

# Kapitel 6

## Mikrostrukturierung von Silizium

Die elektrochemische Mikrostrukturierung läßt sich auch bei Halbleitermaterialien anwenden, wie hier für die Bearbeitung von Silizium demonstriert wird. Dabei müssen zwei Schwierigkeiten überwunden werden: Erstens verhindert beim Silizium, ähnlich wie beim Edelstahl, eine Passivschicht an der Oberfläche die Korrosion. Sie muß durch einen geeigneten Elektrolyt aufgelöst werden. Zweitens muß das besondere elektrochemische Verhalten von Halbleitern beachtet werden. Das in Kapitel 2 vorgestellte Modell der elektrochemischen Doppelschicht an Elektrodenoberflächen gilt für Halbleiter in dieser Weise nicht, da sich die Potentialverteilung an der Grenzfläche stark von der bei Metallen unterscheidet. Im folgenden sollen die Bedingungen an Halbleiterelektroden kurz erläutert werden (siehe Lehrbücher der Elektrochemie [25], [26], [27], [58]).

## 6.1 Besonderheiten der Elektrochemie von Silizium

### 6.1.1 Phasengrenze an Halbleiterelektroden

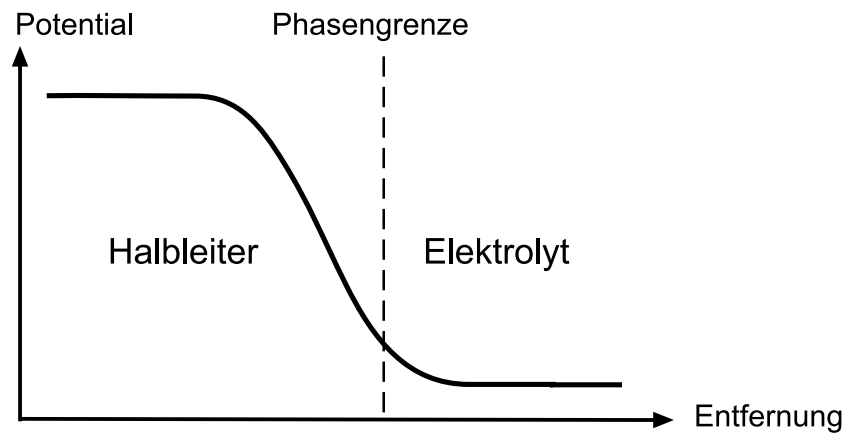
Die elektronischen Eigenschaften eines Halbleiters lassen sich mit Hilfe des Bändermodells beschreiben. Im Unterschied zu Metallen überlappen die Bänder nicht, sondern sind durch einen verbotenen Bereich getrennt, in dem auch das Fermi-Niveau liegt. Das Band unterhalb des Fermi-Niveaus, das bei der Temperatur  $T = 0$  vollständig gefüllt ist, bezeichnet man als Valenzband, das Band oberhalb des Fermi-Niveaus, das bei  $T = 0$  leer ist, als Leitungsband. Bei einem reinen oder intrinsischen Halbleiter liegt das Fermi-Niveau in der Mitte der verbotenen Zone. Bänder, die entweder vollständig aufgefüllt oder völlig leer sind, leisten keinen Beitrag zur Leitfähigkeit. Durch thermische Anregung gelangen einige Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband und hinterlassen im Valenzband Löcher. Dann kann elektrischer Strom durch Elektronen ( $e^-$ ) im Leitungsband und durch Löcher ( $h^+$ ) im Valenzband transportiert werden. Die Leitfähigkeit von reinen Halbleitern ist aber gering, da der Abstand zwischen Valenz- und Leitungsband groß ist. Er beträgt bei Silizium 1,12 eV.

