Fotolack aufgetragen, belichtet und entwickelt. Das Siliziumnitrid und -oxid wird anschließend in den von Fotolack befreiten Bereichen mit Hilfe von nasschemischen und/oder Plasma-Ätzverfahren entfernt.

Der vertikalen Gräben werden nun über die als Hartmaske dienenden dielektrischen Schichten mit Hilfe eines anisotropen Ätzprozesses generiert. Hierfür sind sowohl trockenchemische Plasmaverfahren (DRIE) als auch nasschemischen Ätzprozesses (z.B. mit alkalischen Lösungen wie KOH oder TMAH) geeignet. Für den Fall der trockenen Strukturierung sind Maßnahmen zu ergreifen, um eine unbeschädigte Seitenfläche der Gräben zu gewährleisten.

Die Ätztiefe hängt von der Spannungsklasse und der Grunddotierung des Bauelements ab. Typische Werte für 1200V liegen im Bereich 100µm bis 150µm. Es folgt – falls erforderlich – die nasschemische selektive Entfernung des bei der Ätzung generierten Maskenüberstands, der in Abhängigkeit des gewählten Ätzverfahrens aufgrund der Unterätzung entsteht.

Für den Fall einer Dünnwaferprozessierung ist vor der Grabenätzung das Bonden auf einen Träger erforderlich, der das gesamte System mechanisch stabilisiert. Wird der Graben mit Hilfe einer Trockenätzung generiert kann optional nach der Ätzung ein zusätzlicher Oxidationsschritt (Opferoxid) durchgeführt werden, um den bei der Ätzung erzeugten Kristalldamage (z.B. Hillocks) zu eliminieren. Die Opferoxidschicht kann gleichzeitig als Streuoxid für eine (optionale) Seitenwand-Implantation dienen und würde anschließend wieder entfernt. Eine zusätzliche seitliche Implantation ist i.d.R. nur für einen Grabenwinkel deutlich kleiner 90° erforderlich.

Anschließend erfolgt eine lokale Oxidation (LOCOS) der freiliegenden Siliziumbereiche im Grabenbereich. Diese kann z.B. ein thermisches Oxid sein, welches ggf. in Kombination mit dem Ofenprozess zur Boraktivierung gewachsen wird. Es dient im Nachfolgenden als eine Art Haftungsinterface für weitere Schichten sowie als eine Art Kontaminationsbarriere für das Randdielektrikum (hier: Glas). Aber auch andere Dielektrika wie Nitrid oder ein CVD-Oxid sind als Randpassivierung denkbar. Auch semiisolierende Schichten aus amorphen oder polykristallinen Materialien (a-Si, a-C:H, DLC) könnten geeignet sein. Es kann aber auch ein Stapel aus mehreren verschiedenen Schichten aufgebracht werden, wobei jede Schicht eine eigene Aufgabe im Verbund erfüllen kann.

Anschließend wird selektiv das Nitrid von der Oberfläche entfernt. Optional können nun sog. Life-Time-Killing-Prozesse (z.B. die Silizidierung mit Pt) von der Vorderseite erfolgen. Die ganzflächige Deposition von Siliziumnitrid (inkl. im Graben) bildet den Abschluss der Grabenpräparation vor dessen Verfüllung. Während die Realisierung eines Grabenoxids vorzugsweise mit thermischen Verfahren erfolgt, wird ein Nitrid typischerweise mit Hilfe von CVD-Verfahren abgeschieden.

Falls nicht bereits eine Silizidierung (Life-Time-Killing) von der Vorderseite erfolgt ist, kann diese jetzt von der Rückseite gefahren werden.

Die Verfüllung des Grabenbereiches wird mit einem geeigneten Dielektrikum mit hoher elektrischer Durchbruchfestigkeit realisiert. Aufgrund der relativ großen Dimensionen des Grabenbereiches und des damit verbundenen großen Volumens, sind Verfahren wie die Aufoxidation bzw. die Chemische-Gasphasen-Deposition dielektrischer Materialien ungeeignet für die vollständige Verfüllung der Gräben. Auch Verfüllungen auf Polymerbasis (BCB, Silikon, Imid,...), die die elektrischen Isolationsanforderungen teilweise oder vollständig erfüllen, sind besonders in Hinblick auf ihre Langzeitstabilität und die in der weiteren Prozessfolge notwendigen Hochtemperaturprozesse als Verfüllmaterial ungeeignet. Auch die zur Aufbringung des Verfüllmaterials notwendigen Verfahren, wie z.B. das Aufschleudern (Spin-On) oder das Drucken (Stencil-Print, Inkjet-Print), sind für die Verfüllung großen Volumen in ihrer Güte eingeschränkt.

Das hier vorliegende Konzept sieht deshalb eine Verfüllung des Grabenbereiches mit Glas vor. Ein hierfür geeignetes Verfahren ist das sog. Glaspressen (Glass Molding, Hot-Embossing), das heutzutage vor allem für die Herstellung hochpräziser optischer Linsen zum Einsatz kommt. Unter Temperatur und Vakuum wird das Glas an seinen Erweichungspunkt (T_g) (zähflüssige Glasphase) gebracht und unter Druck in den Graben gepresst (s. [Abschnitt 6.3.2](#)).

Das Glas geht mit dem Silizium bzw. mit den dielektrischen Schichten eine insitu-Verbindung ein. Hierdurch ist eine vollständige Verfüllung des Grabenbereiches ohne lokale Einschlüsse (z.B. Luft) möglich. Das zur Anwendung kommende Glasmaterial (z.B. Borofloat 33) sollte dabei optimal an den Ausdehnungskoeffizienten des Siliziums angepasst sein, um mechanischen Spannungen und Stress zu vermeiden.

Alternativ zu dem Prozess des Glaspressens kann auch ein bereits strukturiertes Glas, welches zusätzlich fotostrukturierbar sein kann, mit der Grabenstruktur nach [Abschnitt 6.3.5](#) verklebt werden. Hierfür geeignete Kleber können Glaslote, keramische Kleber, BPSG-Schichten und auch Epoxidharze sein.

Anschließend erfolgt die Entfernung des Glasüberstands bis zum Siliziumnitrid. Hierfür kommen standardisierte Dünnungsverfahren wie das Schleifen und das Ätzen (Spin-Etch) zum Einsatz. Dann werden die Siliziumnitrid- und Siliziumoxidschicht selektiv nasschemisch entfernt. Es folgt die Vorderseitenmetallisierung mit gleichzeitiger Realisierung der Feldplatte über dem Grabenbereich. Die Vorderseitenmetallisierung kann mit Hilfe galvanischer Prozesse unter Zuhilfenahme einer Fototechnik (Plating) oder mit Hilfe von PVD-Verfahren (z.B. Bedampfen oder Sputtern) ganzflächig abgeschieden werden.

Im letzten Fall ist eine Strukturierung der Metallisierung mit Hilfe einer Lithographie sowie eines Plasma- und/oder nasschemischen Ätzprozesses notwendig. Anschließend erfolgt die ganzflächige Deposition einer geeigneten Metall-Passivierung. Die Strukturierung der Kontaktbereiche erfordert erneut eine Lithographie sowie einen Plasma- und/oder nasschemischen Ätzschritt. Zur Justierung können hier die Trenchkanten oder eigens dafür mitgeätzte Hilfsstrukturen für die Justage herangezogen werden.

Das Dünnschleifen und -ätzen der Rückseite kann nun mit Hilfe eines Trägers erfolgen, der die Vorderseite während dieser Prozessierung schützt und gleichzeitig mechanische Stabilität gewährleistet. Hierzu wird die fertig prozessierte Vorderseite auf einen Carrier gemountet. Anschließend wird die Rückseite mit typischen Dünnungsprozessen (Schleifen, Ätzen, Polieren (trocken, CMP)) bis zum Glas gedünnt.

Die Deposition einer amorphen Siliziumschicht (a-Si) erfolgt vorzugsweise mit Hilfe eines physikalischen Sputterverfahrens. Alternativ kann auch eine Metall- oder strukturierte Reflexschicht verwendet werden. Diese soll den Zweck einer optischen Sperre („Laserbarriere“) für einen möglichen thermischen Ausheil-Schritt (*engl.* thermal annealing) darstellen, damit der Acrykleber des Trägers auf der Vorderseite unbeschädigt bleibt. Die Deposition der Schicht kann gegebenenfalls entfallen, sofern eine strukturierte Laserbelichtung für die lokale Aktivierung herangezogen wird.

Anschließend erfolgt die Einbringung einer n-leitenden Dotierung (z.B. Phosphor) auf der Scheibenrückseite (z.B. mittels Implantation) sowie die Ausdiffusion dieser n-leitenden Dotierung (z.B. mit Hilfe eines LTA-Prozesses (Laser Thermal Annealing)).

Nach der Implantation der Rückseite kann der Träger entfernt werden. Die Ausheilung und eine ganzflächige Rückseitenmetallisierung (mit Hilfe typischer PVD-Verfahren) bilden den Abschluss der Prozessierung.

Der Wafer kann nun mit Hilfe typischer Vereinzelungsverfahren (z.B. Sägen, Lasern) direkt durch die Glasverfüllung zu Chips vereinzelt werden. Da die Vereinzelung „nur“ über Glas und Metall erfolgt, werden die Chipseitenwände durch den Sägeprozess nicht geschädigt. Die dicke Passivierung der Chipseitenwände durch Glas verhindert gleichzeitig eine mögliche Kontamination durch eventuell anschließende Lötprozesse.

D.3 Literaturübersicht

Tab. D. 3: Literaturübersicht (1/6)

Lösung (in wt.% bzw. M)	Additiv	Temp. (in °C)	Hauptorientierung [Morphologie j/n]			Weitere Orientierungen [Morphologie j/n]	Besonderheiten	Referenz	Autor	Jahr
			100	110	111					
KOH (46wt.%)	#	60-70	#	n(110)/j	#	#	US	AA00	Ohwada et al	1995
KOH (2-4M)	#	40-80	n(100)/j	#	#	#	US	AA01	Kuntman	2000
TMAH (5-35wt.%)	#	20-100	n(100)/n	n(110)/n	n(111)/n	#	Laserreflektions- Interferometrie	AA02	Steinsland et al	1999
KOH (30wt.%)	#	80	n(100)/n	#	#	#	insitu optisch	AA03	Mescheder et al	1999
KOH (3-10M)	#	60-90	n(100)/j	#	#	#	MW	AA04	Dziuban	1999
KOH (10wt.%, 33wt.%)	#	80	n(100)/j	#	#	#	MW	AA05	Krah et al	2001
TMAH (5wt.%) / KOH (30wt.%)	#	70/80	p(100)/j	#	#	#	US	AA06	Chen et al	2002
TMAH (5-25wt.%)	#	50,60	n(100)/n, p(100)/n	#	#	#	CV	AA07	Miney et al	2003
TMAH (5-25wt.%)	#	30-80	n(100)/n, p(100)/n	#	#	#	LSV	AA08	Miney et al	2003
TMAH (5-25wt.%)		30-80	n(100)/n, p(100)/n	#	#	#	LSV	AA09	Miney et al	2003
KOH (0.5-1M)	#	60-70	n(100)/j	#	#	#	MW/IF-Spec	AA10	Walczak et al	2004
TMAH (4-7wt.%)	#	70-80	n(100)/j	#	#	#	#	AA11	Iencinella et al	2004
TMAH (5,10,25wt.%) / KOH (3,10M)	1-,2-Propanol; Iso- & Tertbutanol; Triton X-100	75-90	100/j	110/j	#	#	#	ZS40	Zubel et al	2011
KOH (5,10M)	1-,2-Propanol; 1-,2-,iso- & Tertbutanol	80	p(100)/n	110/j	#	(221,331,441)/j	#	ZS41	Zubel et al	2003
KOH (3,5M)	1-,2-Propanol; Tertbutanol	#	100/j	110/j	#	(311,221,331)/j	#	ZS42	Zubel et al	2011
KOH (10M)	#	60-80	100/n	110/n	111/n	#	Sphäre	OR01	Weirauch	1975
KOH (35,50wt.%) / EDA	IPA	80	100/n	110/n	#	#	#	OR02	Bean	1978
KOH+IPA, Hydrazine (80wt.%) / EPW	#	80-115	n(100)/n	#	#	(210,212)/n	#	OR03	Wu	1988
CsOH (40wt.%)	#	50	#	#	#	hkl	Sphäre	OR04	Ju et al	1991
CsOH (50wt.%) / KOH (40wt.%)	#	50 / 75	#	#	#	hkl		OR05	Ju et al	1992
KOH (31-50wt.%+25wt.%IPA) / EDP	IPA/#	80/115	n(100)/n, p(100)/n	#	#	#		OR06	Strandman et al	1995
KOH (40wt.%-70wt.%) / TMAH (25wt.%) / EDP	IPA	60-115	n(001)/n	n(011)/n	#	#	#	OR07	Vangbo et al	1996
KOH (30-50wt.%)	#	40-90	#	#	#	hkl/n	Sphäre	OR08	Sato et al	1997
KOH (40wt.%)	#	85	p(100)/n	#	#	#	#	OR09	Kang et al	1997

Tab. D. 4: Literaturübersicht (2/6)

Lösung (in wt.% bzw. M)	Additiv	Temp. (in °C)	Hauptorientierung [Morphologie j/n]			Weitere Orientierungen [Morphologie j/n]	Besonderheiten	Referenz	Autor	Jahr
			100	110	111					
KOH (40wt.%) / TMAH (10-25wt.%)	#	70 / 70-90	(100)/n	(110)/n	(111)/n	hkl: (210,211,221,310,311,320)/n	Sphäre	OR10	Sato et al	1999
KOH (10-60wt.%) / Hydrazin (80wt.%) / TMAH (22wt.%)	#	80/100/80	#	#	p(111)/j	#	#	OR11	Chou et al	1999
KOH (35wt.%) / TMAH (25wt.%)	IPA	80	n(100)/n	#	#	311/j		OR13	Resnik et al	2000
KOH (3-11M) / TMAH (5-20wt.%)	IPA	60-90	(100)/n	(110)/n	(111)/n	hkl: (210,310,221,331,441,110)/n	#	OR15	Zubel	2001
KOH (33wt.%)	#	80	n(100)/n	#	#	#	#	OR16	Schröder et al	2001
KOH (34wt.%)	#	70	(100)/n	#	#	311	#	OR17	Shikida et al	2002
TMAH (25wt.%)	#	60	#	#	#	hkl: (117,115,113,112,221,331, 551,661,110)/n	nur Winkel	OR19	Teller et al	2003
EDP, EDW	#	115	#	n(110)/n	n(111)/n	#	#	OR20	Ju, H. et al	2007
KOH (5-10M)	IPA	75	(100)/j	(110)/j	(111)/j	(311,211,331)/j	#	OR21	Zubel et al	2003
KOH (30wt.%,40wt.%)	#	80	p(100)/n	#	#	(727,772)/n	#	OR22	Chien et al	2005
KOH (5M)	IPA	70	(100)/j	(110)/j	(111)/j	(113,331,557,335,112,113)/j	#	OR23	Zubel et al	2008
TMAH (5wt.%,25wt.%)	Triton X-100	20-80	n(100)/n	n(110)/n	n(111)/n	0	FT-IR, SE	OR24	Gosalvez et al	2009
NH ₄ OH (1-18wt.%)	#	45-90	p(100)/n	p(110)/n	n(111)/n	#	#	LC02	Schnakenberg et al	1990
TMAH (5-40wt.%)	#	60-90	n(100)/n	n(110)/n	#	#	#	LC03	Tabata et al	1992
EDW	#	75-85	p(100)/n	#	n(111)/n	#	ECES	LC04	Campbell et al	1993
TMAH (20-25wt.%)	#	80	p(100)/n	#	#	#	#	LC05	Schnakenberg et al	1991
TMAH (15-25wt.%)	IPA	70-90	n(100)/n p(100)/n	#	#	#	#	LC06	Merlos et al	1993
Hydrazin (<98wt.%)	#	70-110	(100)/j	#	#	#	EDX	LC07	Gajda et al	1994
TMAH (10wt.%,22wt.%, (NH ₄) ₂ CO ₃ , (NH ₄)HPO ₄)	(NH ₄) ₂ CO ₃ , (NH ₄)HPO ₄	80	(100)/n	#	#	#	Al-HM, LF-Messung	LC09	Tabata	1996
TMAH (23-35wt.%)	Pyrazin	50-100	p(100)/n	#	#	#	Bor-Konz.-Abh	LC10	Steinsland et al	1996
TMAH (2-10wt.%)	#	60-90	n(100)/n p(100)/n	#	#	#	Lichteinfluss	LC11	Thong et al	1997
KOH (30-50wt.%)	#	40-90	(100)/n	(110)/n	(111)/n	hkl: (210,211,221,310,311,320, 331,530,540)/n	Sphäre	LC12	Sato et al	1998

Tab. D. 5: Literaturübersicht (3/6)

Lösung (in wt.% bzw. M)	Additiv	Temp. (in °C)	Hauptorientierung [Morphologie j/n]			Weitere Orientierungen [Morphologie j/n]	Besonderheiten	Referenz	Autor	Jahr
			100	110	111					
TMAH (5-25wt.%)	AP (Ammoniumpersulfat)	70-90	(100)/n	#	#	#	#	LC13	Paranjape et al	1999
KOH (17-51wt.%)	#	70-90	(100)/j	(110)/j	(111)/j	hkl: (210,211,310,320, 331,530,540)/n,(221)/j	Sphäre	LC14	Shikida et al	2000
TMAH (10-25wt.%)	AP	70-90	p(100)/j	#	#	#	#	LC15	Brida et al	2000
TMAH (10-25wt.%)	IPA, Pyrazin	80-95	n(100)/j, p(100)/j	#	#	#	#	LC16	Chung	2001
TMAH (5-25wt.%)	#	70-80	p(100)/j	#	#	#	#	LC17	You et al	2001
TMAH (10-25wt.%)	Si, AP	80	p(100)/j	#	#	#	Al-HM	LC18	Tsaur et al	2001
TMAH (5wt.%, 10wt.%)	Si, Ammonium-Peroxidisulfat (APS)-carbonat, -hydrogenphosphat	85	(100)/n	#	#	#	Al-HM	LC19	Yan et al	2001
TMAH (2-25wt.%)	#	70-90	n(100)/j, p(100)/j	#	#	#	#	LC20	Chen et al	2001
KOH (3-15M) / TMAH (5-25wt.%)	IPA	60-80	p(100)/j	p(110)/n	#	hkl: (211,311,411,331, 441, 221)/n	#	LC21	Zubel et al	2001
TMAH (5-40wt.%) EDP/KOH (4M)	Si	60-90 100/75	n(100)/j	#	#	#	Al-HM	LC22	Sonphao et al	2001
TMAH (10-25wt.%)	IPA, Pyrazin	80-95	n(100)/n, p(100)/n	#	#	#	#	LC23	Chung et al	2001
TMAH (25wt.%)	NCW-601	80	(100)/j	(110)/j	(111)/j	hkl: (310,320,331,221, 211,311)/j	Sphäre	LC24	Sato et al	2001
KOH (5-10M)	1,2-Propanol; 1-,2-, Iso-, Tertbutanol; EG; Glycerol	80	n(100)/n	#	#	hkl: (221,331,441)/n	#	LC25	Zubel et al	2002
TMAH (2-5-20wt.%)	Triton X-100	52	n(100)/n, p(100)/n	#	#	#	CV, Lichteinfluss	LC26	Conway et al	2002
NaOH (1.25-10M)	NaOCl	78	p(100)j	#	#	#	#	LC27	Vazsonyi et al	2003
TMAH (25wt.%)	#	85	p(100)/n	p(110)/n	#	#	CO2-Bubbling	LC28	Jing et al	2003
TMAH (5-22wt.%)	Si; APS; H ₂ O ₂ ; NH ₄ NO ₃ ; CH ₃ COONH ₄ ; C ₁₂ H ₁₇ Ni ₂ O ₄ S	80	(100)/j	#	#	#	#	LC30+31	Fujitsuka et al	2003
KOH (30wt.%)	Dihexylester of sodiumsulfosuccinate acid	60-100	p(100)/j	#	#	#	Kontaktwinkel	LC32	Yang et al	2004
TMAH (25wt.%) / KOH (35wt.%)	IPA, Triton X-100	70-90	n(100)/j	n(110)/j	#	#	#	LC33	Resnik et al	2005
TMAH (10wt.%)	SDSS, ASPEG, PEG	60-100	p(100)/j	#	#	#	#	LC34	Yang et al	2005
KOH (1-70wt.%) / TMAH (5-25wt.%)	#	60-95	(100)/j	(110)/j	(111)/j	#	#	LC35	Cheng, D. et al	2006
TMAH (2-15wt.%)	Kieselsäure, AP	50-80	p(100)/j	#	#	#	Al-HM	LC37	Biwas et al	2005

Tab. D. 6: Literaturübersicht (4/6)

Lösung (in wt.% bzw. M)	Additiv	Temp. (in °C)	Hauptorientierung [Morphologie j/n]			Weitere Orientierungen [Morphologie j/n]	Besonderheiten	Referenz	Autor	Jahr
			100	110	111					
KOH (10-44wt.%) / TMAH (3-20wt.%)	Kieselsäure, AP	50-80	n(100)/j	#	#	#	Al-HM-ER	LC38	Biwas et al	2005
KOH (34wt.%)	Cu(ppb)	110	(100)/j	(110)/j	(111)/j	hkl: (310,320,221,211, 211)/j, (530,540,531,551, 441,312,321)/n	Sphäre	LC39	Tanaka et al	2006
KOH (32wt.%,34wt.%) NaOH (1-10M)	Mg,Cu (ppb) NaOCl	110 78	(100)/j (100)/n	(110)/j (110)/n	# (111)/n	hkl: (540,320,210,310)/j	Sphäre FT-IR	LC40 LC41	Tanaka et al Vazsonyi et al	2006 2007
TMAH (20wt.%)	IPA, Pyrazin	80	n(100)/j, p(100)/j	#	#	#	ECES	LC42	Chung	2007
KOH (10wt.%,30wt.%) TMAH (2.5-10wt.%)	nicht-ionische aktive Substanzen NCW-1002	90 60-90	# p(100)/j	# p(110)/j	(111)/j #	# #	# #	LC43 LC44	Niu et al Xu et al	2007 2008
KOH (5M)	H ₂ O ₂ , IPA	75	n(100)/n, p(100)/n	#	n(111)/n	#	ECES, Voltammetrie	LC45	Philipsen et al	2008
TMAH (5-20wt.%) / KOH (1-15M)	IPA	75,90	(100)/j	(110)/j	#	hkl: (113,221,331)/j	Oberflächen- spannung	LC46	Kramkowska et al	2009
KOH (40wt.%)	KI/I ₂	70	n(001)/n	#	#	ä	#	LC47	Hau et al	2009
TMAH (5-10wt.%) KOH (33wt.%) / TMAH (25wt.%)	Triton X-100 IPA	60 80	p(100)/j (100)/n	p(110)/j #	# #	# #	# #	LC48 LCZ01	Tang et al Resnik et al	2009 2000
TMAH (15-25wt.%) NaOH (1-2M)	IPA #	70-90 ?	p(100)/n #	# #	# n(111)/j	# #	# insitu STM	RU01 RU02	Merlos et al Allongue et al	1992 1992
KOH (4M)	K ₃ FeCN ₆	70	p(100)/j	#	#	#	ECES	RU03	Bressers et al	1996
KOH (2M,4M)	O ₂ , Ar, IPA	60	p(100)/j	#	#	#	#	RU04	Baum et al	1997
KOH (25wt.%)	Sodiumdodecylbenzensulfat, Cuaternarypyridinium Salz,Triton X-100	80	p(100)/j	#	p(111)/j	#	#	RU05	Divan et al	1997
TMAH (5wt.%) TMAH (0.5-15wt.%) NaOH (1.5-3.5wt.%)	Si, AP # IPA	80 90 77-85	p(100)/j n(100)/j (100)/j	# # #	# # #	# # #	Al-HM #	RU06 RU07 RU08	Pandy et al Choi et al Vazsonyi et al	1998 1999 1999
KOH (25wt.%)	Sodiumdodecylbenzensulfat (SDS); Cetyltrimethylammoniumbromid; Nonylphenoethylenoxid	70	p(100)/j	#	p(111)/j	#	#	RU09	Divan et al	1999
KOH (32wt.%) TMAH (5wt.%) KOH (30wt.%)	Cu(NO ₃) ₂ ; Pb(NO ₃) ₂ SiO ₂ ; APS IPA	110 80 80	# p(100)/j p(100)/j	p(110)/j # #	# # #	# # #	# # #	RU10 RU10B RU11	Tanaka et al Lian et al Frühauf et al	1999 2000 2000

Tab. D. 7: Literaturübersicht (5/6)

Lösung (in wt. wt.% bzw. M)	Additiv	Temp. (in °C)	Hauptorientierung [Morphologie j/n]			Weitere Orientierungen [Morphologie j/n]	Besonderheiten	Referenz	Autor	Jahr
			100	110	111					
KOH (34wt.%)	#	70	(100)/j	(110)/j	(111)/j	hkl: (441,331,221,551,540,320, 530,210,310)/j	Sphäre	RU12	Shikida et al	2000
TMAH (5-25wt.%)	Kieselsäure; NCW-601	70-90	p(100)/j	#	#	#	Al-HM	RU13	Sarro et al	2000
TMAH (5wt.%)	#	52,82	p(100)/j	#	#	#	LSV	RU14	Conway et al	2001
TMAH (26wt.%) / NaOH (5M)	#	70	p(100)/j	#	#	#	SE	RU15	Sakano et al	2001
TMAH (10-25wt.%)	#	70-80	(100)/j	(110)/j	(111)/j	hkl: (310,320,441,221,311,211)/j	Sphäre	RU16	Shikida et al	2001
KOH (17-43wt.%) / TMAH (5-20wt.%)		40-90 80	(100)/j	(110)/j	(111)/j	hkl/n	Sphäre	RU18	Veenendaal et al	2001
TMAH (5wt.%, 25wt.%)	AP	80-85	n(100)/j	#	#	(331)/j	Re-Etching, Anregung	RU20	Resnik et al	2003
KOH (1-15M)	IPA; Glycerol; Ethylenglycerol; 1,2- Propandiol; 1,3-Propandiol; 1,5- Pentandiol	65-85	n(100)/j, p(100)/j	#	#	#	#	RU21	Cho et al	2004
KOH (6-10M) / TMAH (25wt.%)	#	80/90	n(100)/j	#	#	#	DRIE (RMS)	RU22	Sundararajan et al	2004
TMAH (6.25-18.75wt.%)	IPA	70-90	(100)/j	(110)/j	(111)/j	#	#	RU23	Sundaram et al	2004
KOH (30wt.%) / TMAH (10wt.%)	IPA; SDS; ASPEG; PEG	60-100	p(100)/j	#	#	#	#	RU24	Yang et al	2004
KOH (8M) / TMAH (25wt.%)	IPA	80/90	n(100)/j	#	#	#	#	RU25	Sundararajan et al	2004
TMAH (5-25wt.%)	NC-200	60	(100)/j	(110)/j	(111)/j	hkl/j	Sphäre	RU26	Cheng, D. et al	2005
TMAH (10-25wt.%)	NC-200	60	p(100)/j	#	#	#	#	RU28	Pal et al	2007
TMAH (10-25wt.%)	NC-200	60-80	p(100)/j	#	#	#	#	RU29 RU29B	Pal et al	2007
TMAH (4wt.%)	#	60	n(100)/j	#	#	#	#	RU201	Thong et al	2001

Tab. D. 8: Literaturübersicht (6/6)

Lösung (in wt. wt.% bzw. M)	Additiv	Temp. (in °C)	Hauptorientierung [Morphologie j/n]			Weitere Orientierungen [Morphologie j/n]	Besonderheiten	Referenz	Autor	Jahr
			100	110	111					
KOH (44wt.%)	#	20-120	#	(110)/h	#	#	#	MS02	Kendall	1979
KOH (5-60wt.%)	#	30	(100)/h	(110)/h	#	#	#	MS03	Kendall	1990
KOH (40-50wt.%) / EDP	#	40-50	#	(110)/h	#	#	#	MS04	Cornely et al	1991
KOH (15-50wt.%)	#	60-100	(100)/n	#	#	(411)/n	#	MS05	Offereins et al	1991
TMAH (12wt.% 25wt.%)	#	80,95	n(100)/n; p(100)/n	#	#	#	ECES ohne Bias, Au/Cr-Interface	MS07	French et al	1996
TMAH (2-20wt.%)	#	70-90	n(100)/j	#	#	#	#	MS15	Choi et al	1999
KOH (2-4.5M), EDP	p-Tert-Butyl-Phenol; p-Tert-Butyl-Calix[4]arene; Calix[4]arene; Azocalix[4]arene; K ₄ [Fe(CN) ₆]; K ₃ [Fe(CN) ₆]; KNO ₃ ; Dibenzo-18-crown-6	55-90	n(100)/j	#	#	#	#	MS19 SM19	Moldovan et al	2002
KOH (33wt.%) / TMAH (25wt.%)		70-80	n(100)/n	#	n(111)/n	#	#	MS20	Resnik et al	2003
EDP	#	115-122 70-90	(100)/j	#	#	#	#	MS28	Ni et al	2004
KOH (40-50wt.%)	IPA	60-90	(100)/h	#	#	#	#	MS34	Papet et al	2006
TMAH (0-5wt.%)		60	p(100)/j	p(110)/j	#	#	#	MS41	Xu et al	2009
TMAH (2.5-10wt.%)	Triton X-100	60	p(100)/j	p(110)/j	#	#	#	MS42 MS43	Pal et al	2010
TMAH (10-25wt.%)		31-90	p(100)/n	#	#	#	#	SM02	Yam et al	1991
CsOH (20-60wt.%)	#	70	p(100)/j	#	#	#	#	SM23	Wind et al	2000
KOH	NC-200	60	p(100)/n	#	#	#	#	SM32	Pal et al	2008
(12.5wt.%, 50wt.%)		60	(100)/h	(110)/h	#	#	#	SM43	Gosalvez et al	2009
TMAH (10-25wt.%)	Triton X-100	60	(100)/h	(110)/h	#	#	#			
TMAH (10-25wt.%)		60	(100)/h	(110)/h	#	#	#			

D.4 Eigene Veröffentlichungen / Erfindungsmeldungen / Patente

Veröffentlichungen / Konferenzen

A. Brockmeier, F.J. Santos Rodriguez, M. Harrison und U. Hilleringmann, 2012, *Surface tension and its role for vertical wet etching of silicon*. Journal of Micromechanics and Microengineering. 22, No. 12.

A. Brockmeier, F.J. Santos Rodriguez und U. Hilleringmann, 2012, *The influence of surface tension on anisotropic wet etching*. Proceedings - MME 2012, TU Ilmenau

Erfindungsmeldungen / Patente

A. Brockmeier, A. Breymesser, F.J. Santos Rodriguez, C. v. Koblinski, H.J. Schulze, G. Schmidt, 2011, *Semiconductor device, wafer assembly and methods of manufacturing wafer assemblies and semiconductor devices*, (2011E50613AT & 2011E50614AT); US Appl. No. 13/415,340; DE102013102135A1
US20130234297A1, CN103311118A

A. Brockmeier, A. Breymesser, F.J. Santos Rodriguez, C. v. Koblinski, 2011, *Glass piece and methods of manufacturing glass pieces and semiconductor devices with glass pieces*, (2011E51017AT & 2011E51075AT); US Appl. No. 13/415,376; DE102013102134A1, US20130237034A1, CN103304129A

A. Brockmeier, A. Breymesser, F.J. Santos Rodriguez, C. v. Koblinski, M. Knabl, U. Meyer, 2012, *A chip package and a method for manufacturing a chip package*, (2012E50112AT); US Appl. No. 13/555,248; DE102013107787A1, US20140021610, CN103579189A

A. Brockmeier, A. Breymesser, F.J. Santos Rodriguez, F. Dielacher, 2012, *Semiconductor devices & methods for manufacturing semiconductor devices*, (2012E50609AT); US Appl. No. 13/661,923; DE102013111772A1, US20140117530A1

A. Brockmeier, U. Hedenig, D. Maurer, T. Grille, P. Irsigler, S. Pirk, 2014, *Method for manufacturing a plurality of microphone structures, microphone and mobile device*, (2012E50703AT); US Appl. No. 14/176,182; DE102015101894A1, US20150230039, CN104837104A, KR20150094538A

A. Brockmeier, A. Breymesser, M. Kahn, G. Denifl, 2013, *Pyrolytic carbon films as antisticking layer on silicon moulds for glass pressing applications*, (2013E50319AT); DE102014119312A1, US20150175467, CN104724921A

A. Brockmeier, A. Breymesser, F.J. Santos Rodriguez, H. Schulze, E. Falck 2014, *Semiconductor device including a vertical edge termination structure and method of manufacturing*, (2013E50982AT); US Appl. No. 14/242,366; US 20150279930A1

A. Brockmeier, C. v. Koblinski, U. Fastner, P. Zorn 2014, *Semiconductor Device with Plated Lead Frame, and Method for Manufacturing Thereof*, (2013E51035AT); US Appl. No. 14/190,952; DE102015102718A1, US20150243591, CN104867898A

A. Brockmeier, C. Griessler, F. Solazzi, K.-A. Schreiber, K. Maier, P. Zorn 2014, *Devices with thinned wafer*, (2013E51778AT); US Appl. No. 14/194,912; DE102015103062A1, US20150246809A1

A. Brockmeier, S. Barzen, W. Friza, M. Fuedner, S. Pindl, 2014, *Capacitive microphone with insulated conductive plate*, (2014E51888DE), US Appl. No. 14/582223; DE102015122781A1, US2016192086A1

A. Brockmeier, A. Breymesser, C. von Koblinski, F.J. Santos Rodriguez, P. Zorn, 2015, *Method of manufacturing a plurality of glass members, a method of manufacturing an optical member, and array of glass members in a glass substrate*, (2015E50225AT); DE102016113827A1, US20170029311A1, CN106396348A

A. Brockmeier, A. Breymesser, R. Kern, C. von Koblinski, R. Rupp, F.J. Santos Rodriguez, 2016, *Method for forming semiconductor devices and semiconductor devices*, (2016E50330DE); 102016116499.2; patent pending

A. Brockmeier, R. Rupp, 2016, *Energy filter for processing a power semiconductor device*, (2016E50438DE); 102016110429.9; patent pending

A. Brockmeier, F. Hille, F.J. Santos Rodriguez, D. Schloegl, H.-J. Schulze, 2016, *Method of manufacturing semiconductor devices by using epitaxy and semiconductor devices with a lateral structure*, (2016E50577DE); 102017102127.2; patent pending

A. Brockmeier, A. Breymesser, R. Kern, C. von Kobinski, R. Rupp, F.J. Santos Rodriguez, 2016, *Superjunction structure in a power semiconductor device*, (2016E50592DE); 102016110523.6; patent pending

A. Brockmeier, R. Rupp, F.J. Santos Rodriguez, 2016, *Verfahren zum Bearbeiten eines einkristallinen Substrats und mikromechanische Struktur*, (2016E50698AT); 102016118268.0; patent pending

Literaturverzeichnis

- [1] **Wintrich, A., et al.** *Applikationshandbuch Leistungshalbleiter*. SEMIKRON International GmbH : ISLE Verlag, 2015. ISBN 978-3-938843-85-7.
- [2] **Schmidt, G. und Rüb, M.** *Verfahren zum Herstellen eines Leistungshalbleiterbauteils*. DE102004037153B4 [Hrsg.] Infineon Technologies AG. München (DE), September 2011.
- [3] **Schmidt, G. und Strack, H.** *Vertikaler Randabschluss mit drainseitiger Feldplatte*. München (DE) : Siemens AG, Dezember 2005. Siemens Technology Reports.
- [4] **Schmidt, G.** *Halbleiterbauelement mit einem Graben-Randabschluss*. DE102011075601A1 [Hrsg.] Infineon Technologies Austria AG. Villach (AT), November 2011.
- [5] **Falck, E., Breymesser, A.** interne projektspezifische Kommunikation. Infineon Technologies : s.n., 2010.
- [6] **Schmidt, G.** *Leistungshalbleiterbauelement mit hoher Spannungsfestigkeit*. DE102012209429A1 [Hrsg.] Infineon Technologies Austria AG. Villach (AT), Dezember 2012.
- [7] **Werner, W.** *Vertikales Halbleiterbauelement mit vertikalem Randabschluss*. DE10057612B4 [Hrsg.] Infineon Technologies AG. München (DE), März 2012.
- [8] **Brieger, K.-P., Korec, J. und Thomas B.** Vergleich verschiedener planarer Passivierungstechniken für Halbleiterleistungsbauelemente. *Archiv für Elektrotechnik*. 1989, Volume 72, Issue 2.
- [9] **Gerlach, W.** *Thyristoren, Halbleiter-Elektronik*. s.l. : Springer Verlag, 1979. S. 151 ff. Bd. 12.
- [10] **Baliga, B.J.** *Modern Power Devices*. New York : Wiley, 1987.
- [11] **Rüb, M.** *Randabschluss für vertikales Hochvolt-Halbleiterbauelement und Verfahren zu dessen Herstellung für einen IGBT*. DE102006014580A1 [Hrsg.] Infineon Technologies Austria AG. Villach (AT), Oktober 2007.
- [12] **Schmidt, G.** *Halbleiterbauelement mit einem einen Graben aufweisenden Randabschluss und Verfahren zur Herstellung eines Randabschlusses*. DE102007030755B3 [Hrsg.] Infineon Technologies Austria AG. Villach (AT), Februar 2009.
- [13] **Bobde, M., Lui, S.K. und Bhalla, A.** *Edge termination configurations for high voltage semiconductor power devices*. US20120306044A1 Alpha And Omega Semiconductor Inc., Dezember 2012.
- [14] **Zeng, J. und Darwish, M. N.** *Power device structures and methods*. US8304329B2 [Hrsg.] Maxpower Semiconductor Inc. November 2009.
- [15] **Horn, A.** Modellierung und Simulation orientierungsabhängiger Ätzprozesse in Silizium . *Dissertation*. Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik der Technischen Universität München : s.n., März 2005.
- [16] **Zubel, I.** Silicon anisotropic etching in alkaline solutions III - On the possibility of spatial structures forming in the course of Si 100 - anisotropic etching in KOH and KOH/IPA. *Sensors and Actuators*. 2000, 84, S. 116-125.
- [17] **Haiss, W., et al.** Surface termination and hydrogen bubbles adhesion on Si(100) surfaces during anisotropic dissolution in aqueous KOH. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2006, 597, S. 1-12.
- [18] **Zubel, I. und Kramkowska, M.** The effect of alcohol additives on etching characteristics in KOH. *Sensors and Actuators A*. 2002, 101, S. 255-261.
- [19] **Zubel, I. und Kramkowska, M.** Etch rates and morphology of silicon (hkl) surfaces etched in KOH and KOH saturated with isopropanol solutions. *Sensors and Actuators A*. 2004, 115, S. 549-556.
- [20] **Seidel, H., et al.** Anisotropic Etching of Crystalline Silicon in Alkaline Solutions - I. Orientation Dependence and Behavior of Passivation Layers. *Journal of The Electrochemical Society*. 1990, 137, No. 11, S. 3612-3626.
- [21] **Thong, J.T.L., Choi, W.K. und Chong, C.W.** TMAH etching of silicon and the interaction of etching parameters. *Sensors and Actuators A*. 1997, 63, S. 243-249.
- [22] **Tabata, O., et al.** Anisotropic etching of silicon in TMAH solutions. *Sensors and Actuators A*. 1992, 34, S. 51-57.
- [23] **Sato, K., et al.** Anisotropic etching rates of single-crystal silicon for TMAH water solution as a function of crystallographic orientation. *Sensors and Actuators*. 1999, 73, S. 131-137.
- [24] **Sato, K., Uchikawa, D. und Shikida, M.** Change in Orientation-Dependent Etching Properties of Single-Crystal Silicon Caused by a Surfactant Added To TMAH Solution. *Sensors and Materials*. 2000, 13, No. 5, S. 285-291.
- [25] **Steinsland, E., Finstad, T. und Hanneborg, A.** Etch rates of (100), (111) and (110) single-crystal silicon in TMAH measured in situ by laser reflectance interferometry. *Sensors and Actuators*. 2000, 86, S. 73-80.