Wegen der geringen Zahl von beweglichen Ladungsträgern liegt die elektrische Leitfähigkeit von undotierten Halbleitern um 5–10 Größenordnungen niedriger als die von Metallen. (Die Anzahl der Leitungselektronen, die jedes Metallatom zur Verfügung stellt, ist in der Größenordnung von Eins.) Durch Anregung mit Licht lassen sich im Halbleiter Elektronen anregen und zusätzliche Ladungsträger erzeugen. Die Zahl der Ladungsträger kann auch durch den Einbau von Fremdatomen (Dotierung) stark erhöht werden. In n-Halbleitern gibt es Donatoren mit lokalisierten elektronischen Zuständen wenig unterhalb des Leitungsbandes, aus denen Elektronen thermisch leicht ins Leitungsband abgegeben werden können. Dies führt zu einer Anhebung des Fermi-Niveaus hin zur Unterkante des Leitungsbandes. Hingegen haben

Akzeptoren in p-Halbleitern freie Zustände knapp oberhalb des Valenzbandes, in welche Elektronen aufgenommen werden können. Das Fermi-Niveau wird folglich zum Valenzband hin abgesenkt.

### Potentialverlauf und Bandverbiegung

Wird eine Halbleiterelektrode in Kontakt mit einer Elektrolytlösung gebracht, bildet sich wegen der unterschiedlichen elektrochemischen Potentiale von Halbleiter und Elektrolyt an der Phasengrenze eine Potentialdifferenz aus. Die Ladungsträgerkonzentration von Halbleitern liegt aber normalerweise unter der eines Elektrolyten. Deshalb erfolgt der Potentialabfall im Gegensatz zur Grenzfläche Metall/Elektrolyt hauptsächlich innerhalb einer Randschicht des Halbleiters und nur wenig auf der Seite des Elektrolyten (siehe Abbildung 6.1). Die Randschicht der Elektrode kann eine Dicke von bis zu einigen Mikrometern betragen. Die Höhe des Potentialabfalls und die Dicke der Randschicht hängen von der Dotierung des Halbleiters und der chemischen Umgebung ab.

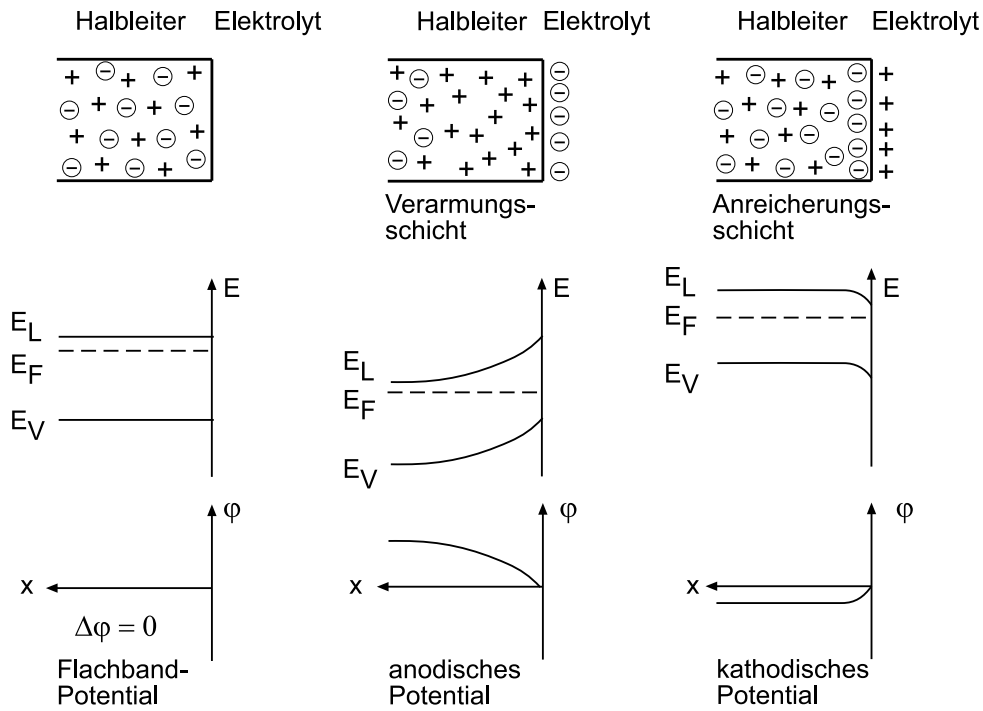


**Abbildung 6.1:** Potentialverlauf an der Grenzfläche Halbleiterelektrode/Elektrolyt.

Die Änderung des Potentials im Bereich der Oberfläche des Halbleiters führt zu einer Bandverbiegung, da die Energie der Elektronen verändert wird.