- [26] **Thong, J.T.L., et al.** Evolution of hillocks during silicon etching in TMAH. *Journal of Micromechanics and Microengineering*. 2001, 11, S. 61-69.
- [27] **Cheng, D., et al.** Improvement in smoothness of anisotropically etched silicon surfaces - Effects of surfactant and TMAH concentrations. *Sensors and Actuators A*. 2006, 125, S. 415-421.
- [28] **Tabata, O.** pH-controlled TMAH etchants for silicon micromachining. *Sensors and Actuators A*. 1996, 53, S. 335-339.
- [29] **Seidel, H., et al.** Anisotropic Etching of Crystalline Silicon in Alkaline Solutions - II. Influence of Dopants. *Journal of The Electrochemical Society*. 1990, 137, No. 11, S. 3626-3632.
- [30] **Backlund, Y. und Rosengren, L.** New shapes in (100) Si using KOH and EDP etches. *J. Micromech. Microeng.* 1992, 2, No. 2.
- [31] **Science, Brewer.** Protek PSB. [Online] 2011. [Zitat vom: 04. November 2015.] http://www.brewerscience.com/uploads/products/protek/datasheets/protek_psb.ds.pdf.
- [32] **Hilleringmann, U.** *Mikrosystemtechnik - Prozessschritte, Technologien, Anwendungen*. s.l. : Vieweg+Teubner Verlag, April 2006. ISBN-10: 3835100033.
- [33] **Camon, H., et al.** Atomic scale simulation of silicon anisotropic chemical etching. *Microsystem Technologies I*. 1995, S. 163-167.
- [34] **Danel, J.S. und Delapierre, G.** Anisotropic crystal etching - a simulation program. *Sensors and Actuators A*. 1992, 31, S. 267-274.
- [35] **Dietrich, D. und Frühauf, J.** Computer simulation of the development of dish-shaped deepening by orientation-dependent etching of {100} silicon. *Sensors and Actuators A*. 1993, 39, S. 261-262.
- [36] **Koide, A., Sato, K. und Tanaka, S.** Simulation of two-dimensional etch profile of silicon during orientation-dependent anisotropic etching. *Proceedings - IEEE Micro Electro Mechanical Systems, MEMS*. 1992, S. 216-220.
- [37] **Than, O. und Büttgenbach, S.** Simulation of anisotropic chemical etching of crystalline silicon using a cellular-automata model. *Sensors and Actuators A*. 1994, 45, S. 85-89.
- [38] **Hilleringmann, U.** *Silizium-Halbleitertechnologie - Grundlagen mikroelektronischer Integrationstechnik*. s.l. : Springer Vieweg, 2014. ISBN-10: 3834813354.
- [39] **Gad-el-Hak, M.** *MEMS - Design and Fabrication*. 2. s.l. : CRC Press, 2005. ISBN-10: 0849391385.
- [40] **Gianchandani, Y.B., Tabata, O. und H.P., Zappe.** *Comprehensive Microsystems*. s.l. : Elsevier, 2008. Bd. 1. ISBN-10: 0444521941.
- [41] **Lindroos, V., et al.** *Handbook of Silicon Based MEMS - Materials and Technologies*. 1. s.l. : William Andrew Publishing, 2010. ISBN-10: 0815515944.
- [42] **Wikipedia, Die freie Enzyklopädie - Silicium.** [Online] Wikimedia Foundation Inc., 2015. [Zitat vom: 04. November 2015.] <https://de.wikipedia.org/wiki/Silicium>.
- [43] **Soßna, E.** *Herstellung von spannungsoptimierten Silizium-Membranen durch den elektrotechnischen Ätzstopp an pn-Übergängen*. Fachbereich Physik, Universität Kassel. 2002. Dissertation.
- [44] **Wikipedia, Die freie Enzyklopädie - Diamantstruktur.** [Online] Wikimedia Foundation Inc., 2015. [Zitat vom: 08. November 2015.] <https://de.wikipedia.org/wiki/Diamantstruktur>.
- [45] **Brockmeier, A.** *Prozessoptimierung für die Erzeugung von Nanopunkten durch Kantenabscheidung*. Elektrotechnik und Informationstechnik - Sensorik. Universität Paderborn : s.n., 2008. Studienarbeit.
- [46] **Gad-el-Hak, M.** *The MEMS Handbook*. s.l. : CRC Press, 2002. ISBN-10: 0849300770.
- [47] **Menz, W., Mohr, J. und Paul, O.** *Mikrosystemtechnik für Ingenieure*. s.l. : Wiley-VCH, 2012. ISBN-10: 3527663479.
- [48] **Frühauf, J.** *Shape and Functional Elements of the Bulk Silicon Microtechnique*. s.l. : Springer-Verlag GmbH, 2005. ISBN-13: 978-3-540-22109-8.
- [49] **Gianchandani, Y., Tabata, O. und Zappe, H.** *Comprehensive Microsystems - Volume 1*. s.l. : Elsevier Ltd., 2008. ISBN-13: 978-0-444-52190-3.
- [50] **NanoST Lab.** [Online] Oktober 2009. <http://web.it.nctu.edu.tw/~thhou/09-dee4515/Silicon%20Surface%20Density.pdf>.
- [51] **Zhang, X.G.** *Electrochemistry of Silicon and its Oxide*. s.l. : Springer Verlag GmbH, 2001. ISBN-10: 0306465418.
- [52] **Hein, A.** *Einflüsse von Verunreinigungen im Silicium und in der Ätzlösung auf das anisotrope Ätzen von Silicium in wässrigen KOH-Ätzlösungen*. Fakultät IV - Elektrotechnik und Informatik. TU Berlin : s.n., 2000. Dissertation.
- [53] **Gosálvez, M.A., et al.** Orientation- and concentration-dependent surfactant adsorption on silicon in aqueous alkaline solutions - explaining the changes in the etch rate, roughness and undercut. *Journal of Micromechanics and Microengineering*. 2009, 19, S. 1-18.

- [54] **Rola, K. P. und Zubel, I.** Effect of molecular structure of alcohols on wet anisotropic etching of silicon. *Sensors and Actuators A Physical*. 2016, 242, S. 18-26.
- [55] **Schröder, H.** *Modell des anisotropen Ätzens von einkristallinem Silizium in wässrigen KOH-Lösungen*. Elektrotechnik - TU Berlin. s.l. : Mensch & Buch, 2000. Dissertation. ISBN-10: 3898200825.
- [56] **Nguyen, Q.D.** *Electrochemistry in anisotropic etching of silicon in alkaline solutions - A kinematic wave analysis*. Transducers Science and Technology (TST). Universität Twente, Niederlande : s.n., 2007. Dissertation.
- [57] **Gosálvez, M.A., et al.** Anisotropic wet chemical etching of crystalline silicon - atomistic Monte-Carlo simulation and experiments. *Applied Surface Science*. 2001, 178, S. 7-26.
- [58] **Gosálvez, M.A., Foster, A.S. und Nieminen, R.M.** Atomistic simulations of surface coverage effects in anisotropic wet chemical etching of crystalline silicon. *Applied Surface Science*. 2002, 202, S. 160-182.
- [59] **Gosálvez, M.A., et al.** Atomistic mechanism for the macroscopic effects induced by small additions of surfactants to alkaline etching solutions. *Sensors and Actuators A*. 2010, 157, S. 91-95.
- [60] **Xing, Y., et al.** Orientation-dependent surface morphology of crystalline silicon during anisotropic etching using a continuous cellular automaton. *Journal of Micromechanics and Microengineering*. 2010, 20, S. 1-11.
- [61] **Gosálvez, M.A., Foster, A.S. und Nieminen, R.M.** Multiscale modeling of anisotropic wet chemical etching of crystalline silicon. *Europhysics Letters*. 2002, 60, S. 467-473.
- [62] **Shikida, M., et al.** Differences in anisotropic etching properties of KOH and TMAH solutions. *Sensors and Actuators*. 2000, 80, S. 179-188.
- [63] **van Veenendaal, E., et al.** Micro-morphology of single crystalline silicon surfaces during anisotropic wet chemical etching in KOH - velocity source forests. *Sensors and Actuators A*. 2001, 93, S. 232-242.
- [64] **Shikida, M., et al.** Surface morphology of anisotropically etched single-crystal silicon. *Journal of Micromechanics and Microengineering*. 2000, 10, S. 522-527.
- [65] **Nijdam, A.J., et al.** Formation and stabilization of pyramidal etch hillocks on silicon (100) in anisotropic etchants - Experiments and Monte Carlo simulation. *Journal of Applied Physics*. 2001, 89, No.7.
- [66] **Gosálvez, M.A., Xing, Y. und Sato, K.** Analytical Solution of the Continuous Cellular Automaton for Anisotropic Etching. *Journal of Microelectromechanical Systems*. 2008, 17, No.2.
- [67] **Gosálvez, M.A., et al.** Simulating anisotropic etching of silicon in any etchant: evolutionary algorithm for the calibration of the continuous cellular automaton. *Journal of Micromechanics and Microengineering*. 2011, 21.
- [68] **Kakinaga, T., et al.** Simulation of Anisotropic Chemical Etching of Single Crystalline Silicon using Cellular-Automata. *IEEJ Transactions on Sensors and Micromachines*. 2004, 124, S. 7-13.
- [69] **Allongue, P., Brune, H. und Gerischer, H.** In situ STM observations of the etching of n-Si(111) in NaOH solutions. *Surface Science*. 1992, 275, S. 414-423.
- [70] **Elwenspoek, M.** On the Mechanism of Anisotropic Etching of Silicon. *Journal of The Electrochemical Society*. 1993, 140, No. 7, S. 2075-2080.
- [71] **Vangbo, M. und Bäcklund, Y.** Terracing of (100) Si with one mask and one etching step using misaligned V-grooves. *Journal of Micromechanics and Microengineering*. 1996, 6, S. 39-41.
- [72] **Zubel, I. und Kramkowska, M.** Development of etch hillocks on different Si(hkl) planes in silicon anisotropic etching. *Surface Science*. 2008, 602, S. 1712-1721.
- [73] **Cheng, D., et al.** A universal parameter for silicon anisotropic etching in alkaline solutions. *Proceedings - Micro Electro Mechanical Systems - 19th IEEE International Conference on MEMS, Istanbul*. 2006, S. 318-321.
- [74] **Chien, W.T.C., et al.** On the Miller-indices determination of Si{1 0 0} convex corner undercut planes. *Journal of Micromechanics and Microengineering*. 2005, 15, S. 833-842.
- [75] **Schröder, H., et al.** Convex Corner Undercutting of {100} Silicon in Anisotropic KOH Etching - The New Step-Flow Model of 3-D Structuring and First Simulation Results. *Journal of Microelectromechanical Systems*. 2001, 10, No. 1, S. 88-97.
- [76] **Pal, P., et al.** Study of corner compensating structures and fabrication of various shapes of MEMS structures in pure and surfactant added TMAH. *Sensors and Actuators A*. 2009, 154, S. 192-203.
- [77] **Fan, W. und Zhang, D.** A Simple Approach to Convex Corner Compensation for KOH Anisotropic Etching on (100) Silicon Wafer. *Journal of Micromechanics and Microengineering*. 2006, 16, No. 10, S. 1-10.
- [78] **Wu, X.-P. und Ko, W.H.** Compensating Corner Undercutting in Anisotropic Etching of (100) Silicon. *Sensors and Actuators*. 1989, 18, S. 207-215.

- [79] **Pal, P., et al.** Novel Wet Anisotropic Etching Process for the Realization of New Shapes of Silicon MEMS Structures. *Micro-NanoMechatronics and Human Science - International Symposium on MHS*. 11-14. November 2007, S. 499-504.
- [80] **Zubel, I. und Barycka, I.** Silicon anisotropic etching in alkaline solutions I - The geometric description of figures developed under etching Si (100) various solutions. *Sensors and Actuators A*. 1998, 70, S. 250-259.
- [81] **Gerlach, G. und Dötzel, W.** *Einführung in die Mikrosystemtechnik*. s.l. : Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2006. ISBN-10: 3446225587.
- [82] **Wind, R.A. und Hines, M.A.** Macroscopic etch anisotropies and microscopic reaction mechanisms - a micromachined structure for the rapid assay of etchant anisotropy. *Surface Science*. 2000, 460, S. 21-38.
- [83] **Mescheder, U.M. und Koetter, C.** Optical monitoring and control of Si wet etching. *Sensors and Actuators*. 1999, 76, S. 425-430.
- [84] **Tosaka, H., Minami, K. und Esashi, M.** Optical in situ monitoring of silicon diaphragm thickness during wet etching. *Journal of Micromechanics and Microengineering*. 1994, 5, No. 1, S. 217-222.
- [85] **Philipsen, H.G.G.** *Anisotropy in the surface chemistry of silicon in alkaline solution*. Utrecht University, The Netherlands : s.n., 2007. Dissertation.
- [86] **Philipsen, H.G.G., et al.** Exploiting Anisotropy for In Situ Measurement of Silicon Etch Rates in KOH Solutions. *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2006, 9, S. 118-121.
- [87] **Zubel, I. und Kramkowska, M.** Analysis of adsorption of alcohol additives in the process of silicon etching in alkaline solutions. *Proceedings - SPIE 5124 - Optoelectronic and Electronic Sensors V*, 79. 2003, Vol. 5124, No. 1, S. 79-86.
- [88] **Yun, M.** Investigation of KOH Anisotropic Etching for the Fabrication of Sharp Tips in Silicon-on-Insulator (SOI) Material. *Journal of the Korean Physical Society*. 2000, 37, No. 5, S. 605-610.
- [89] **Steinsland, E., et al.** Boron etch-stop in TMAH solutions. *Sensors and Actuators A*. 1996, 54, S. 728-732.
- [90] **Xia, X., et al.** Etching and Passivation of Silicon in Alkaline Solution - A Coupled Chemical-Electrochemical System. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2001, 105(24), S. 5722-5729.
- [91] **Chung, G.-S.** Anisotropic Etching and Electrochemical Etch-Stop Properties of Silicon in TMAH-IPA-Pyrazine Solutions. *Metals and Materials International*. 2001, 7, No. 6, S. 643-649.
- [92] **Chung, G.-S.** Study of electrochemical etch-stop for high-precision thickness control of single-crystal Si in aqueous TMAH -IPA -pyrazine solutions. *Microelectronic Engineering*. 2008, 85, S. 271-277.
- [93] **Nemirovsky, Y. und El-Bahar, A.** The non equilibrium band model of silicon in TMAH and in anisotropic electrochemical alkaline etching solutions. *Sensors and Actuators A*. 1999, 75, S. 205-214.
- [94] **Mauder, A., Pfaffenlehner, M. und Pfirsch, F.** *Leistungsdioden mit Feldplatten-Randstruktur*. DE10104264C2 [Hrsg.] Infineon Technologies AG. Deutschland, März 2003.
- [95] **DISCO, Kiru-Kezuru-Migaku Technologies.** Grinding. [Online] [Zitat vom: 06. November 2015.] <http://www.discoeuropa.com/eg/solution/library/grinding.html>.
- [96] **Seidel, H.** *Der Mechanismus des Siliziumätzens in Alkalischen Lösungen*. FU Berlin. 1986. Dissertation.
- [97] **Fujitsuka, N., et al.** Aluminum Protected Silicon Anisotropic Etching Technique Using TMAH with an Oxidizing Agent and Dissolved Si. *R&D Review of Toyota CRDL*. 2004, 39, No. 2.
- [98] **Yan, G., et al.** An improved TMAH Si-etching solution without attacking exposed aluminum. *Sensors and Actuators*. 2001, 89, S. 135-141.
- [99] **Glembocki, O.J., et al.** Hydration Model for the Molarity Dependence of the Etch Rate of Si in Aqueous Alkali Hydroxides. *Journal of The Electrochemical Society*. 1991, 138, Issue 4, S. 1055-1063.
- [100] **Kendall, D.L.** A new theory for the anisotropic etching of silicon and some underdeveloped chemical micromachining concepts. *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 1990, 8, S. 3598-3605.
- [101] **Palik, E.D., et al.** Etching roughness for(100) silicon surfaces in aqueous KOH. *Journal of Applied Physics*. 1991, 70, No. 6, S. 3291-3300.
- [102] **Conway, E.M. und Cunnane, V.J.** Electrochemical characterization of Si in tetra-methyl ammonium hydroxide (TMAH) and TMAH:Triton-X-100 solutions under white light effects. *Journal of Micromechanics and Microengineering*. 2002, 12, S. 136-148.
- [103] **Kuntman, A.** Anisotropic etching of silicon with ultrasonic effect. *Journal of Materials Science Letters*. 1992, 11, S. 1274-1275.
- [104] **Ohwada, K., et al.** Uniform groove-depths in (110) Si anisotropic etching by ultrasonic waves and application to accelerometer fabrication. *Sensors and Actuators A*. 1995, 50, S. 93-98.

- [105] **Baum, T. und Schiffrin, D.J.** AFM study of surface finish improvement by ultrasound in the anisotropic etching of Si(100) in KOH for micromachining applications. *Journal of Micromechanics and Microengineering*. 1997, 7, S. 338-342.
- [106] **Chen, J., et al.** Study of anisotropic etching of (100) Si with ultrasonic agitation. *Sensors and Actuators A*. 2002, 96, S. 152-156.
- [107] **Walczak, R und Dziuban, J.A.** Fast wet anisotropic etching of silicon utilizing microwave treatment of KOH etchant. *Measurement Science and Technology*. 2006, 17, S. 38-44.
- [108] **Dziuban, J.A.** Microwave enhanced fast anisotropic etching of monocrystalline silicon. *Sensors and Actuators A*. 2000, 85, S. 133-138.
- [109] **Walczak, R. und Dziuban, J.A.** Microwave enhanced wet anisotropic etching of silicon utilizing a memory effect of KOH activation - a remote E2MSi process. *Sensors and Actuators A*. 2004, 116, S. 161-170.
- [110] **Campbell, S.A., et al.** Inhibition of pyramid formation in the etching of Si p(100) in aqueous potassium hydroxide-isopropanol. *Journal of Micromechanics and Microengineering*. 1995, 5, No. 3, S. 209-218.
- [111] **Moldovan, C., et al.** Anisotropic etching of silicon in a complexant redox alkaline system. *Sensors and Actuators B*. 1999, 58, S. 438-449.
- [112] **Nguyen, N.-T.** *Micromixers: Fundamentals, Design, and Fabrication*. s.l. : William Andrew Publishing, 2007. ISBN-10: 081551543X.
- [113] **Laube, P.** Halbleitertechnologie von A-Z. [Online] [Zitat vom: 04. November 2015.] <http://www.halbleiter.org/>.
- [114] **Kleptsyn, V.F. und Smits, J.G.** Temperature Dependent Etching of (100) and (110) Silicon in NaOH and in Tetramethyl-Ammonium Hydroxide. *Sensors and Materials*. 2002, 14, No. 8, S. 415-428.
- [115] **Vázquez, É., et al.** Anisotropic etching of silicon in a two-component alkaline solution. *Journal of Micromechanics and Microengineering*. 2003, 13, S. 165-169.
- [116] **Yam, J.D.I., Santiago-Aviles, J.J. und Zemel, J.N.** An investigation of the anisotropic etching of (100) silicon using cesium hydroxide. *Sensors and Actuators A*. 1991, 29, S. 121-126.
- [117] **Ju, C. und Hesketh, P.J.** High index plane selectivity of silicon anisotropic etching in aqueous potassium hydroxide and cesium hydroxide. *Thin Solid Films*. 1992, 215, S. 58-64.
- [118] **Wang, T., Surve, S. und Hesketh, P.J.** Anisotropic Etching of Silicon in Rubidium Hydroxide. *Journal of The Electrochemical Society*. 1994, 141, No. 9, S. 2493-2497.
- [119] **Schnakenberg, U., Benecke, W. und Lochel, B.** NH₄OH-based Etchants for Silicon Micromachining. *Sensors and Actuators*. 1990, 21-23, S. 1031-1035.
- [120] **Declercq, M.J., Gerzberg, L. und J.D., Meindl.** Optimization of the Hydrazine-Water Solution for Anisotropic Etching of Silicon in Integrated Circuit Technology. *Journal of The Electrochemical Society*. 1975, 12, No. 4, S. 545-552.
- [121] **Mehregany, M. und Senturia, S.D.** Anisotropic etching of silicon in hydrazine. *Sensors and Actuators*. 1988, 13, No. 4, S. 375-390.
- [122] **Gajda, M.A., et al.** Anisotropic etching of silicon in hydrazine. *Sensors and Actuators A*. 1994, 40, No. 3, S. 227-236.
- [123] **Mizuho Information & Research Institute, Inc.** Etching rate database ODETTE. [Online] [Zitat vom: 16. November 2015.] <http://www.mizuho-ir.co.jp/english/solution/microcad/odette.html>.
- [124] **Birmann, K., Zimmer, M. und Rentsch, J.** Controlling the Surface Tension of Alkaline Etching Solutions. *Proceedings - Presented at the 24th European PV Energy Conference and Exhibition*. 21-25. September 2009, S. 1-4.
- [125] **Palik, E.D., Bermudez, V.M. und Glembocki, O.J.** Ellipsometric study of orientation dependent etching of silicon in aqueous KOH. *Journal of The Electrochemical Society*. 1985, 132(4), S. 871-884.
- [126] **Palik, E.D., Glembocki, O.J. und Heard, JR.** Study of bias-dependent etching of Si in aqueous KOH. *Journal of The Electrochemical Society*. 1987, 134(2), S. 404-409.
- [127] **Glembocki, O.J., et al.** Hydration model for the molarity dependence of the etch rate of Si in aqueous alkali hydroxides. *Journal of The Electrochemical Society*. 1991, 138, S. 1055-1063.
- [128] **Zubel, I., et al.** Silicon anisotropic etching in alkaline solutions IV - The effect of organic and inorganic agents on silicon anisotropic etching process. *Sensors and Actuators A*. 2001, 87, S. 163-171.
- [129] **Gosálvez, M.A., et al.** An atomistic introduction to anisotropic etching. *Journal of Micromechanics and Microengineering*. 2007, 17, No. 4, S. 1-26.
- [130] **Paranjape, M., et al.** Characterization of TMAHW silicon etchant using ammonium persulfate as an oxidizing agent. *Proceedings - IEEE Canadian Conference on Electrical and Computer Engineering*. 1999, Vol. 3, S. 1627-1631.

- [131] **Sonphao, W.; Chaisirikul, S.** Silicon anisotropic etching of TMAH solution. *Proceedings ISIE International Symposium on Industrial Electronics*. 2001, 3, S. 2049-2052.
- [132] **Chen, P.-H., et al.** The characteristic behavior of TMAH water solution for anisotropic etching on both Silicon substrate and SiO₂ layer. *Sensors and Actuators A*. 2001, 93, S. 132-137.
- [133] **Zubel, I. und Kramkowska, M.** The effect of isopropyl alcohol on etching rate and roughness of (100) Si surface etched in KOH and TMAH. *Sensors and Actuators A*. 2001, 93, S. 138-147.
- [134] **Biswas, K., et al.** Bulk micromachining of silicon in TMAH-based etchants for aluminum passivation and smooth surface. *Microelectronics Journal*. 2006, 37, No.4, S. 321-327.
- [135] **Dutta, S., et al.** Comparison of etch characteristics of KOH, TMAH and EDP for bulk micromachining of silicon (110). *Microsystem Technologies*. 2005, 17, S. 1621-1628.
- [136] **Sakaino, K. und Adachi, S.** Study of Si(100) surfaces etched in TMAH solution. *Sensors and Actuators A*. 2001, 88, S. 71-78.
- [137] **Hynninen, T., et al.** Effect of Cu impurities on wet etching of Si(110): formation of trapezoidal hillocks. *New Journal of Physics*. 2008, 10, S. 1-20.
- [138] **Zubel, I. und Kramkowska, M.** Analysis of Interaction of Surfactant Molecules with Si(hkl) Planes on the Basis of Anisotropic Etching in Alkaline Solutions. *Acta Physica Polonica, A*. 2009, Vol. 116, S. 105-107.
- [139] **Schröder, H., Obermeier, E. und Steckenborn, A.** Micropyramidal hillocks on KOH etched {100} silicon surfaces: formation, prevention and removal. *Journal of Micromechanics and Microengineering*. 1999, 9, No. 2.
- [140] **Landsberger, L.M., et al.** On hillocks generated during anisotropic etching of Si in TMAH. *Journal of Microelectromechanical Systems*. 1996, 5, No. 2, S. 106-116.
- [141] **Gosálvez, M.A. und R.M. Nieminen, R.M.** Surface morphology during anisotropic wet chemical etching of crystalline silicon. *New Journal of Physics*. 2003, 5, S. 1-28.
- [142] **Choi, W.K., et al.** Characterisation of pyramid formation arising from the TMAH etching of silicon. *Sensors and Actuators, A*. 1998, 71, No. 3, S. 238-243.
- [143] **Tanaka, H., et al.** Effects of small amount of impurities on etching of silicon in aqueous potassium hydroxide solutions. *Sensors and Actuators*. 2000, 82, S. 270-273.
- [144] **Tanaka, H., et al.** Characterization of anisotropic wet etching properties of single crystal silicon - Effects of ppb-level of Cu and Pb in KOH solution. *Sensors and Actuators A*. 2006, 128, S. 125-131.
- [145] **Tan, S.-S., et al.** Process induced hillock defects on anisotropically etched silicon. *Proceedings - Micro Electro Mechanical Systems, IEEE Workshop on MEMS. Oiso, Japan*. 1994, S. 229-234.
- [146] **Bressers, P.M.M.C. und Kelly, J.J.** Surface Morphology of p-Type (100) Silicon Etched in Aqueous Alkaline Solution. *Journal of The Electrochemical Society*. 1996, 143, No. 5, S. 1744-1750.
- [147] **Yang, C.-R., Yang, C.-H. und Chen, P.-Y.** Study on anisotropic silicon etching characteristics in various surfactant-added tetramethyl ammonium hydroxide water solutions. *Journal of Micromechanics and Microengineering*. 2005, 15, S. 2028-2037.
- [148] **Shikida, M., et al.** Surface roughness of single-crystal silicon etched by TMAH solution. *Sensors and Actuators A*. 2001, 90, S. 223-231.
- [149] **Merlos, A., et al.** TMAH/IPA anisotropic etching characteristics. *Sensors and Actuators A Physical*. 1993, Vol. 37-38, S. 737-743.
- [150] **Zubel, I.** The influence of atomic configuration of (hkl) planes on adsorption processes associated with anisotropic etching of silicon. *Sensors and Actuators A*. 2001, 94, S. 76-86.
- [151] **Resnik, D., et al.** The role of Triton surfactant in anisotropic etching of {110} reflective planes on (100) silicon. *Journal of Micromechanics and Microengineering*. 2005, 15, S. 1174-1183.
- [152] **Yang, C.-R., et al.** Effects of mechanical agitation and surfactant additive on silicon anisotropic etching in alkaline KOH solution. *Sensors and Actuators A*. 2005, 119, S. 263-270.
- [153] **Yang, C.-R., et al.** Effects of various ion-typed surfactants on silicon anisotropic etching properties in KOH and TMAH solutions. *Sensors and Actuators A*. 2005, 119, S. 271-281.
- [154] **Blume, R.** Ein Vergleich von Alkoholen - Die Kettenlänge macht's! [Online] Prof. Blumes Bildungsserver für Chemie, Oktober 2009. <http://www.chemieunterricht.de/dc2/r-oh/a-homologe.htm>.
- [155] **Breitmaier, E. und Jung, G.** *Organische Chemie - Grundlagen, Verbindungsklassen, Reaktionen, Konzepte, Molekülstruktur, Naturstoffe*. 6. s.l. : Thieme, 2009. ISBN-10: 3135415066.
- [156] **DISCO, Kiru-Kezuru-Migaku Technologies.** Laser Application. [Online] Juni 2015. [Zitat vom: 11. November 2015.] <http://www.disco.co.jp/eg/products/catalog/pdf/laser.pdf>.
- [157] **Letzkus, F.** *Membran- und Struktur-Ätzprozesse für großflächige Projektionsmasken in der Nanolithografie*. Institut für Mikroelektronik. Universität Stuttgart : s.n., 2003. Dissertation.

- [158] **Gosálvez, M.A., et al.** Apparent activation energy during surface evolution by step formation and flow. *New Journal of Physics*. 2006, 8, S. 1-11.
- [159] **WomenInMining.org**. [Online] Januar 2003. [Zitat vom: 08. November 2015.] <http://www.womeninmining.org/pdfs/Surfactants.pdf>.
- [160] **Fainerman, V.B., Miller, R. und Joos, P.** The measurement of dynamic surface tension by the maximum bubble pressure method. *Colloid and Polymer Science*. 1994, 272, No. 6, S. 731-739.
- [161] **Xu, Y. W., Michael, A. und Kwok, C.Y.** Wet anisotropic etching by TMAH with NCW-1002 surfactant on crystalline silicon surface. *Proceedings - SPIE 7269 - Micro- and Nanotechnology - Materials, Processes, Packaging, and Systems IV*. 2008, S. 1-9.
- [162] **Eindhoven, W.G.** *Semiconductor device having a mesa structure for surface voltage breakdown*. US5773874A General Instrument Corporation, Juni 1998.
- [163] **Breymesser, A., et al.** *Power semiconductor component with vertical edge termination*. 2009P51283US [Hrsg.] Infineon Technologies Austria AG. Villach (AT), April 2010. Intern, Status: Abandoned/not pursued.
- [164] **Gosálvez, M.A., et al.** Faster simulations of step bunching during anisotropic etching: formation of zigzag structures on Si(110);. *Journal of Micromechanics and Microengineering*. 2007, 17, No. 4, S. 27-37.
- [165] **Park, T.G., et al.** Fabrication of Megasonic-Agitated Module for Improving the Characteristics of Wet Etching. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2008, 47, No. 6, S. 5262-5269.
- [166] **German Sonic Ultraschallanlagen GmbH**. German Sonic. [Online] [Zitat vom: 09. November 2015.] <http://www.german-sonic.de/funktionsweise/index.html>.
- [167] **Jänsch, R.** Die 10 zuaelligsten, wissenschaftlichen Errungenschaften. [Online] CHIP Communications GmbH. [Zitat vom: 09. November 2015.] <http://www.zehn.de/die-10-zuaelligsten-wissenschaftlichen-errungenschaften-8046603-0>.
- [168] **Schulze, L. und Schümann, D.** Cleaning Excellence Center. [Online] 2010. [Zitat vom: 09. November 2015.] Tagungsbeitrag zum Workshop - Nasschemische Reinigung – Optimal beherrschen! . http://cec-leonberg.de/fileadmin/fachbeitraege/2010_01_SITA_Nasschemische_Reinigung_optimal_beherrschen.pdf.
- [169] **Adam, G., Peter Läger, P. und Stark, G.** *Physikalische Chemie und Biophysik*. 4. s.l. : Springer, 2006. ISBN-10: 3540000666.
- [170] **Licht, S.** pH Measurement in Concentrated Alkaline Solutions. *Analytical Chemistry*. 1995, 57 (2), S. 514-519.
- [171] **Degner, R.** *pH-Messung: Der Leitfaden für Praktiker*. 1. s.l. : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. ISBN-10: 3527323597.
- [172] **Bier, A.** Praxisbericht Laboranalytik & Prozess-Messtechnik Elektrochemie Redox Messung - RedOx - Einführung in die Redox Messung. [Online] März 2010. <http://de.hach.com/asset-get.download.jsa?id=25593611951>.
- [173] **Bier, A. (Hach Lange GmbH)**. Praxisbericht Laboranalytik & Prozess-Messtechnik Elektrochemie Redox Messung - Redox-Potential: Eine anspruchsvolle Messung. [Online] April 2010. de.hach.com/asset-get.download.jsa?id=25593611800.
- [174] **Sartorius AG**. Handbuch der Elektroanalytik Teil 3 - Die elektrische Leitfähigkeit. [Online] Februar 2007. [Zitat vom: 04. Dezember 2015.] https://www.sartorius.de/fileadmin/fm-dam/DDM/Lab-Products-and-Services/Others/Electrochemistry/Brochures/BRO-ElektroAnalytik_Handbuch_Teil_3-d.pdf;
- [175] **HAW Hamburg**. Praktikum – Allgemeine und Anorganische Chemie Leitfähigkeit/Löslichkeit. [Online] September 2008. [Zitat vom: 04. Dezember 2015.] http://www.haw-hamburg.de/fileadmin/user_upload/FakLS/08LABORE/Chemie/2AC-Labor/PraktikaChemie1/05_Loeslichkeit_01.pdf.
- [176] **Boeck, G.** *Kurzlehrbuch Chemie*. 2. s.l. : Thieme, 2008. ISBN-10: 3131355220.
- [177] **Luxbacher, T. und Platthaus, M.** Zetapotenzial als Indikator für Oberflächeneigenschaften. [Online] 2007. [Zitat vom: 04. Dezember 2015.] <http://www.laborpraxis.vogel.de/meldungsarchiv/articles/105140/>.
- [178] **Malvern Instruments**. Zeta Potential An Introduction in 30 Minutes. [Online] März 2005. [Zitat vom: 04. Dezember 2015.] <http://www3.nd.edu/~rroeder/ame60647/slides/zeta.pdf>.
- [179] **Zeta-Meter, Inc.** Zeta Potential: A Complete Course in 5 Minutes. [Online] Juli 1997. [Zitat vom: 04. Dezember 2015.] <http://www.zeta-meter.com/5min.pdf>.
- [180] **Masutani, G. und Stenstrom, M.K.** *A Review of Surface Tension Measuring Techniques, Surfactants and, their implications for Oxygen Transfer in Wastewater Treatment Plants*. University of California, Los Angeles : Water Resources Program - School of Engineering and Applied Science, 1984.

- [181] **Skobeleva, O.A., Aleeva, S.V. und Koksharov, S.A.** Influence of surfactants on the solubility of oxygen in alkaline solutions. *Physical Chemistry of Solutions - Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2012, Volume 86, Issue 10, S. 1512-1514.
- [182] **Haiss, W., et al.** Surface termination and hydrogen bubbles adhesion on Si(100) surfaces during anisotropic dissolution in aqueous KOH. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2006, 597, S. 1-12.
- [183] **Reibnegger, G.; Windischhofer, W.** Seminar: Photometrie - Chemie für Mediziner. [Online] November 2009. https://www.physiological-chemistry.at/uploads/media/Seminar_Photometrie.pdf.
- [184] **Bechmann, W. und Schmidt, J.** *Struktur- und Stoffanalytik mit spektroskopischen Methoden*. s.l. : Teubner Verlag, 2000. ISBN-10: 3519035529.
- [185] **Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg.** Lexikon der Chemie - Raman-Spektroskopie. [Online] 1998. [Zitat vom: 04. Dezember 2015.] <http://www.spektrum.de/lexikon/optik/raman-spektroskopie/2746>.
- [186] **Steiner-Ander, A.** *Untersuchungen zur Tensidverteilung in Reinigungsbädern in der Metall verarbeitenden Industrie*. Technische Universität Chemnitz. 2001. Dissertation.
- [187] **Weis, J.** *Ionenchromatographie*. 3. s.l. : Wiley-VCH, 2001. ISBN-10: 3527287027.
- [188] **Kramkowska, M. und Irena Zubel, I.** Silicon anisotropic etching in KOH and TMAH with modified surface tension. *Procedia Chemistry*. 2009, 1(1), S. 774-777. Proceedings of the Eurosensors XXIII conference.
- [189] **Serantoni, M. und Cunnane, V.J.** Time dependence study of the anisotropic etching of silicon by electrochemical impedance spectroscopy and atomic force microscopy. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2003, Vol. 548, S. 49-67.
- [190] **Miney, P.G. und Cunnane, V.J.** An investigation into the use of an anodic reverse peak to study the growth of anodic oxides on (100) orientated silicon in tetramethylammonium hydroxide (TMAH). *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2003, 545, S. 73-82.
- [191] **Luxbacher, T.; Platthaus, M.** Laborpraxis. [Online] Mai 2007. [Zitat vom: 09. November 2015.] <http://www.laborpraxis.vogel.de/meldungsarchiv/articles/105140/>.
- [192] **Ashruf, C.** *Galvanic Etching of Silicon: For fabrication of micromechanical structures*. s.l. : IOS Press, 2000. ISBN-10: 9040720010.
- [193] **Chattoraj, D.** *Adsorption and the Gibbs Surface Excess*. s.l. : Springer Verlag, 2013. ISBN-10: 1461583357.
- [194] **Stapf, J.** *Bestimmung der dynamischen Oberflächenspannung mit Hilfe der Blasendruckmethode*. Fakultät für Physik und Astronomie, Ruprecht-Karls-Universität. Heidelberg : s.n., 2010. Diplomarbeit.
- [195] **Hartland, S.** *Surface and Interfacial Tension: Measurement, Theory, and Applications*. s.l. : Marcel Dekker Inc., 2004. ISBN-10: 0824750349.
- [196] **Matubayasi, N.** *Surface Tension and Related Thermodynamic Quantities of Aqueous Electrolyte Solutions*. s.l. : CRC Press, 2013. ISBN-10: 1466517409.
- [197] **SITA Messtechnik GmbH.** Oberflächenspannung. [Online] 2015. [Zitat vom: 04. Dezember 2015.] <http://www.sita-lab.com/wissen-service/grundlagen-zu-sita-lab-solutions/oberflaechenspannung/uebersicht/>.
- [198] **TU Dortmund.** *Kritische Mizellkonzentration (CMC) aus der Oberflächenspannung*. Physikalische Chemie, TU Dortmund. 2015. Praktikumsversuch Nr. A44.
- [199] **Davison, G. und Lane, B.C.** *Additives in Water Borne Coatings*. s.l. : Royal Society of Chemistry, 2003. ISBN-13: 978-0-85404-613-3.
- [200] **Wikipedia, Die freie Enzyklopädie - Eötvössche Regel.** [Online] April 2015. [Zitat vom: 09. November 2015.] https://de.wikipedia.org/wiki/E%C3%B6tv%C3%B6ssche_Regel.
- [201] **Gittens, G.J.** Variation of surface tension of water with temperature. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1969, 30, No. 3, S. 406-412.
- [202] **Universität Bayreuth.** Versuch: Oberflächenspannung. *Physikalische Chemie - Grundpraktikum*. [Online] Januar 2008. [Zitat vom: 25. Juni 2010.]
- [203] **Wikipedia, Die freie Enzyklopädie - Mizellen.** [Online] Wikimedia Foundation Inc., April 2016. [Zitat vom: 09. November 2015.] <https://de.wikipedia.org/wiki/Mizellen>.
- [204] **Atkins, P.W. und de Paula, J.** *Physikalische Chemie*. 4. s.l. : Wiley-VCH, 2006. ISBN-10: 3527315462.
- [205] **Snoyek, M.** CMC. [Online] Krüss GmbH, Dezember 2014. [Zitat vom: <http://www.kruss.de/de/service/schulung-theorie/glossar/cmc/>. Dezember 2015.]
- [206] **Johansson, I. und Somasundaran, P.** *Handbook for Cleaning/Decontamination of Surfaces*. s.l. : Elsevier Science & Technology, 2006. ISBN-10: 0444516646.