Legt man an die Halbleiterelektrode eine Spannung  $\varphi$  an, so erstreckt sich der zusätzliche Potentialabfall wiederum im wesentlichen über die Randschicht der Halbleiterelektrode. Das Fermi-Niveau verschiebt sich um den Wert  $e_0\varphi$ . Die resultierende Bandverbiegung führt zu einer Konzentrationsänderung der Ladungsträger an der Phasengrenze.

Drei typische Fälle, die in der Randschicht eines n-Halbleiter in Kontakt mit einem Elektrolyten auftreten, sind in Abbildung 6.2 gezeichnet [59]. Im oberen Teil ist die Verteilung der Ladungsträger an der Grenzfläche und in der Halbleiterelektrode gezeigt. Darunter ist die Energie der Bandkanten und ganz unten der Verlauf des elektrischen Potentials im Halbleiter dargestellt.



**Abbildung 6.2:** Ausbildung der Raumladungszone eines n-Halbleiters im Kontakt mit einem Elektrolyten. Verteilung der Ladungsträger (oben), Bandverbiegung (Mitte) und Potentialverlauf in der Halbleiterelektrode als Funktion des Ortes (unten).  $E_F$  Fermi-Energie,  $E_V$  und  $E_L$  Energie der Bandkanten des Valenz- und Leitungsbandes.

Der Fall des Nullladungspotentials, bei dem es an der Grenzfläche keinerlei Überschlußladung gibt, ist links gezeigt. Weil es in diesem Fall keine Bandverbiegung gibt, spricht man auch vom Flachbandpotential. Bei einem anodischen Potential bildet sich an der Oberfläche des n-Halbleiters eine positive Überschlußladung, die an der Grenzfläche durch negative Ionen des Elektrolyts ausgeglichen wird (Mitte). Die Grenzschicht des Halbleiters ist an Leitungselektronen verarmt. Die positive Überschlußladung der Atomrümpfe in dieser Verarmungsschicht führt zu einer Verbiegung der Bänder zu niedrigeren Energien mit zunehmender Entfernung von der Oberfläche.

Bei einem kathodischen Potential hat die n-Halbleiterelektrode eine negative Überschlußladung an der Oberfläche (rechts). Leitungselektronen reichern sich nahe der Grenzfläche an und bilden eine sogenannte Anreicherungsschicht. Sie hat eine kleinere Ausdehnung als die Verarmungsschicht eines n-Halbleiters und bewirkt eine Bandverbiegung zu höheren Energien mit zunehmender Entfernung von der Oberfläche.

Die Raumladungszone in der Elektrodenoberfläche von Halbleitern stellt einen Kondensator dar, an dem ein Großteil des Potentials abfällt. Die Gesamtkapazität  $C_{Gesamt}$  der Phasengrenze Halbleiterelektrode-Elektrolyt erhält man als Reihenschaltung aus der Raumladungskapazität  $C_{SC}$  des Halbleiters (SC semiconductor) und der Kapazität  $C_{DL}$  des Elektrolyten an der Phasengrenze. (Die diffuse Doppelschicht wird hier wieder vernachlässigt.)

$$\frac{1}{C_{Gesamt}} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_{DL}} \quad .$$

Wenn der Halbleiter eine niedrige Leitfähigkeit und damit eine niedrige Raumladungskapazität besitzt, kann diese das gesamte kapazitive Verhalten der Elektrode dominieren.