- [207] **Krüss GmbH.** Force Tensiometer – K100. [Online] Oktober 2014. [Zitat vom: 04. Dezember 2015.] <http://kidb.kruss.de/fileadmin/kruss-website/brochures/kruss-bro-k100-de.pdf>.
- [208] **Ciaston, M.; Pibiri, E.** Mit dem Thema Oberflächenspannung. [Online] 2006. <http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC5-Grenzf/Oberflaechenspannung.pdf>.
- [209] **Schümann, D.** Prozessparameter Oberflächenspannung - Analyse und Überwachung von Tensiden. *JOT Journal für Oberflächentechnik*. 2012, Volume 52, Issue 3, S. 84-86.
- [210] **IMETER - MSB Breitwieser.** Oberflächenspannung. [Online] August 2013. [Zitat vom: 04. Dezember 2015.] <http://www.imeter.de/imeter-methoden/oberflaechenspannung-und-grenzflaechenspannung/oberflaechenspannung-grenzflaechenspannung.html>.
- [211] **Moser, O.; Adriana Gregorova, A.** Laborübung und Exkursion Chemische Technologie - Fortgeschrittene Polymerverarbeitung. [Online] März 2011. http://ictm.tugraz.at/files/attachments/6848/133955_Microsoft_Word_-_LU-EX-Skriptum-fortgeschrittene_Polymerverarbeitung_2011.pdf.
- [212] **Lauth, G.J. und Kowalczyk, J.** *Einführung in die Physik und Chemie der Grenzflächen und Kolloide*. s.l. : Springer Spektrum, 2015. ISBN-10: 3662470179.
- [213] **Jaccodine, R.J.** Surface Energy of Germanium and Silicon. *Journal of The Electrochemical Society*. 1963, 110 (12), S. 1293-1294.
- [214] **SITA Messtechnik GmbH.** SITA pro line t15. [Online] 2015. [Zitat vom: 04. Dezember 2015.] <http://www.sita-lab.com/produkte/sita-tensiometer/sita-pro-line-t15/>.
- [215] **Sugden, S.** The determination of surface tension from the maximum pressure in bubbles. *Journal of the Chemical Society, Part II*. 1924, S. 27-31.
- [216] **Fainerman, V.B., et al.** Application of the maximum bubble pressure technique for dynamic surface tension studies of surfactant solutions using the Sugden two-capillary method. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2006, 304, No. 1, S. 222-225.
- [217] **Barthlott, W. und Neinhuis, C.** Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. *Planta*. 1997, 202, No. 1, S. 1-8.
- [218] **Fürstner, R., Neinhuis, C. und Barthlott, W.** Der Lotus-Effekt: Selbstreinigung mikrostrukturierter Oberflächen. *Nachrichten aus der Chemie*. 2000, 48, No. 1, S. 24-28.
- [219] **Bremus-Köbberling, E.A.** *Strukturierung und Modifizierung von Polymeren mit UV-Laserstrahlung für Life Science Anwendungen*. Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen : Mainz GmbH Aachen, 2004. Dissertation. ISBN-13: 3-86130-400-7.
- [220] **Viel, B.** *Strukturierte Kolloidpartikel für ultrahydrophobe, schmutzabweisende Oberflächen*. Fachbereich Chemie, TU Darmstadt. 2008. Dissertation.
- [221] **Wikipedia, Die freie Enzyklopädie - Elektrochemische Doppelschicht.** [Online] Elektrochemische Doppelschicht, 12. Juni 2016. [Zitat vom: 09. November 2015.] https://de.wikipedia.org/wiki/Elektrochemische_Doppelschicht.
- [222] **Krüss GmbH.** Diffusions- & Adsorptionskoeffizient. [Online] Dezember 2013. [Zitat vom: 06. November 2013.] <http://archive-de.com/page/3258423/2013-12-04/http://www.kruss.de/de/theorie/messungen/blasendruck/diffusions-adsorptionskoeffizient.html>.
- [223] **Joos, P. und Rillaerts, E.** heory on the determination of the dynamic surface tension with the drop volume and maximum bubble pressure methods. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1981, 79, No. 1, S. 96-100.
- [224] **Ward, A.F.H. und Tordai, L.,.** Time-dependency of boundary tensions of solutions. I. The role of diffusion in time effects. *The Journal of Chemical Physics*. 1946, 14, S. 453-461.
- [225] **Kolasinski, K.W.** *Surface Science - Foundations of Catalysis and Nanoscience*. s.l. : John Wiley & Sons, 2002.
- [226] **Schuler, H.** *Prozessführung* . s.l. : Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 1999. ISBN-10: 3486234773.
- [227] **Breymesser, A., et al.** *Semiconductor device including a vertical edge termination structure and method of manufacturing*. US 20150279930 A1 [Hrsg.] Infineon Technologies AG. Villach (AT), Oktober 2015.
- [228] **Kendall, D.L.** Vertical Etching of Silicon at very high aspect ratios. *Annual Review of Materials Science*. 1979, 9, S. 373-403.
- [229] **Powell, O. und Harrison, H.B.** Anisotropic etching of {100} and {110} planes in (100) silicon. *Journal of Micromechanics and Microengineering*. 2001, 11, S. 217-220.
- [230] **Philipsen, H.G.G. und Kelly, J.J.** Influence of chemical additives on the surface reactivity. *Electrochimica Acta*. 2009, 54, S. 3526-3531.
- [231] **Zubel, I.** Silicon anisotropic etching in alkaline solutions II - On the influence of anisotropy on the smoothness of etched surfaces. *Sensors and Actuators A*. 1998, 70, S. 260-268.

- [232] **Brockmeier, A., et al.** Surface tension and its role for vertical wet etching of silicon. *Journal of Micromechanics and Microengineering*. 2012, 22, No. 12.
- [233] **Brockmeier, A., Santos Rodriguez, F.J. und Hilleringmann, U.** The influence of surface tension on anisotropic wet etching. *Proceedings - MME 2012, TU Ilmenau*. 2012.
- [234] **Sato, K., et al.** Roughening of single-crystal silicon surface etched by KOH water solution. *Sensors and Actuators A*. 1999, 73, No.1-2, S. 122-130.
- [235] **Volkov, A.G., Paula, S. und Deamer, D.W.** Two mechanisms of permeation of small neutral molecules and hydrated ions across phospholipid bilayers. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*. 1997, Volume 42, Issue 2, S. 153-160.
- [236] **Korchnoy, V.** Investigation of Choline Hydroxide for Selective Silicon Etch from a Gate Oxide Failure Analysis Standpoint. *Proceedings - 28th International Symposium for Testing and Failure Analysis (ASM International)*. 2002, S. 325-331.
- [237] **Tansel, B., et al.** Significance of hydrated radius and hydration shells on ionic permeability during nanofiltration in dead end and cross flow modes. *Separation and Purification Technology*. 2006, 51(1), S. 40-47.
- [238] **Sangwal, K.** *Etching of Crystals: Theory, Experiment and Application*. s.l. : North Holland, 1987. ISBN-10: 0444568387.
- [239] **Beblo, A.D. und Veenstra, R.D.** Monovalent cation permeation through the connexin40 gap junction channel. Cs, Rb, K, Na, Li, TEA, TMA, TBA, and effects of anions Br, Cl, F, acetate, aspartate, glutamate, and NO₃. *The Journal of General Physiology*. 1997, 109(4), S. 509-522.
- [240] **David, F., Vokhmin, V. und Ionova, G.** Water characteristics depend on the ionic environment. Thermodynamics and modelisation of the aquo ions. *Journal of Molecular Liquids*. 2001, 90(1), S. 45-62.
- [241] **Pecharsky, V. und Zavalij, P.** *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. s.l. : Springer Verlag, 2008. ISBN-10: 0387095780.
- [242] **Legon, A.C. und Thorn, J.C.** Does the vapour of trimethylphosphonium bromide contain ion pairs (CH₃)₃PH⁺... Br⁻ ? An answer from the rotational spectrum. *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions*. 1993, 89(18), S. 3319-3324.
- [243] **Kim, H.-S., et al.** Fabrication of a vertical sidewall using double-sided anisotropic etching of 100 oriented silicon. *Journal of Micromechanics and Microengineering*. 2012, 22, No. 9.
- [244] **Barthelmess, R. und Schmidt, G.** *Power semiconductor component having a mesa edge termination. US6696705B1* [Hrsg.] Eupec Europaeische Gesellschaft Fuer Leistungshalbleiter Mbh & Co. KG. Februar 2004.
- [245] **Freywald, K.** *Verfahren zum Erzeugen hermetisch dicht geschlossener dielektrisch isolierender Trenngräben. DE10257098B4* [Hrsg.] X-Fab Semiconductor Foundries AG. Mai 2005.
- [246] **Théolier, L., et al.** A new junction termination technique - the Deep Trench Termination (DT²). *Proceedings - 21st International Symposium Power Semiconductor Devices & IC's (ISPSD)*. Barcelona. 2009.
- [247] **Völklein, F. und Zetterer, T.** *Praxiswissen Mikrosystemtechnik*. s.l. : Vieweg+Teubner Verlag, 2006. ISBN-10: 3528138912.
- [248] **Esteruelas, M.A., et al.** Thermal properties of polynorbornene (cis- and trans-) and hydrogenated polynorbornene. *Polymer Bulletin*. 2007, 58, No. 5, S. 923-931.
- [249] **Grove, N.R., et al.** Functionalized Polynorbornene Dielectric Polymers - Adhesion and Mechanical Properties. *Journal of Polymer Science - Part B: Polymer Physics*. 1999, 37, S. 3003-3010.
- [250] **Cauwer, Ilse De (Fujifilm USA).** Durimide 7500 - Photosensitive Polyimide Precursor. [Online] September 2012. https://www.fujifilmusa.com/shared/bin/Durimide%207500_US12.pdf.
- [251] **DOW - The Dow Chemical Company.** CYCLOTENE 4000 Series - Advanced Electronic Resins (Photo BCB). [Online] Februar 2005. [Zitat vom: 04. Dezember 2015.] http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_0055/0901b80380055101.pdf.
- [252] **Epoxy Technology, Inc.** EPO-TEK 353ND - Epoxy Technology. [Online] März 2015. [Zitat vom: 04. Dezember 2015.] http://www.epotek.com/site/administrator/components/com_products/assets/files/Style_Uploads/353ND.pdf.
- [253] **Corp., MicroChem.** SU-8 3000 Permanent Epoxy Negative Photoresist. [Online] Oktober 2011. <http://microchem.com/pdf/SU-8%203000%20Data%20Sheet.pdf>.
- [254] **Dow Corning Corporation.** WL-5150 Photodefinable Spin-On Silicone. [Online] April 2004. [Zitat vom: 04. Dezember 2015.] <http://snf.stanford.edu/pipermail/specmat/attachments/20060707/b390f0fa/attachment-0001.pdf>.

- [255] **Dominguez, M., et al.** Effects of Curing Time on Properties of Spin-On Glass as Low-Temperature Insulator. *Proceedings - Materials Research Society*. 2012, Vol. 1436.
- [256] **Nguyen Nhu, T.** *Spin-On Glass: Materials and Applications in Advanced IC Technologies*. Department of Electrical Engineering, University of Twente. Enschede, Niederlande : s.n., 1999. Thesis.
- [257] **Bhusari, D., et al.** Fabrication of air-channel structures for microfluidic, microelectromechanical, and microelectronic applications. *Journal of Microelectromechanical Systems*. 2001, 10, No. 3.
- [258] **Shick, R.A., et al.** Avatre Dielectric Polymers for Electronic Packaging. *Advancing. Microelectronics*. 1998, 25(5), S. 13-14.
- [259] **Engineering System Co., Ltd.** *Q-Jet - Electrostatic Dispensing*. [Interne Kommunikation] Nagano, Japan : s.n., 2015.
- [260] **DOW - The Dow Chemical Company.** CYCLOTENE Advanced Electronics Resins - AP3000 Adhesion Promoter. [Online] [Zitat vom: 11. November 2015.] <http://www.dow.com/webapps/lit/litorder.asp?filepath=cyclotene/pdfs/noreg/618-00240.pdf&pdf=true>.
- [261] **DOW - The Dow Chemical Company.** Processing Procedures for BCB Adhesion. [Online] Juni 2007. [Zitat vom: 11. November 2015.] http://www.dow.com/cyclotene/docs/bcb_adhesion.pdf.
- [262] **DOW - The Dow Chemical Company.** Processing Procedures for CYCLOTENE 3000 Series Resins. [Online] April 2008. [Zitat vom: 11. November 2015.] http://www.dow.com/cyclotene/docs/cyclotene_3000_dry_etch.pdf.
- [263] **Schier, M.** Reactive Ion Etching of Benzocyclobutene Using a Silicon Nitride Dielectric Etch Mask. *Journal of The Electrochemical Society*. 1995, 142(9), S. 3238-3240.
- [264] **Baklanov, M.R., et al.** Effects of oxygen and fluorine on the dry etch characteristics of organic low-k dielectrics. *Vacuum Science and Technology B*. 1999, 17, 372.
- [265] **Schmidt, G., et al.** *Method of Manufacturing a Semiconductor Device including a Dielectric Structure. US20140038413A1* [Hrsg.] Infineon Technologies Austria AG. Villach (AT), Februar 2014.
- [266] **Théolier, L., et al.** A New Junction Termination Using a Deep Trench Filled With BenzoCycloButene. *Electron Device Letters, IEEE*. 2009, 30, No. 6.
- [267] **Ashmore, C.** Stencil Printing Process Tools for Miniaturisation and High Yield Processing. [Online] Mai 2012. [Zitat vom: 11. November 2015.] <http://www.dek.com/sites/default/files/Stencil%20Printing%20Process%20Tools%20for%20Miniaturisation%20and%20High%20Yield%20Processing.pdf>.
- [268] **Le, H.P.** Progress and Trends in Ink-Jet Printing Technology. *Journal of Imaging Science and Technology*. 1998, 42, S. 49-62.
- [269] **Kohl, P.A., et al.** Air-Gaps for Electrical Interconnections. *Electrochemical and Solid-State Letters*. 1998, 1, No. 1.
- [270] **SCHOTT AG.** Schott Technical Glasses. [Online] Mai 1999. [Zitat vom: 11. November 2015.] http://www.jb-electronics.de/downloads/elektronik/nixies/eigenbau/schott_technical_glasses.pdf.
- [271] **Nötzold, K., et al.** Temperature dependent fracture toughness of glass frit bonding layers. *Microsystem Technologies*. 2010, 16, S. 1243-1249.
- [272] **Knechtel, R.** Glass frit bonding: an universal technology for wafer level encapsulation and packaging. *Microsystem Technologies*. 2005, 12, S. 63-68.
- [273] **Ferro Corporation.** Pb-free Sealing Glass Paste for MEMS and Sensors. [Online] Oktober 2008. [Zitat vom: 11. November 2015.] <http://www.ferro.com/non-cms/ems/EPM/content/docs/11-036,%2011-155,%2011-201,%201180A.pdf>.
- [274] **Wiemer, M., Frömel, J. und Gessner, T.** Trends der Technologieentwicklung im Bereich Waferbonden. *Proceedings - 6. Chemnitzer Fachtagung Mikromechanik & Mikroelektronik*. Chemnitz, 2003, S. 178-188.
- [275] **Hassler, J.** *Charakterisierung von Hochtemperaturadhäsiven*. Materialphysik, TU Graz / Infineon Villach. Graz : s.n., 2013. Bachelorarbeit.
- [276] **Knechtel, R.** *Halbleiterwaferbondverbindungen mittels strukturierter Glaszwischen-schichten zur Verkapselung oberflächenmikromechanischer Sensoren auf Waferebene*. TU Chemnitz : Verlag Dr. Hut München, 2005. Dissertation.
- [277] **Knechtel, R., Wiemer, M. und Frömel, J.** Wafer level encapsulation of microsystems using glass frit bonding. *Microsystem Technologies*. 2006, 12, S. 468-472.
- [278] **Zorn, P.** *Entwicklung einer in Glas gekapselten Kühlung für Leistungshalbleiter*. Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik, Technische Universität Graz. 2015. Dissertation.
- [279] **Erne, D. (Amcoss), von Koblinksi, C. (Infineon).** interne Kommunikation - Aushärteprofile für eine Glaspaste auf Basis Borsilikatglas. Villach : s.n., 2013.

- [280] **Chen, Y., et al.** Manufacturing of glass diffractive optics by use of molding process. *Proceedings - ASME 2007 International Manufacturing Science and Engineering Conference*. 2007.
- [281] **Klocke, F., Dambon, O. und Hüntten, M.** Integrative Fertigung von Mikrooptiken. *wt Werkstattstechnik online* 99. 2009, 06, S. 421-425.
- [282] **Prenzel, W.D.** *Jahrbuch 2006 Optik und Feinmechanik*. s.l. : Schiele & Schoen, 2004. ISBN-10: 3794907264.
- [283] **Aixtooling.** Aixtooling GmbH. [Online] 2015. <http://www.aixtooling.de>.
- [284] **Kluge, W.D.** *Ein Beitrag zum Kontaktverhalten von Glas mit Formgebungswerkzeugen*. TU Bergakademie Freiberg. 1989. Dissertation.
- [285] **Falipou, M., et al.** Sticking temperature investigations of glass/metal contacts: Determination of influencing parameters. *Glass Science and Technology*. 1997, 70, No. 5, S. 137-145.
- [286] **Manns, P., Döll, W. und Klee, G.** Glass in contact with mould materials for container production. *Glastechnische Berichte*. 1995, 68, H.12, S. 389-399.
- [287] **Kleer, G., et al.** Keramische Multilayerschichten für Werkzeuge zum Heißformen optischer Gläser. *Symposium - Werkstoffe für die Fertigungstechnik, Werkstoffwoche '96*. 1996, S. 361-366.
- [288] **Torii, H., et al.** *Mold for direct molding of optical glass element. US4606750A* [Hrsg.] Matsushita Electric Industrial Co. Ltd. 1986.
- [289] **Carpenter, L.L., et al.** *Method of molding glass optical elements. US4929265A* [Hrsg.] Corning Inc. 1990.
- [290] **Kashiwagi, Y., et al.** *Method for press molding glass optical elements. US5759221A* [Hrsg.] Matsushita Electric Industrial Co. Ltd. 1998.
- [291] **Yoshinari Kashiwagi, Makoto UmKataoka, H., et al.** *Die for press-molding optical elements. US5700307A* [Hrsg.] Matsushita Electric Industrial Co. Ltd. 1997.
- [292] **Hibino, K., Umetani, M. und Kataoka, H.** *Press-molding die, method for manufacturing the same and glass article molded with the same. US6119485A* [Hrsg.] Matsushita Electric Industrial Co. Ltd. 2000.
- [293] **Aixtooling GmbH.** Ganzheitliche Prozesskettenbetrachtung. [Online] [Zitat vom: 11. November 2015.] http://www.aixtooling.de/technologie/ganzheitliche_prozesskettenbetrachtung.
- [294] **Bresseler, B.; Pongs, G.; Bergs, T.** Pressen von Präzisionsoptiken - Der Schlüssel liegt im Werkzeugbau. [Online] November 2008. [Zitat vom: 11. November 2015.] <http://www.aixtooling.de/page/php/download.php?file=admin/data/files/7196587018.pdf&name=Aixtooling%20Beitrag%20Jahrbuch%20F%26O%202008.pdf>.
- [295] **Nollau, S., et al.** Innovative Optikdesigns durch Präzisionsblankpressen. *Optik & Photonik*. 2011, 6, No. 1.
- [296] **Moore Nanotechnology Systems, LLC.** Nanotech GPM - Ultra Precision Glass Press Molding Machine. [Online] Juni 2009. [Zitat vom: 11. November 2015.] <http://www.nanotechsys.com/wp-content/uploads/file/NewHeaderPDFsJune2009/Nanotech%20GPM.pdf>.
- [297] **Wikipedia, The Free Encyclopedia - Precision glass moulding.** [Online] Mai 2015. [Zitat vom: 05. Dezember 2015.] https://en.wikipedia.org/wiki/Precision_glass_moulding.
- [298] **Klocke, F., Pongs, G.** Präzisionsblankpressen mit Keramikwerkzeugen - Abformung präzisionsoptischer Komponenten aus Glas. *wt-online*. 2004, 03, S. 61-65.
- [299] **SCHOTT - Technical Glass Solutions GmbH, Germany.** SCHOTT BOROFLOAT® 33. [Online] Mai 2009. [Zitat vom: 11. November 2015.] http://psec.uchicago.edu/glass/borofloat_33_e.pdf.
- [300] **Fabrication, Abrisa Technologies - Optical Coatings & Glass.** BOROFLOAT - Borosilicate Float Glass. [Online] Juli 2004. [Zitat vom: 11. November 2015.] <http://abrisa.com/specs/borofloat.complete.7.04.pdf>.
- [301] **SCHOTT North America, Inc.** SCHOTT - Technical Glass Powders and Pastes. [Online] Oktober 2015. [Zitat vom: 09. November 2015.] http://www.us.schott.com/epackaging/english/download/schott-technical-glass-powders_us.pdf.
- [302] **SCHOTT North America, Inc.** SCHOTT - Technical Glass Handbook. [Online] Mai 2014. [Zitat vom: 11. November 2015.] http://www.us.schott.com/epackaging/english/download/schott-brochure-technical-glasses_us.pdf.
- [303] **Breymesser, A., et al.** *Halbleitervorrichtung, Waferanordnung und Verfahren zum Herstellen von Waferanordnungen und Halbleitervorrichtungen. DE102013102135A1* [Hrsg.] Infineon Technologies Austria AG. Villach (AT), September 2013.
- [304] **Bullen Ultrasonic.** Bullentech - Ultrasonic Machining. [Online] [Zitat vom: 11. November 2015.] <http://bullentech.com/contract-machining-services/ultrasonic-machining/>.

- [305] **Fischbach, K.D., et al.** Investigation of the effects of process parameters on the glass-to-mold sticking force during precision glass molding. *Surface and Coatings Technology*. 2010, 205, No. 2, S. 312-319.
- [306] **Goch, G., et al.** Deposition, Machining and Measuring of Novel Hard Coatings. [Buchverf.] E. Brinksmeier, O. Riemer und R.M. Gläbe. *Fabrication of Complex Optical Components*. s.l. : Springer, 2013.
- [307] **Brinksmeier, E., Riemer, O. und Gläbe, R.M.** *Fabrication of Complex Optical Components*. s.l. : Springer Verlag, 2013. ISBN-10: 3642330002.
- [308] **Rieser, D., Spieß, G. und Manns, P.** Investigations on glass-to-mold sticking in the hot forming process. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2008, 354, No. 12-13, S. 1393-1397.
- [309] **Yang, Y.S., et al.** Anti-Sticking Effects of Cr-N and Zr-DLC Films on Microinjection Molding for LGP Applications. *Advanced Materials Research*. 2011, Vol. 179-180, S. 339-344.
- [310] **Moore, R.W.** *Glass fabrication process and mold*. US2201049A [Hrsg.] Gen Electric. 1940.
- [311] **Hülsenberg, D., Harnisch, A. und Bismarck, A.** *Microstructuring of Glasses*. s.l. : Springer, 2008. ISBN-10: 3540262458.
- [312] **David Fischbach, K.D.** *Modeling Sticking Force in Compression Glass Molding Systems*. Industrial and Systems Engineering, The Ohio State University. 2010. Masterthesis.
- [313] **Breymesser, A., et al.** *Form, Verfahren zum Herstellen einer Form und Verfahren zum Bilden eines Formlings*. DE102014119312A1 [Hrsg.] Infineon Technologies Austria AG. Villach (AT), 2015.
- [314] **Saha, B., et al.** Anti-sticking behavior of DLC-coated silicon micro-molds. *Journal of Micromechanics and Microengineering*. 2009, 19, S. 1-7.
- [315] **Liu, Y., Zhang, L., et al.** Effect of C/B ratio in reactants on low-pressure CVD boron-doped carbon deposited from a BCl₃-C₃H₆-H₂ mixture. *Journal of Coatings Technology and Research*. 2009, 6, No. 4, S. 509-515.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Simulation der lokalen Feldstärkenverteilung und Durchbruchspannung U_{DB} an einer Chipkante a) ohne Feldplatte und b) mit Feldplatte. Der Flankenwinkel der Chipkante beträgt 55° . [5]	3
Abbildung 1.2: Numerische Simulation der Äquipotentialverteilung an einer Chipkante a) ohne Randabschluss und b) mit Trench-Randabschluss (nach [2], [6], [7])	4
Abbildung 1.3: Schematische Darstellung möglicher Ausführungsformen für den vertikalen Randabschluss mit a) Mesa-Randabschluss und b) Trench-Randabschluss	4
Abbildung 3.1: Anordnung der kovalenten Silizium-Bindung: a) ebene Darstellung, b) räumliche Darstellung	11
Abbildung 3.2: Elementarzelle des Siliziums (nach [44])	12
Abbildung 3.3: Kubisch flächenzentrierte Elementarzelle	12
Abbildung 3.4: Lage der Hauptkristallebenen in der Einheitszelle [32]	13
Abbildung 3.5: Defekte im Kristallgitter: a) Fehlstellen, b) Fremdatom, c) Zwischenatom (Eigen- oder Fremdatom), d) Verschiebung (Rand), e) intrinsischer Stapelfehler, f) extrinsischer Stapelfehler, g) nicht zusammenhängende Precipitate (nach [41])	13
Abbildung 3.6: Konventionen für die Kennzeichnung von Wafern	14
Abbildung 3.7: Idealisierte Ätzprofile mit a) ideal isotropes Ätzprofil (Materialabtrag in alle Richtungen gleich), b) orientierungsabhängiges Ätzprofil (Ätzprozess stoppt an bestimmten Kristallebenen), c) ideal anisotropes Ätzprofil (Materialabtrag ist senkrecht zur Oberfläche viel größer als lateral) (nach [15])	15
Abbildung 3.8: Ausgewählten Richtungsvektoren der Hauptkristallebenen $\{100\}$, $\{110\}$ und $\{111\}$ auf einem Silizium-Wafer des Typs (100) (nach [15])	17
Abbildung 3.9: Lage der $\{111\}$ -Ebenen und Ätzbegrenzungen auf unterschiedlichen Kristallorientierungen [32]	17
Abbildung 3.10: Ätzprofile in Abhängigkeit der Oberflächen- und Maskenorientierung (nach [41])	18
Abbildung 3.11: Mathematische Zusammenhänge für $\{111\}$ -basierte V-Gräben auf (100)-Si (nach [47])	18
Abbildung 3.12: Oberflächige Bindungskonfiguration der drei Hauptkristallebenen (nach [49])	20
Abbildung 3.13: 3D-Ansicht der atomaren Bindungskonfiguration unterschiedlicher Kristallorientierungen mit a) (100), b) (110) und c) (111) (nach [50])	20
Abbildung 3.14: Schematische Darstellung der Silizium-Oberflächenterminierung in einer wässrigen Lösung (nach [51])	21
Abbildung 3.15: Schematische Darstellung der Si-Ätzreaktion in der Zusammenfassung	25
Abbildung 3.16: Schematische Darstellung des an $\{111\}$ -Ebenen ansetzenden Stufenätzprozess (nach [41])	29
Abbildung 3.17: Oberflächenrauigkeit: a) makroskopisch, b) mikroskopisch (nach [39])	30
Abbildung 3.18: Unterätzung an $\langle 110 \rangle$ -orientierten Maskenstrukturen	31
Abbildung 3.19: Schematische Darstellung einer aus verschiedenen, schnellätzenden Kristallfacetten zusammengesetzten konvexen Ecke nach einer anisotropen Nassätzung (nach [55])	32
Abbildung 3.20: Vergleich der Geometrie und zeitliche Ätzverlauf von Kompensationsstrukturen für konvexe Ecken inklusiv des benötigten Flächenbedarfs bei vorgegebener Ätztiefe (nach [15])	33
Abbildung 3.21: Messprinzip der Profilometrie (nach [15])	34
Abbildung 3.22: Schematische Darstellung der Wagenrad-Struktur mit a) Testmaske aus Kreissegmenten mit einer Winkelauflösung der Speichen von 1° , b) Schematische Darstellung der lateralen Unterätzung U_l , Rückzugslänge L und Speichenöffnungswinkel φ , c) Strukturquerschnitt mit Flankenwinkel α zur Bestimmung der orientierungsabhängigen Ätzrate R_{hkl} (nach [15], [20])	35
Abbildung 3.23: Direkte Übertragung der orientierungsabhängigen Ätzraten einer auf einem (100)-orientierten Siliziumsubstrat mit Flat in $\langle 010 \rangle$ -Richtung erzeugten Wagenrad-Struktur auf ein Polardiagramm [20]	36
Abbildung 3.24: Dreidimensionale Wagenrad-Struktur erzeugt mit Hilfe eines Trockenätzprozesses (a); dreidimensionale Wagenrad-Struktur nach nasschemischer anisotroper Ätzung (b) (nach [56], [82])	37
Abbildung 3.25: Ergebnis der anisotropen Ätzung einer Silizium-Sphäre [56], [64]	38
Abbildung 4.1: Schematische Darstellung einer Diodenstruktur mit mesaförmigen Randabschluss	41
Abbildung 4.2: Apparativer Ätaufbau für die Prozessierung auf Waferlevel (links) und Chiplevel (rechts)	44
Abbildung 4.3: Schematische Darstellung der Ätzmaske für die Präzisionsorientierung von Maskenstrukturen zur $\langle 110 \rangle$ -Richtung auf einem (100)-Siliziumwafer (nach [59])	49
Abbildung 4.4: Wagenradstruktur auf (100)-Si (GMO) nach Ätzung bei 70°C in TMAH (25 wt.%) mit a) TMAH pur, ($38\mu\text{m}$) und b) TMAH mit Additiv (Tensid 1), ($42\mu\text{m}$)	51
Abbildung 4.5: Maskenlayout ("Multimaske") mit unterschiedlichen Teststrukturen. Schwarze Bereiche repräsentieren die Maskenöffnung (Si), weiße Bereich die Hartmaske	52
Abbildung 4.6: Silizium Ätzrate in $[\mu\text{m}/\text{h}]$ für unterschiedliche KOH Konzentrationen und Ätztemperaturen berechnet nach Gleichung 4.4 für a) (100)-Si mit $E_0 = 0.595\text{eV}$, $k_0 = 2480\mu\text{m}/\text{h}\cdot(\text{mol}/\text{l})^{-4.25}$; b) (110)-Si mit $E_0 = 0.60\text{eV}$, $k_0 = 4500\mu\text{m}/\text{h}\cdot(\text{mol}/\text{l})^{-4.25}$ (nach [20])	58
Abbildung 4.7: Silizium Ätzrate in $[\mu\text{m}/\text{h}]$ für unterschiedliche TMAH Konzentrationen und Ätztemperaturen (nach [131] und [133])	59
Abbildung 4.8: Vergleich der Ätzresultate auf GMO bei Verwendung wässriger TMAH-Lösungen unterschiedlicher Konzentration mit (links) 20 wt.% TMAH bei 70°C , 200U/min, 150min, ($28\pm 1\mu\text{m}$; rechts) 25 wt.% TMAH bei 70°C , 200U/min, 180min, ($36\pm 1\mu\text{m}$)	59

Abbildung 4.9: Resultat nach Ätzung auf GM0 bei 70°C, 200U/min in a-d) TMAH (20 wt.%), 150min, (28±1)µm, e-h) TMAH (25 wt.%), 180min, (36±1)µm, i-l) TMAH (25 wt.%) mit Additiv (Tensid 3), 240min, (41±1)µm	60
Abbildung 4.10: Pyramiden-Formen mit quadratischer (a,b) [65], trapezförmiger (c) [139] und oktagonaler (d) Grundfläche	63
Abbildung 4.11: Schematische Darstellung der Wasserstoffbildung und deren Benetzbarkeit auf Silizium in Abhängigkeit von der Konzentration reiner Ätzlösungen	64
Abbildung 4.12: {001}-Oberfläche (GM0) mit hoher Pyramidendichte: 5 wt.% TMAH, 10 vol.% IPA, 90°C, 300U/min, 60min	64
Abbildung 4.13: Schematische Querschnittsdarstellung der Mikromaskierung durch Wasserstoff und Silikatbildung als Ursprung der Pyramidenevolution auf (100)-Si	65
Abbildung 4.14: Ätzfrontverlauf einer Pyramide mit quadratischer Grundfläche (nach [26])	66
Abbildung 4.15: Querschnitt durch einen V-Graben. Der {001}-orientierte Boden der Grube setzt sich aus lateral geätzten {111}-Flächen zusammen (Schalenmodell) (nach [15])	66
Abbildung 4.16: Morphologie einer {001}-Oberfläche nach Ätzung auf GM0 mit TMAH (25 wt.%) und 0.3 vol.% Tensid 3 bei 70°C. Die erhöhte Anzahl der blasenförmigen Anätzungen der Siliziumoberfläche sind auf die Adhäsion von Tensidagglomeraten zurückzuführen	68
Abbildung 4.17: Ätzungen auf GM0 bei unterschiedlichen Temperaturen mit konstanter Additivkonzentration (Tensid 3) von 0.25 vol% und 25 wt.% TMAH, 200U/min, 180min	76
Abbildung 4.18: Ätzungen auf GM0 bei unterschiedlichen Additivkonzentration (Tensid 3) mit 25 wt.% TMAH, 200U/min, 70°C, 180min, Ätztiefe (32±1)µm	77
Abbildung 4.19: Einflusstendenzen der (links) Temperatur bei konstanter Additivkonzentration (Tensid 3) von 0.25 vol.% und (rechts) Additivkonzentration bei konstanter Temperatur von 70°C (rechts) auf die Ätzresultatgüte mit 25 wt.% TMAH, 200U/min, 180min	77
Abbildung 4.20: Ätzungen auf GM0 bei unterschiedlichen Temperaturen mit konstanter Additivkonzentration (Tensid 1) von 0.5 vol.%; 25 wt.% TMAH, 200U/min, 180min.....	78
Abbildung 4.21: Ätzungen auf GM0 bei unterschiedlichen Additivkonzentrationen (Tensid 1); 25 wt.% TMAH, 200U/min, 70°C, 180min, Ätztiefe (30±1)µm	78
Abbildung 4.22: Langzeitätzung auf GM1 mit 25% TMAH, 70°C, 200 U/min, 420min, bei zwei unterschiedlichen Additivkonzentrationen (Tensid 1) zur Bestimmung der optimalen Konzentration, Ätztiefe identisch (75±1)µm.....	79
Abbildung 4.23: Einflusstendenzen der (links) Temperatur bei konstanter Additivkonzentration (Tensid 1) von 0.5 vol.% und (rechts) Additivkonzentration (Tensid 1) bei konstanter Temperatur von 70°C auf die Ätzresultatgüte mit 25 wt.% TMAH, 200U/min, 180min	79
Abbildung 4.24: Einflusstendenzen der (links) Temperatur bei konstanter Additivkonzentration (Tensid 4) von 0.2 vol.% und (rechts) Additivkonzentration bei konstanter Temperatur von 70°C (rechts) auf die Ätzresultatgüte mit 25 wt.% TMAH, 200U/min	80
Abbildung 4.25: Ätzung auf GM0 mit 22 wt.% TMAH, 0.14 vol.% Pyrazin, 90°C, 200U/min, 120min, Ätztiefe (111±1)µm	81
Abbildung 4.26: Maskenlayout ("Grabenmaske") mit unterschiedlichen Geometrien der Chipecke	83
Abbildung 4.27: Simulation der lokalen Feldstärkenverteilung und Durchbruchspannung U_{DB} an einer Chipkante ohne Feldplatte. Der Flankenwinkel der Chipkante beträgt 45° mit perfekt konvexer Ecke (links) und facettierte Ecke (rechts)	83
Abbildung 4.28: Graduelle Verrundung einer konvexen Chipecke zur Reduzierung einer lokalen Feldstärkenüberhöhung	84
Abbildung 4.29: Beispiele unterschiedlicher {001}-Oberflächenmorphologien auf GM0	85
Abbildung 4.30: Bewertung der Ätzrate, Unterätzung, Rauigkeit und Ebenenpräparation auf GM1 unter Anwendung einer rein wässrigen Ätzlösung bei unterschiedlichen TMAH-Konzentrationen und Temperaturen	86
Abbildung 4.31: Beispiele unterschiedlicher Flankengeometrien bei der Grabenätzung auf GM1 in <010>-Richtung.....	87
Abbildung 4.32: Ätzergebnis auf GM1 mit 25% TMAH, 0.125 vol.% Tensid 1, 80°C, 200U/min, 6h, Ätztiefe (139±3)µm, Unterätzung 24µm (17%)	91
Abbildung 4.33: Wafer #20 – Ätzergebnis auf GM1 mit 25% TMAH, 0.25 vol.% Tensid 3, 75°C, 200U/min, 8h, Ätztiefe 128µm, Unterätzung 21µm (16%)	92
Abbildung 4.34: Wafer #03 – Ätzergebnis auf GM1 mit 25 wt.% TMAH, 0.2 vol.% Tensid 4, 80°C, 200U/min, 380min, Ätztiefe (131±2)µm, Unterätzung 24µm (18%)	93
Abbildung 4.35: Test auf Reproduzierbarkeit der Langzeitätzung auf GM1 mit 25 wt. % TMAH, 0.1 vol.% Tensid 4, 80°C, 200U/min für leicht unterschiedliche Ätzzeiten	94
Abbildung 4.36: Schematische Darstellung der Diffusions- und Reaktionsvorgänge an der Grenzfläche Si/Lösung.....	95
Abbildung 4.37: Unterätzung und Ätzdefekte vs. Anregung beim bisherigen Zielprozess auf GM1 mit 25 wt.% TMAH, 0.1 vol.% Tensid 4, 80°C, 360min	96
Abbildung 4.38: Untersuchung der Additivverteilung (Tensid 3, 0.1 vol.%) innerhalb der Ätzlösung (25 wt.% TMAH) mit a) mechanischer Anregung, b) US-Anregung.....	97
Abbildung 4.39: Unterätzung und Ätzdefekte vs. gelöste Si-Anteil beim bisherigen Zielprozess auf GM1 mit 25 wt.% TMAH, 0.1 vol.% Tensid 4, 80°C, 200U/min, 360min	98
Abbildung 4.40: Veränderung des Wafergewichts und gelöste Si-Anteils in einer Ätzlösung mit 25 wt.% TMAH, 0.1 vol.% Tensid 4, 80°C, 200U/min in Abhängigkeit von der Ätzzeit	99