Die Raumladungskapazität hängt von der Dotierkonzentration des Halbleiters und dem angelegten Potential ab. Für den Fall einer Verarmungsschicht an der Oberfläche gilt die Mott-Schottky-Gleichung für die

Raumladungskapazität  $C_{SC}$  [58]:

$$\left(\frac{1}{C_{SC}^2}\right) = \frac{2}{\epsilon_{Si} \epsilon_0 e_0 N_D} \left(V - V_{fb} - \frac{k T}{e_0}\right),$$

mit  $N_D$  Donordichte,  $e_0$  Elementarladung,  $\epsilon_{Si}$  Dielektrizitätskonstante,  $\epsilon_0$  elektrische Feldkonstante,  $V$  angelegtes Potential,  $V_{fb}$  Flachbandpotential,  $k$  Boltzmann-Konstante,  $T$  Temperatur.

Trägt man im sogenannten Mott-Schottky-Plot  $1/C_{SC}^2$  gegen das angelegte Potential auf, läßt sich das Flachbandpotential experimentell bestimmen. Für niedrig dotierte Substrate ist  $C_{SC}$  im nF/cm<sup>2</sup>-Bereich. Mit Werten von typischerweise 5–50  $\mu$ F/cm<sup>2</sup> für die Helmholtz-Doppelschicht gilt daher  $C_{SC} \ll C_{DL}$ .

Bei Anreicherungsbedingungen gilt für die Raumladungskapazität:

$$C_{SC} = \sqrt{\frac{e_0^2 \epsilon_{Si} \epsilon_0 N_D}{2 k T}} \exp\left(\frac{-e_0 V_S}{2 k T}\right).$$

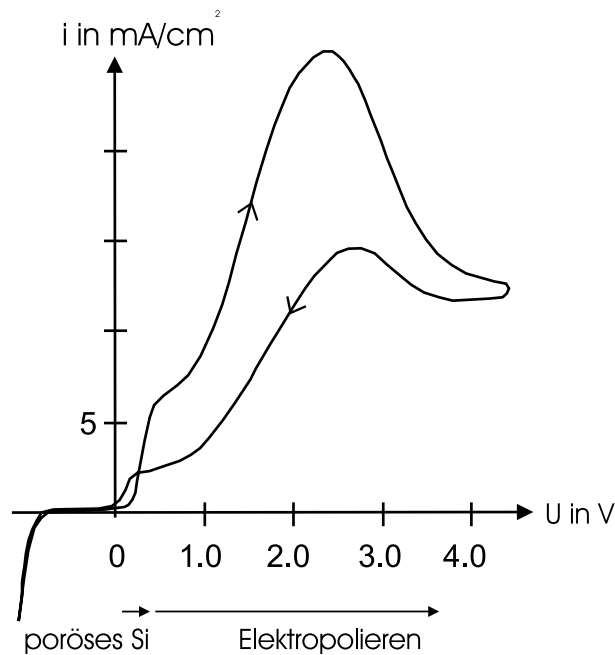
Das Potential  $V_S = V - V_{fb}$  gibt die Bandverbiegung im Halbleiter an und ist bei Anreicherungsbedingungen negativ. Mit zunehmender Bandverbiegung wächst die Raumladungskapazität exponentiell an. Die Halbleiterelektrode kann dabei beinahe metallisches Verhalten annehmen, so daß der Potentialabfall dann hauptsächlich in der Helmholtz-Doppelschicht stattfindet.

Bei einem n-Halbleiter kommt es bei positivem Potential zur Verarmungsschicht. Die Kapazität der Raumladungszone ist dann viel kleiner als die der Helmholtz-Schicht und bestimmt dadurch die Gesamtkapazität. Bei kathodischen Potentialen, bei denen sich eine Anreicherungsschicht bildet, sind die Kapazitäten der Raumladungszone und der Helmholtz-Schicht hingegen in der gleichen Größenordnung. Bei einem p-Halbleiter ist die Situation bezüglich der angelegten Potentiale umgekehrt.

### 6.1.2 Anodisches Ätzen von Silizium

Die elementaren Prozesse beim chemischen und elektrochemischen Ätzen von Silizium sind Gegenstand zahlreicher Untersuchungen (siehe z.B. [60],

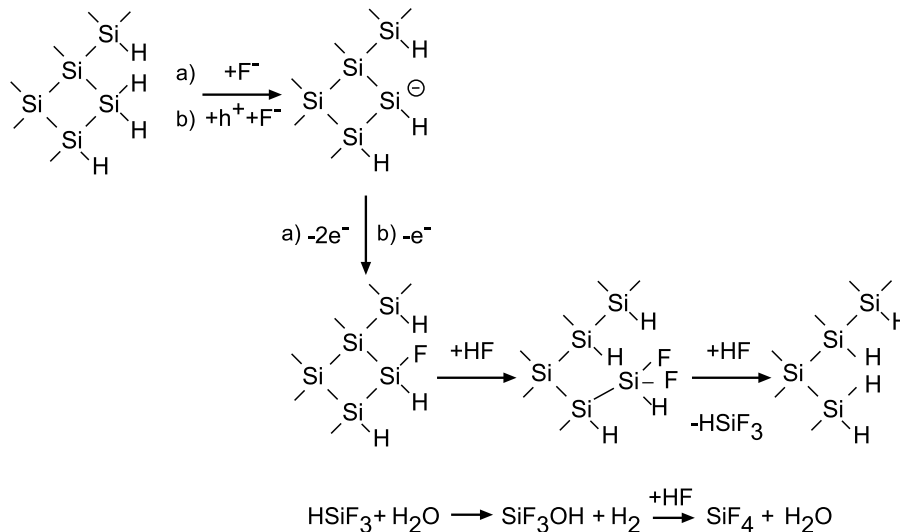
[61] und darin zitierte Literatur). Es ist bekannt, daß Silizium in wäßriger Lösung im allgemeinen von einer Oxidschicht bedeckt ist, die Korrosion verhindert. Flußsäure kann diese Oxidschicht aber auflösen und hinterläßt eine vollständig Wasserstoff-terminierte Oberfläche ( $\text{Si}_{\text{bulk}} \equiv \text{Si} - \text{H}$ ). Diese Wasserstoffterminierung verhindert die schnelle Oxidation in der Lösung, da die Si-H-Bindungen sehr unpolar sind und einen chemischen Angriff erschweren.



**Abbildung 6.3:** Zyklovoltammogramm von  $p^+$ -Si in 1 M HF/0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Bei kleinen anodischen Spannungen wird poröses Silizium gebildet, bei höheren Spannungen bildet sich eine Oxidschicht, und die Auflösung des Siliziums findet durch Elektropolieren statt. Referenz: Pd/H.

Auf diese Weise präpariertes Silizium kann sowohl mit NaOH als auch mit Fluoridionen in saurer oder neutraler Lösung elektrochemisch geätzt werden. Abbildung 6.3 zeigt eine Strom-Spannungskurve von  $p^+$ -Si, die in 1 M HF/0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gemessen wurde. Ausgehend von einem Potential nahe dem OCP bei  $-0,1$  V gegenüber Pd/H wurde die Spannung mit einer Scangeschwindigkeit von 50 mV/s zunächst zu positiven Werten verändert.

Man beobachtet einen anodischen Strompeak mit einer deutlichen Schulter bei etwa 0,4–0,6 V. Sie markiert den Übergang von anisotropem Ätzen, das zu porösem Silizium führt, und isotropem Ätzen durch Elektropolieren bei anodischeren Potentialen. Mit zunehmend positiven Spannungswerten bildet sich nämlich eine passivierende Oxidschicht auf der Oberfläche, die das weitere Auflöseverhalten bestimmt. Sie wird mit höheren Spannungen dicker, so daß die Stromdichte wieder abnimmt. Beim Rückscan steigt die Stromdichte zunächst wieder an, was auf die teilweise Auflösung der Oxidschicht an der Oberfläche hinweist.