Abbildung 4.41: Unterätzung und Defektdichte vs. gelöstem Si-Anteil beim bisherigen Zielprozess auf GM1 mit 25 wt.% TMAH, 0.1 vol.% Tensid 4, 80°C, 200U/min, 360min; Einzelwaferprozessierung (Wafer #25); ohne Cross-Kontamination durch Halter aus Teflon, der gelöste Si-Anteil steigt mit 0.11g/l pro Stunde; die finale laterale Unterätzung beträgt 28µm (21%) bei einer Ätztiefe von (133±3)µm	100
Abbildung 4.42: Unterätzung und Defektdichte vs. gelöstem Si-Anteil beim bisherigen Zielprozess auf GM1 mit 25 wt.% TMAH, 0.1 vol.% Tensid 4, 80°C, 200U/min, 360min; Einzelwaferprozessierung (Wafer #26); gleiche Ätzlösung wie Wafer #25 nach 16h Lagerung, Teflonhalter, gelöstem Si-Anteil steigt mit 0.1g/l pro Stunde; bereits 0.66g/l Si in Lösung durch Wafer #25 vorhanden, die finale laterale Unterätzung beträgt 23µm (17%) bei einer Ätztiefe von (132±3)µm	101
Abbildung 4.43: Unterätzung und Defektdichte vs. gelöstem Si-Anteil im Durchsatztest beim bisherigen Zielprozess auf GM1 mit 25 wt.% TMAH, 0.1 vol.% Tensid 4, 80°C, 200U/min, 360min; Stellung der Wafer (#19 & #20) in eine Teflonhorde mit Vorderseite zu Vorderseite (Distanz 30mm); der gelöste Si-Anteil steigt mit 2x 0.1g/l pro Stunde; die finale laterale Unterätzung beträgt 19µm (15%) für Wafer #19 und 23µm (18%) für Wafer #20 bei einer identischen Ätztiefe von (131±2)µm.....	101
Abbildung 4.44: Ausbildung unterschiedlicher Konzentrationsgradienten von reaktiven Spezies und Reaktionsprodukten in Abhängigkeit vom Abstand der Maskenöffnungen	102
Abbildung 4.45: Unterätzung und Defektdichte vs. gelöstem Si-Anteil im Durchsatztest beim bisherigen Zielprozess auf GM1 mit 25 wt.% TMAH, 0.1 vol.% Tensid 4, 80°C, 200U/min, 360min; Stellung der Wafer (#22 & #23) in der Horde mit Rückseite zu Rückseite (Distanz 30mm); der gelöste Si-Anteil steigt mit 2x 0.1g/l pro Stunde; die finale laterale Unterätzung beträgt bei beiden Substraten 21µm (16%) bei einer identischen Ätztiefe von (128±3)µm	102
Abbildung 4.46: Unterätzung und Defektdichte vs. gelöste Si-Anteil im Durchsatztest beim bisherigen Zielprozess auf GM1 mit 25 wt.% TMAH, 0.1 vol.% Tensid 4, 80°C, 200U/min, 360min; Stellung der Wafer (#27 & #28) in Halter aus Teflon mit Rückseite zu Rückseite (Distanz ≈ 0mm); der gelöste Si-Anteil steigt mit 2x 0.1g/l pro Stunde; die finale laterale Unterätzung beträgt bei beiden Substraten 23µm (18%) bei einer identischen Ätztiefe von (128±3)µm	103
Abbildung 4.47: Unterätzung und Defektdichte vs. gelöste Si-Anteil beim bisherigen Zielprozess auf GM1 mit 25 wt.% TMAH, 0.1 vol.% Tensid 4, 80°C, 150U/min, 360min; Einzelwaferprozessierung; Cross-Kontamination durch Halter aus HD-PE, der gelöste Si-Anteil steigt mit 0.1g/l pro Stunde; die finale laterale Unterätzung beträgt 23µm (18%) bei einer Ätztiefe von (127±3)µm (Wafer #21) bzw. 24µm (18%) bei einer Ätztiefe von (132±3)µm (Wafer #24)	105
Abbildung 4.48: Intermolekulare Wechselwirkung zwischen Molekülen an der Grenzfläche Flüssigkeit/Gas (nach [197]) ..	110
Abbildung 4.49: Schematische Darstellung eines oberflächenaktiven Moleküls	112
Abbildung 4.50: Wässrige Lösung mit einer Tensidkonzentration a) kleiner der CMC, Oberfläche teilweise belegt; b) kleiner der CMC, Oberfläche vollständig belegt; c) größer der CMC, Mizellenbildung (nach [186])	112
Abbildung 4.51: Schematische Struktur einer Mizelle (nach [203])	113
Abbildung 4.52: Bestimmung der kritischen Mizellenkonzentration (nach [205])	113
Abbildung 4.53: Veränderung der Oberflächenspannung einer wässrigen Lösung in Abhängigkeit von der dynamischen Tensidadsorption an der Grenzfläche Gas/Flüssigkeit (nach [209])	117
Abbildung 4.54: Kontaktwinkelmessung auf einer ebenen Oberfläche (nach [186])	118
Abbildung 4.55: Zeitliche Veränderung des Kontaktwinkels a) nach der Tropfenbildung und b) nach 60s (nach [211])	119
Abbildung 4.56: Schematischer Aufbau eines Blasendruck-Tensiometers.....	120
Abbildung 4.57: Messprinzip der Blasendruckmethode für die dynamische Messung der Oberflächenspannung einer wässrigen Lösung (nach [209]).....	121
Abbildung 4.58: Tensiometer <i>SITA pro line t15</i> [214].....	122
Abbildung 4.59: Schematische Darstellung der Additivverteilung in einer Ätzlösung (nach [209])	124
Abbildung 4.60: Bestimmung der optimalen Blasenlebensdauer (a) und Referenzkurve zur Bestimmung der Konzentration bei optimaler Blasenlebensdauer (b) (nach [214])	124
Abbildung 4.61: Einfluss der Mikrorauigkeit von Festkörpern auf die Benetzbarkeit an hydrophoben und hydrophile Oberflächen (nach [218])	125
Abbildung 4.62: Molekulare Grenzschichten am Interface Festkörper/Flüssigkeit (nach [221])	126
Abbildung 4.63: Additivmolekülbelegung auf einer unpolaren, hydrophoben Oberfläche mit a) reihenförmige, b) L-förmige oder c) orthogonale Ausrichtung [186].....	127
Abbildung 4.64: Prozessführungsoptimierung durch Überwachung der Badzustandsgrößen (nach [168])	130
Abbildung 4.65: Oberflächenspannung unterschiedlicher oberflächenaktiver Substanzen bei 22.0±0.5°C Raumtemperatur mit einer Blasenlebensdauer von 1200ms	131
Abbildung 4.66: Veränderung der Oberflächenspannung nach einmaligem Aufheizen einer Wasser-Alkohol-Mischung auf max. 80°C (25°C*: Messung bei T=25°C nach einmaligem Aufheizen auf 80°C)	132
Abbildung 4.67: Oberflächenspannung unterschiedlicher, mit einwertigen Alkoholen modifizierter TMAH-Lösungen für verschiedene Konzentrationen und Temperaturen	133
Abbildung 4.68: Oberflächenspannung unterschiedlicher, mit mehrwertigen Alkoholen modifizierter TMAH-Lösungen für verschiedene Konzentrationen und Temperaturen.....	133
Abbildung 4.69: Oberflächenspannung unterschiedlicher, mit Tensiden modifizierter TMAH-Lösungen für verschiedene Konzentrationen und Temperaturen	134

Abbildung 4.70: Oberflächenspannung unterschiedlicher, mit Aromaten und Oxidationsmittel modifizierter TMAH-Lösungen für verschiedene Konzentrationen und Temperaturen	135
Abbildung 5.1: Sperrfall-Simulation mit a) Feldplatte (FP) endet am aktiven Bereich, b) Feldplatte über Dielektrikum verlängert. Dabei zeigt die obere Bildreihe den Verlauf der Äquipotentiallinien, während die untere Bildreihe die entsprechende Feldstärke innerhalb des Bauelements repräsentiert.	136
Abbildung 5.2: Schematischer Aufbau einer Diode mit senkrechtem Randabschluss	137
Abbildung 5.3: Mögliche Varianten der Strukturrealisierung einer Vertikalrand-Diode mit a) verbleibendem Silizium unter der Randisolierung, b) siliziumfreien Kathodenbereich unter dem Rand	138
Abbildung 5.4: Typische Ätzprofile verschieden orientierter Maskenöffnungen auf einem (100)-orientierten Si-Wafer. Schnitt A-A': V-Gräben mit {111}-stabilen Seitenflanken und sehr geringer Unterätzung der Hartmaske. Schnitt B-B': Die Geometrie der Gräben ist abhängig von der verwendeten Lösungskomposition. Dabei lassen sich sowohl senkrechte {100}-Flanken mit einer Unterätzung etwa gleich der Ätztiefe (100%), oder Seitenflächen des Typs {110} generieren, mit einer weitaus höheren Unterätzung als in <110>-Richtung. (nach [15])	139
Abbildung 5.5: Bestimmung der Reproduzierbarkeit der Oberflächenspannungsmessung für unterschiedliche Lösungskonzentration von KOH ($t_{life} = 600\text{ms}$) und NaOH ($t_{life} = 1200\text{ms}$) bei 70°C	141
Abbildung 5.6: Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der Temperatur für unterschiedliche Lösungskonzentrationen von a) KOH ($t_{life} = 600\text{ms}$), b) NaOH ($t_{life} = 1200\text{ms}$)	142
Abbildung 5.7: Flankenwinkel von Gräben in <110>-Richtung für unterschiedliche Lösungskonzentrationen von KOH und NaOH bei 70°C auf (100)-Si (GM0). Die Werte in der linken oberen Ecke indizieren die entsprechende Oberflächenspannung der Lösung bei der jeweiligen Konzentration und einer Temperatur von 70°C. Die Bilder zeigen, dass der Flankenwinkel in <110>-Richtung unabhängig von der Konzentration und der Oberflächenspannung der Lösung ist.	143
Abbildung 5.8: Flankenwinkel von Gräben in <010>-Richtung für unterschiedliche Lösungskonzentrationen von KOH und NaOH bei 70°C auf (100)-Si (GM1) – Teil 1. Die Werte in der linken oberen Ecke indizieren die entsprechende Oberflächenspannung der Lösung bei der jeweiligen Konzentration und einer Temperatur von 70°C. Die Bilder zeigen, dass es mit steigender Konzentration und/oder Oberflächenspannung zu einer bevorzugten Entwicklung spezifischer Kristallebenen kommt.	144
Abbildung 5.9: Flankenwinkel von Gräben in <010>-Richtung für unterschiedliche Lösungskonzentrationen von KOH und NaOH bei 70°C auf (100)-Si (GM1) – Teil 2. Die Werte in der linken oberen Ecke indizieren die entsprechende Oberflächenspannung der Lösung bei der jeweiligen Konzentration und einer Temperatur von 70°C. Die Bilder zeigen, dass für Oberflächenspannungen $\geq 75\text{mN/m}$ und Konzentrationen $>17.5\text{ wt.}\%$ das Grabenprofil vornehmend durch vertikale {100}-Ebenen begrenzt werden.	144
Abbildung 5.10: Flankenwinkel von Gräben in <010>-Richtung (GM1) für unterschiedliche, über die Temperatur eingestellte Oberflächenspannungen von KOH. Die Werte in der rechten oberen Ecke indizieren die zur Erreichung der Oberflächenspannung typische Temperatur bei der jeweiligen Konzentration.	146
Abbildung 5.11: Flankenwinkel und Oberflächenmorphologie von Gräben in <010>-Richtung (GM1) für drei unterschiedliche Konzentrationen von KOH. Eine Modifikation der Oberflächenspannung der Lösung erfolgt über die Temperatur. Die Werte im Bild indizieren die Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der Lösungstemperatur.....	147
Abbildung 5.12: Abhängigkeit des Grabenwinkels von der Konzentration und Oberflächenspannung auf (100)-Si für Ätzlösungen auf der Basis von KOH und NaOH	148
Abbildung 5.13: {001}-Oberflächenmorphologie für unterschiedliche KOH- und NaOH-Konzentrationen bei 70°C in Abhängigkeit vom Grundmaterial	149
Abbildung 5.14: {001}-Oberflächenmorphologie nach Ätzung mit (links) 30 wt.% NaOH, (rechts) 30 wt.% KOH bei 70°C, 200U/min, GM0 in <110>-Richtung und GM1 in <010>-Richtung	150
Abbildung 5.15: Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der Temperatur für unterschiedliche Lösungskonzentrationen von a) RbOH ($t_{life} = 600\text{ms}$) und b) CsOH ($t_{life} = 600\text{ms}$)	153
Abbildung 5.16: Flankenwinkel und Oberflächenmorphologie von Gräben in <110>-Richtung für unterschiedliche Lösungskonzentrationen von CsOH bei 70°C auf (100)-Si (GM0). Die Werte unterhalb der Bildreihe indizieren die entsprechende Oberflächenspannung der Lösung bei der jeweiligen Konzentration und einer Temperatur von 70°C. Die Bilder zeigen, dass der Flankenwinkel in <110>-Richtung unabhängig von den Konzentration und Oberflächenspannung der Lösung ist.	154
Abbildung 5.17: Flankenwinkel und Oberflächenmorphologie von Gräben in <010>-Richtung für unterschiedliche Lösungskonzentrationen von CsOH bei 70°C auf (100)-Si (GM1). Die Werte unterhalb der Bildreihe indizieren die entsprechende Oberflächenspannung der Lösung bei der jeweiligen Konzentration und einer Temperatur von 70°C. Die Bilder zeigen, dass für Oberflächenspannungen $\geq 75\text{mN/m}$ und Konzentrationen $\geq 35\text{ wt.}\%$ das Grabenprofil vorwiegend durch vertikale {100}-Ebenen begrenzt wird.....	155
Abbildung 5.18: Strukturformel von TMAH.....	156
Abbildung 5.19: Oberflächenspannung vs. TMAH-Konzentration für verschiedene Temperaturen $\leq 20^\circ\text{C}$	156

Abbildung 5.20: Flankenwinkel und Oberflächenmorphologie von Gräben in <110>-Richtung für unterschiedliche Lösungskonzentrationen von auf 10°C gekühltem TMAH auf (100)-Si (GM0). Die Werte unterhalb der Bildreihe indizieren die entsprechende Oberflächenspannung der Lösung bei der jeweiligen Konzentration und einer Temperatur von 10°C. Die Bilder zeigen, dass der Flankenwinkel in <110>-Richtung unabhängig von der Konzentration und Oberflächenspannung der Lösung ist.	157
Abbildung 5.21: Flankenwinkel und Oberflächenmorphologie von Gräben in <010>-Richtung für unterschiedliche Lösungskonzentrationen von auf 10°C gekühltem TMAH auf (100)-Si (GM1). Die Werte unterhalb der Bildreihe indizieren die entsprechende Oberflächenspannung der Lösung bei der jeweiligen Konzentration und einer Temperatur von 10°C. Die Bilder zeigen, dass der Flankenwinkel in dem untersuchten Bereich in <110>-Richtung unabhängig von der Konzentration und Oberflächenspannung der gekühlten Lösung ist.	157
Abbildung 5.22: Ätzrate und Oberflächenspannung für verschiedene TMAH-Konzentrationen bei 10°C, 200 U/min	158
Abbildung 5.23: Flankenwinkel und Oberflächenmorphologie von Ätzungen mit unterschiedlichen TMAH Konzentrationen bei 70°C und 200U/min auf a) GM0 in <110>-Richtung und b) GM1 in <010>-Richtung. Die Werte unterhalb der Bildreihe indizieren die entsprechende Oberflächenspannung der Lösung bei der jeweiligen Konzentration	159
Abbildung 5.24: Oberflächenspannungen und deren Grenzwerte zur Realisierung vertikaler Trenchstrukturen in Abhängigkeit von der Temperatur für unterschiedliche Lösungskonzentrationen von TMAH ($t_{life} = 1200ms$)	159
Abbildung 5.25: Nachweis der Realisierung vertikaler Trenchstrukturen auf (100)-Si (GM1) in Abhängigkeit von der Oberflächenspannung für TMAH mit unterschiedlichen Lösungskonzentrationen	160
Abbildung 5.26: Strukturformel von Cholinehydroxid	160
Abbildung 5.27: Flankenwinkel von Gräben in <010>-Richtung für unterschiedliche Lösungskonzentrationen von Choline bei 70°C auf (100)-Si (GM1). Die Werte unterhalb der Bildreihe indizieren die entsprechende Oberflächenspannung der Lösung bei der jeweiligen Konzentration für eine Temperatur von 70°C. Die Bilder zeigen, dass für Oberflächenspannungen $\geq 68mN/m$ und Konzentrationen ≥ 35 wt.% das Grabenprofil vorwiegend durch vertikale {100}-Ebenen begrenzt wird.	161
Abbildung 5.28: Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der Temperatur für unterschiedliche Lösungskonzentrationen von Choline ($t_{life} = 1200ms$)	161
Abbildung 5.29: Strukturformel von TEAH	162
Abbildung 5.30: Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der Temperatur für unterschiedliche Lösungskonzentrationen von TEAH ($t_{life} = 1200ms$)	162
Abbildung 5.31: Flankenwinkel und Oberflächenmorphologie von Gräben in <010>-Richtung für unterschiedliche Lösungskonzentrationen von TEAH bei 70°C auf (100)-Si (GM1). Die Werte unterhalb der Bildreihe indizieren die entsprechende Oberflächenspannung der Lösung bei der jeweiligen Konzentration und einer Temperatur von 70°C. Die Bilder zeigen, dass für Oberflächenspannungen $\leq 60mN/m$ und Konzentrationen >25 wt.% das Grabenprofil vorwiegend durch vertikale {100}-Ebenen begrenzt wird.....	163
Abbildung 5.32: Strukturformel von TPAH	164
Abbildung 5.33: Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der Temperatur für unterschiedliche Lösungskonzentrationen von TPAH ($t_{life} = 1200ms$)	164
Abbildung 5.34: Flankenwinkel und Oberflächenmorphologie von Gräben in <010>-Richtung für unterschiedliche Lösungskonzentrationen von TPAH bei 70°C auf (100)-Si (GM1). Die Werte unterhalb der Bildreihe indizieren die entsprechende Oberflächenspannung der Lösung bei der jeweiligen Konzentration für eine Temperatur von 70°C. Die Bilder zeigen, dass für Oberflächenspannungen $\leq 50mN/m$ und Konzentrationen >25 wt.% das Grabenprofil vorwiegend durch vertikale {100}-Ebenen begrenzt wird.....	165
Abbildung 5.35: Strukturformel von TBAH	165
Abbildung 5.36: Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der Temperatur für unterschiedliche Lösungskonzentrationen von TBAH ($t_{life} = 1200ms$)	166
Abbildung 5.37: Flankenwinkel und Oberflächenmorphologie von Gräben in <010>-Richtung für unterschiedliche Lösungskonzentrationen von TBAH bei 70°C auf (100)-Si (GM1). Die Werte unterhalb der Bildreihe indizieren die entsprechende Oberflächenspannung der Lösung bei der jeweiligen Konzentration und einer Temperatur von 70°C. Die Bilder zeigen, dass für Oberflächenspannungen $\leq 43mN/m$ und Konzentrationen ≥ 30 wt.% das Grabenprofil vorwiegend durch vertikale {100}-Ebenen begrenzt wird.....	166
Abbildung 5.38: Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der Temperatur für unterschiedlich konzentrierte, organische Hydroxide ($t_{life} = 1200ms$)	170
Abbildung 5.39: Flankenwinkel von Gräben in <010>-Richtung (GM1) für unterschiedliche Konzentrationen verschiedener organischer Hydroxide. Die Werte unterhalb der Bildreihe indizieren die entsprechende Oberflächenspannung der Lösung bei der jeweiligen Konzentration für eine Temperatur von 70°C.	171
Abbildung 5.40: Zeitliche Verlauf der geometrischen Strukturbildung beim Verfahren der Waferperforation auf (100)-Silizium mit Maskenöffnungen in Richtung <110> (nach [243])	173
Abbildung 6.1: Chemische Strukturformel von Benzocyclobuten (BCB)	178
Abbildung 6.2: Aufbringung und Verteilung von BCB mit Hilfe des Verfahrens des Spin-Coating [45]	179
Abbildung 6.3: BCB-Schichtdicke nach Aushärtung (Cure) in Abhängigkeit von der Spin-Geschwindigkeit für unterschiedliche Varianten von BCB (nach [262])	179