**Abbildung 6.4:** Schematische Darstellung der anodischen Auflösung von Silizium in Gegenwart von HF (nach [60]). Wenn Löcher nicht zur Verfügung stehen (n-Si im Dunkeln), wird Weg a) bevorzugt; stehen Löcher zur Verfügung (p-Si oder n-Si unter Beleuchtung) Weg b).

Mit Hilfe von rastermikroskopischen und elektrochemischen Methoden konnten Mechanismen aufgestellt werden, die die Elementarschritte der Auflösung des Siliziums in verschiedenen Elektrolyten beschreiben (z.B. [62], [63], [64]). Im folgenden soll das elektrochemische Ätzen in sauren, fluoridhaltigen Elektrolyten bei kleinen Überspannungen erläutert werden, wie es



von Allongue et. al. in [60] beschrieben wird. Es handelt sich dabei um einen Zwei-Elektronen-Prozeß, der in Abbildung 6.4 schematisch dargestellt ist.

Der erste Schritt ist die Abspaltung eines Protons unter dem Einfluß von  $F^-$ . Zwei Elektronen werden dann von angeregten Zuständen thermisch in das Leitungsband angeregt (Weg a), und  $F^-$  bindet an das Silizium. Die vorher unpolaren Bindungen Si-Si sind jetzt stark polarisiert. Der Angriff von HF führt zum ersten Si-Si-Bindungsbruch, ein zweiter Angriff spaltet schließlich  $HSiF_3$  ab. Da das Silizium in der Oxidationsstufe II nicht stabil ist, wird es anschließend in der Lösung unter Wasserstoffentwicklung zu Si(IV) oxidiert.

Die Siliziumatome an der Oberfläche sind nach diesem Prozeß alle wieder mit Wasserstoffatomen abgesättigt. Die Oxidation des Siliziums durch die Abgabe von zwei Elektronen über das Leitungsband findet statt, wenn keine Löcher zur Verfügung stehen (n-Silizium im Dunkeln). Durch Beleuchten der Probe oder bei anodisch polarisiertem p-Silizium verläuft die Oxidation über Löcher (Weg b). Der erste Schritt der Auflösung, die Abspaltung eines Protons, wird dabei durch die Aufnahme eines Lochs in die Si-H-Bindung ausgelöst. Für die Bildung der Si-F-Bindung wird dann nur noch ein einzelnes Elektron ins Leitungsband abgegeben.

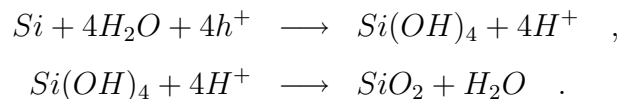
Neben dem hier beschriebenen Prozeß ist es auch möglich, daß im ersten Schritt sofort eine Bindung des Siliziums zum Gitter gebrochen wird, was mit einem Vier-Elektronenprozeß einhergeht [61]. Als Konkurrenzprozeß zur elektrochemischen Reaktion kann das Ätzen mit Fluoridionen auch chemisch erfolgen [60].

Bei niedrigen Überspannungen führt der oben beschriebene Auflösungsprozeß zur Bildung von Poren. Sie können je nach Reaktionsbedingung einen Durchmesser von einigen Nanometern bis zu einigen Mikrometern haben und Dutzende Mikrometer tief werden (siehe z.B. [65], [66], [67]). Für den Mechanismus der Porenbildung gibt es unterschiedliche Erklärungsversuche [68]. Eines dieser Modelle betrachtet die elektrische Feldverteilung. Wegen der Konzentration elektrischer Feldlinien an Vorsprüngen der Oberfläche wird der elektrische Stromfluß an die Spitze von

Poren fokussiert und die Oxidation des Materials dort lokal verstärkt.