Abbildung 6.4: Aushärteverhalten von BCB in Abhängigkeit von der Temperatur und der Zeit [262].....	180
Abbildung 6.5: Temperatur-Profil für die Aushärtung von BCB in Abhängigkeit von der Zeit (nach [262])	180
Abbildung 6.6: Ergebnisse zweier Spin-Coating Versuche mit BCB als Verfüllmaterial und Spin-Stop: (oben) Wafer #03 bei 35s/100rpm, 35s/500rpm, 30s/0rpm, 15s/1000rpm, 2s/2000rpm, (unten) Wafer #04 bei 35s/100rpm, 35s/500rpm, 30s/0rpm, 15s/1000rpm, 2s/4000rpm.....	181
Abbildung 6.7: Nasschemische Ätzung von BCB mit Carosche Säure bei 100°C, 10min	182
Abbildung 6.8: BCB-Trockenätzrate in Abhängigkeit des CF ₄ -Anteils [262].....	182
Abbildung 6.9: Schematische Darstellung des Stencil-Printings mit a) Lochschablone und b) strukturierter Schablone	183
Abbildung 6.10: Prozessablauf des Stencil-Printings mit Hilfe einer Lochschablone	184
Abbildung 6.11: Ergebnisse eines Printversuchs (Wafer #02) zur Grabenverfüllung mit einem 6 Zoll Lochstencil.....	185
Abbildung 6.12: Absplitterung der Randpassivierung und Rissbildung im Verfüllmaterial aufgrund mechanischer Belastungen während der chemischen-mechanischen BCB-Planarisierung	186
Abbildung 6.13: Layout einer strukturierten Stencilschablone (grau) mit geometrisch unterschiedlichen Öffnungen (weiss)	186
Abbildung 6.14: Separationsvorgang zwischen Substrat und Stencil (nach [267]).....	186
Abbildung 6.15: Resultierende Wirkung der Kapillarkräfte beim Trennvorgang zwischen Stencil und Substrat	187
Abbildung 6.16: Materialübertand in Abhängigkeit der Separationsgeschwindigkeit [mm/s] zwischen Stencil und Substrat mit a) 0.1mm/s und b) 0.2mm/s	188
Abbildung 6.17: Kompensation des Grabenfehlstands und Materialüberstandes außerhalb der Gräben durch Anwendung eines Lift-Offs mit Hilfe einer applizierten, temporären Opferschicht mit a) einfacher und b) strukturierter Öffnung.....	188
Abbildung 6.18: Schematische Darstellung der Kompensation des Volumenverlustes durch wiederholte Druck- und Flow-Fill-Vorgänge	189
Abbildung 6.19: Schematische Darstellung Ink-Jet-Printings mit der Tintenstrahlmethode (nach [268])	191
Abbildung 6.20: Schematische Darstellung des Ink-Jet-Printings mit der a) Bubble-Jet-Methode und b) Piezo-Jet- Methode (nach [268])	191
Abbildung 6.21: Aufbau des Ink-Jet-Printers (links) und Druckkopfes für Polyimid (rechts).....	192
Abbildung 6.22: Verfüllungsgrad eines Grabens in Abhängigkeit von der Anzahl der Druckvorgänge mit Hilfe des Ink-Jet- Printings von Polyimid.....	192
Abbildung 6.23: Abschätzung der Anzahl der Ink-Jet-Druckvorgänge für eine vollständige Grabenfüllung	192
Abbildung 6.24: Schematische Darstellung der Q-Jet-Printings mit einem elektrostatischen System (links) und einem pneumatischen System (rechts) (nach [259]).....	193
Abbildung 6.25: Beispiel einer mit Silikon vollständig gefüllte Grabenstruktur mit Hilfe des Q-Jet-Printverfahrens.....	193
Abbildung 6.26: Volumenverlust planarer BCB-Schichten bei >380°C in Abhängigkeit von der Prozesszeit	194
Abbildung 6.27: Volumenverlust (links) und Dekomposition (rechts) von Polynorbornen in Abhängigkeit von der Temperatur [257], [269].....	194
Abbildung 6.28: Einfluss der Aushärtetemperatur (T > 380°C) auf die maximal erreichbare Durchbruchspannung von Polynorbornen-Verbindungen in Abhängigkeit von der Prozesszeit.....	195
Abbildung 6.29: Temperaturprofil für die Aushärtung einer Glaspaste vom Typ FERRO 11-155 [273].....	199
Abbildung 6.30: Querschnittaufnahme (REM) einer irreversible Verbindung zweier Glassubstrate mit Hilfe eines Glaslotes des Typs a) FERRO 11-155 (Pb-haltig), b) FERRO 11-205 (Pb-frei) und c) DieMAT J203 (Pb-frei) (nach [275]).....	200
Abbildung 6.31: Temperaturprofil für die Aushärtung (Glazing) einer Glaspaste auf Basis von reinem Borsilikatglas [279]	201
Abbildung 6.32: Querschnittaufnahme (REM) einer unvollständigen Grabenfüllung mit Hilfe einer Glaspaste auf Basis von Borsilikatglas (Fa. Amcoss)	201
Abbildung 6.33: Querschnittaufnahme (REM) einer unvollständigen Grabenfüllung mit Hilfe eines Glaspulvers auf Basis von Borsilikatglas (Fa. Amcoss)	202
Abbildung 6.34: Schichtmorphologie von Glaspaste (links) und Glaspulver (rechts) nach dem Vorschmelzen	202
Abbildung 6.35: Verfahren zur Herstellung optischer Linsen. a) direkte Linsenfertigung über Schleif- und Polierprozesse, b) und c) mit Hilfe des Präzisionsblankpressens von Glasrohlingen [280]	203
Abbildung 6.36: Sequenzabfolge des Glaspressens für die vollständige Verfüllung anisotrop geätzter Grabenstrukturen in Silizium: a) Bestückung der Anlage mit einer Pressform (hier: Silizium) und Glas, b) Evakuierung der Prozesskammer, c) Spülung der Kammer mit Stickstoff (optional), d) Aufheizphase, e) Glaspressvorgang mit mechanischem Druck, f) Abkühlphase und Probenentnahme.....	204
Abbildung 6.37: Prinzipieller schematischer Aufbau einer Anlage für das Präzisionsblankpressen von optischen Linsen am Beispiel der Nanotech 065GPM-S der Fa. Moore Nanotechnology Systems, LLC [296], [293], [294]	205
Abbildung 6.38: Temperatur-, Druck- und Wegverlauf einer beispielhaften Glaspressung (nach [297])	206
Abbildung 6.39: Schematische Darstellung des Wärmeübergangs am Interface Si/Glas (nach [298])	206
Abbildung 6.40: Verlauf der Glasviskosität von <i>Borofloat 33</i> in Abhängigkeit von der Temperatur. Die für die Verarbeitung von Glas wichtigen Viskositätsbereiche und -fixpunkte sind indiziert. [270]	208
Abbildung 6.41: Chemische Materialzusammensetzung von <i>Borofloat 33</i> [299].....	209
Abbildung 6.42: Schematische Zeichnung einer Apparatur für das Glaspressen	210
Abbildung 6.43: Temperaturprofil für das Blankpressen von Borsilikatglas.....	210

Abbildung 6.44: Verfüllung mesaförmiger Grabenstrukturen mit Glas unter Anwendung des Glaspressens bei 750°C	210
Abbildung 6.45: Aufnahme (REM) einer durch das Glaspressen strukturierten Glasoberfläche	211
Abbildung 6.46: SAM-Analyse mit Glas verfüllter Gräben - unvollständige Verfüllung sind besonders in den Kreuzungsecken durch weiße Interferenzen optisch erkennbar	211
Abbildung 6.47: Restatmosphäre als Ursache für eine unvollständige Verfüllung mesaförmiger Grabenstrukturen mit a) schematische Darstellung des Wirkprinzips, b) Nachweis anhand eines strukturierten Glassubstrats	212
Abbildung 6.48: Erzeugung vertikaler Trenchstrukturen mit Hilfe eines mechanischen Sägeprozesses	212
Abbildung 6.49: Verfüllung vertikaler Trenchstrukturen mit Glas unter Anwendung des Glaspressens für $T > 700^{\circ}\text{C}$ und $> 3\text{kN}$ Pressdruck mit a) partielle Verfüllung (Pressdauer t_1) und b) vollständige Verfüllung (Pressdauer t_2)	213
Abbildung 6.50: Verfüllung breiter Gräben mit Glas unter Anwendung des Glaspressens für $T > 700^{\circ}\text{C}$, $> 3\text{kN}$ Pressdruck und Pressdauer t_2	213
Abbildung 6.51: Schematische Darstellung einer Grabenverfüllung mit Hilfe der Verklebung mit einem positiven Grabenabbild für (a) mesaförmige und (b) senkrechte Trenchstrukturen. Die Deposition des Klebers erfolgt dabei auf der Systemscheibe.	214
Abbildung 6.52: Schematische Darstellung einer Grabenverfüllung mit Hilfe der Verklebung mit einem positiven Grabenabbild für (a) mesaförmige und (b) senkrechte Trenchstrukturen. Die Deposition des Klebers erfolgt dabei nur auf dem Verfüll-Positiv, so dass nach der Verklebung die aktive Si-Oberfläche (grün gekennzeichnet) keinen Kleber aufweist.	214
Abbildung 6.53: Glas/Silizium-Verbund erzeugt durch Verklebung einer Grabenstruktur mit einer äquivalenten Glasstruktur und einem Polymer auf Silikonbasis.	215
Abbildung 6.54: Verfahren zur Mikrostrukturierung von Glas	216
Abbildung 6.55: Beispiel einer pyrolytischen Carbon-Abscheidung im LPCVD-Verfahren hoher Konformität an einer ca. 55µm tiefen Trenchstruktur (Weite ca. 10µm)	218
Abbildung 6.56: Ergebnisse der Trennung einer mit amorphem Kohlenstoff beschichteten Silizium-Form (links) und eines Glassubstrats (rechts) nach erfolgreichem Pressvorgang. Die starke oberflächige Riefenbildung im Silizium wurde herstellungsbedingt induziert (Sägeprozess). Die äquivalente Übertragung der Riefen auf das Glassubstrat bestätigt eine vollständige Verfüllung der Gräben	219

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1: Physikalische Eigenschaften von Silizium bei Raumtemperatur (T=298K) [41], [43]	11
Tabelle 3.2: Anwendung und Eigenschaften unterschiedlicher Ätzverfahren	19
Tabelle 3.3: Bindungszahl und Atomdichten unterschiedlicher Hauptkristallebenen von Silizium [51]	21
Tabelle 3.4: Vor- und Nachteile unterschiedlicher Silizium-Ätzmodelle [15]	30
Tabelle 4.1: Vor- und Nachteile eingesetzter Maskiermaterialien gegenüber alkalischen Lösungen (nach [112])	50
Tabelle 4.2: Vergleich charakteristischer Merkmale verschiedener Ätzlösungen [20], [22]	55
Tabelle 4.3: Spezifische Ätzkoeffizienten zur mathematischen Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit der Ätzraten für KOH und TMAH (nach [41], [62])	57
Tabelle 4.4: Additive zur gezielten Lösungsmodifikation von TMAH	70
Tabelle 4.5: Additivbewertung I	82
Tabelle 4.6: Ätzzeiten in Abhängigkeit von der Ätztemperatur	85
Tabelle 4.7: Zusammenfassung der Additivevaluierung II für die Gruppe der einwertigen Alkohole (10 vol.%)	87
Tabelle 4.8: Zusammenfassung der Additivevaluierung II für die Gruppe der mehrwertigen Alkohole (10 vol.%)	88
Tabelle 4.9: Zusammenfassung der Additivevaluierung II für die Gruppe der Tenside (0.5 vol.%)	88
Tabelle 4.10: Zusammenfassung der Additivevaluierung II für die Gruppe der Aromaten und Oxidationsmittel (0.5 vol.%) ..	89
Tabelle 4.11: Zusammenfassung der optimalen Prozessparameter vielversprechender Additiver zur TMAH-Modifikation ..	90
Tabelle 4.12: Optimale Prozessbedingungen für die Realisierung einer 45° zur Oberfläche ausgerichteten Mesastruktur hoher Güte mit einer Strukturhöhe von bis zu 130µm	105
Tabelle 4.13: Methoden zur Charakterisierung einer Ätzlösung	107
Tabelle 4.14: Messmethoden zur Bestimmung der Grenz- und Oberflächenspannung an Festkörpern und Flüssigkeiten (nach [207])	115
Tabelle 4.15: Kontaktwinkel in Abhängigkeit der Polarität von Festkörper und Flüssigkeit [212]	118
Tabelle 4.16: Technische Daten des Tensiometers <i>Sita pro line t15</i> [214]	123
Tabelle 4.17: Messmethoden zur Überwachung von nasschemischen Prozessen [168]	129
Tabelle 5.1: Organische Hydroxide auf Ammoniumbasis	160
Tabelle 5.2: Grenzwerte der Oberflächenspannung σ_v unterschiedlicher Hydroxide für die Erzeugung senkrechter, defektfreier Trenchstrukturen in <010>-Richtung auf (100)-Si	167
Tabelle 5.3: Ionischer Radius, effektiver Radius und Diffusionskoeffizient hydratisierter Kationen in Wasser bei 25°C	167
Tabelle 5.4: Weitere organische Hydroxide	169
Tabelle 5.5: Merkmale der Grundelemente des Kations einer organischen Hydroxidlösung	171
Tabelle 6.1: Eigenschaften hier eingesetzter Verfüllmaterialien (lt. Hersteller)	177
Tabelle 6.2: Zusammenfassung der Schichtdickenmessung zweier BCB-Spin-On-Versuche	181
Tabelle 6.3: BCB-Schichtdickenmessung nach einer Grabenverfüllung mit Hilfe des Stencil-Printverfahrens	185
Tabelle 6.4: Mögliche Strukturhöhenherzeugung und Grabenfüllstände bei Verwendung eines strukturierten Stencils mit BCB als Verfüllmaterial, Rakeldoppeldruck und Flow-Fill zwischen den Druckvorgängen	190
Tabelle 6.5: Verfüllungsgrad von Gräben mit teilgehärtetem BCB nach der Planarisierung mit Hilfe des CMP-Verfahrens ..	190
Tabelle 6.6: Bestandteile unterschiedlicher Glaslotverbindung laut EDX Analyse [278]	200
Tabelle 6.7: Physikalischen Eigenschaften von Borofloatglas 33 [299], [300]	207
Tabelle 6.8: Eigenschaften unterschiedlicher Materialien für die Antihaftbeschichtung von Presswerkzeugen [312]	217

Stichwortverzeichnis

A

Additiv	
Einfluss	67, 106
Evaluierung	69, 84, 90
Konzentration	111, 114, 117
Langzeitstabilität	114
Stoffgruppen	70, 108
Verteilung	97, 124, 127
Adsorption	20, 24, 69, 110, 116, 126, 127, 168
Analytik	62, 106
Anregung	45, 47, 67, 95
Antihafschichten	216
Äquipotentiallinien	2, 3, 137
Ätz	
-aufbau	44
-lösung	6, 16, 53, 151
-mechanismus	19, 24, 26, 66
-profil	15, 139
-stopptechnik	38
-zeit	34, 36, 98
Ätzzratenbestimmung	33
Ausdehnungskoeffizient	198, 200, 207

B

Bindungskonfiguration	20
Blasendruck	117, 120, 121, 130
Borsilikatglas	200, 207

C

CMC	68, 112, 114
-----------	--------------

D

Defekte	
der Oberfläche	30, 42, 61, 62, 68, 80, 85
im Kristall	13, 46, 47
Diffusion	95, 101, 126, 127
-skoeffizient	167, 168
DLC	50, 182, 218
DRIE	7, 37
Durchbruch	
-festigkeit	177, 193
-spannung	2, 83, 137

E

ECES	39
Epoxy	176

F

Fehljustierung	46, 48, 49
Feldplatte	2, 3, 137

G

Glas	
Art	207
Eigenschaften	207
Lot	198, 200
Paste	198
Pressen	203, 204, 208, 210
Pulver	198, 201
Strukturierung	216
Grenzflächenspannung	110, 119

H

Hydroxide	
Choline	160, 169
CsOH	152, 154
KOH	6, 53, 54, 57, 141, 144, 149
NaOH	141, 143, 149
RbOH	152
TBAH	165, 170
TEAH	162
TMAH	53, 54, 86, 156, 158
TPAH	163

I

IGBT	1, 2, 139
------------	-----------

K

Kompensationsstrukturen	32, 61
Konformität	15, 51, 60, 218
Kontaktwinkel	115, 118, 119, 125
Kontamination	22, 47, 48, 103, 129, 197
Konzentration	111
Additiv	90
Ätzlösung	53, 56, 58, 63, 140
Dotierstoff	39, 48
gelöster Si-Anteil	99
Messung	107, 123, 129
Mizellen	68, 113
Kristallgitter	12
Kristallstruktur	11, 14

L

Leitfähigkeit	
elektrische.....	107
elektrolytische	107, 129
Wärme-.....	108

M

Maske	5, 35, 46, 49, 50, 82
Layout	51, 82
Material	45, 49, 54
Orientierung.....	18
Unterätzung	31
MEMS	6, 7
Mesarand	41
Millerindizes	12
Mizelle	67, 68, 113
Modell	26
atomar	28
geometrisch	27
Stufenätz-.....	28
Morphologie.....	30, 32, 61, 67, 85, 148, 149
{100}-Si.....	62
{111}-Si.....	61
Ursprung	63

N

Nassätzung	
anisotrop.....	16
isotrop.....	16

O

Oberflächenspannung.....	70, 109, 113, 120, 124
Messung.....	115, 130, 141
Oberflächenzustand	21

P

Passivierung	4, 69, 174, 196
pH-Wert.....	57, 106, 107
Polyimid.....	176, 192, 215
Polynorborne.....	177, 195
Potential	
Passivierungs-	39
Redox-	57, 108
Zeta-	108
Printing	
Bubble-Jet	191
Ink-Jet	190
Piezo-Jet.....	191

Q-Jet	193
Stencil-	183, 200
Pyramide	59, 61, 62, 64, 65

R

Randabschluss.....	1, 2, 3, 4, 61, 83, 136, 137
Raumladungszone.....	1, 136, 174

S

Silizium	5, 10
Ätzprozess	24
Eigenschaften	10
Kristallstruktur	11
Sphäre.....	37
Substrat	14, 47
Simulation	2, 26, 29, 84
Spektroskopie	62, 107, 109, 129
Spin-On	
Coating	179
Glass	176
Silicon	176
SU-8.....	176
Substrat	
Bindung.....	20, 23, 24
Material	14, 47, 139
Orientierung	48

T

Terminierung	22, 24, 62, 66, 69
Trenchrand.....	136, 139
Trockenätzprozesse	14
Trübungspunkt.....	114

U

Uniformität	15, 16
Unterätzung	18, 31, 34, 35, 49, 61, 96, 98

V

Voltammetrie.....	109
-------------------	-----

W

Wagenrad	
2D	35
3D	37