Ein zweites Modell beschreibt die Porenbildung als Ergebnis eines *random walk*. Zur Porenbildung muß ein Defektelektron zur Oberfläche diffundieren und dort mit einem Siliziumatom reagieren. Die Spitze von Poren ist der wahrscheinlichste Ort für den Kontakt eines diffundierenden Teilchens mit einem Oberflächenatom. Der äquivalente Fall tritt ein, wenn ein Elektron von der Oberfläche ins Innere des Festkörpers diffundiert. Auch der Einfluß von Quanteneffekten wird diskutiert. In Vorsprüngen an der Oberfläche und zwischen den Poren verändern sich die elektronischen Eigenschaften des Halbleiters, und die Bandlücke wird größer. Daher stehen dann in diesen Bereichen nicht mehr genug bewegliche Ladungsträger für die elektrochemischen Reaktionen zur Verfügung, und die Bereiche zwischen den Poren werden nicht angegriffen. An der Spitze der Poren ist die Konzentration von beweglichen Ladungsträgern aber so groß, daß die Poren weiter in die Tiefe wachsen können.

Bei hohen Überspannungen geht der Mechanismus der Siliziumauflösung in HF zum Elektropolieren über. Der Potentialbereich, bei dem dieser Übergang stattfindet, hängt von der Dotierung des Siliziums und der Konzentration des Elektrolyten ab. Das Elektropolieren resultiert in einer sehr glatten und gleichmäßig geätzten Oberfläche. In diesem Fall verläuft die Auflösung über die Bildung einer Oxidschicht auf der Oberfläche, bei der jedes Siliziumatom vier Löcher aufnimmt [61]:



Die Rate der Siliziumkorrosion bei hohen Spannungen wird durch die Auflösung dieser Oxidschicht bestimmt. Sie ist stark von der HF-Konzentration abhängig.

### 6.1.3 Bedingung für die elektrochemische Mikrostrukturierung

Wie in Kapitel 2 erläutert wird, beruht das Verfahren der elektrochemischen Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen auf der lokal unterschiedlichen Umladung der Doppelschichtkondensatoren an den Elektrodenoberflächen. Im Fall von Halbleiterelektroden findet der Potentialabfall zum Großteil in der Raumladungszone statt. Daher muß die Gesamtkapazität  $C_{Gesamt}$  der Phasengrenze betrachtet werden, die aus der Reihenschaltung aus Raumladungskapazität  $C_{SC}$  und der Kapazität  $C_{DL}$  des Elektrolyten resultiert. Im Prinzip führt die lokale Umladung dieser Gesamtkapazität ebenso zur räumlichen Begrenzung von elektrochemischen Reaktionen wie die lokale Umladung der Helmholtz-Kapazität an der Oberfläche von Metallelektroden. Die elektrochemische Mikrostrukturierung von Silizium erfolgt daher auf dieselbe Weise wie bei Metallen, allerdings mit einigen Einschränkungen. Sie treten besonders auf, wenn die spezifische Leitfähigkeit des Siliziums niedrig ist und wenn das kapazitive Verhalten der Elektrode durch die Raumladungskapazität bestimmt wird, also  $C_{SC} \ll C_{DL}$  ist. Um quantitative Aussagen über die Phasengrenze Silizium/Elektrolyt zu machen, müßte man ihre Kapazität unter Reaktionsbedingungen messen, was im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich war. Daher können hier nur qualitative Aussagen getroffen werden, die die Möglichkeiten und Schwierigkeiten der elektrochemischen Mikrostrukturierung bei Halbleitern aber deutlich zeigen können.

Bei niedrig dotiertem p-Si ( $p^-$ ) ist die Raumladungskapazität  $C_{SC}$  und damit  $C_{Gesamt}$  klein. Die Aufladung der Kondensatoren ist daher sehr schnell, so daß für eine gute Ortsauflösung kürzere Pulse angelegt werden müssen als für die Bearbeitung von Metallen. Außerdem kann bei niedriger Dotierkonzentration der spezifische Widerstand des Halbleiters  $R_{SC}$  so groß werden, daß  $R_{SC} > R_{Elektrolyt}$  gilt. Dann geht die Ortsauflösung der Methode zu einem großen Teil verloren: Die Kondensatoren werden über den Gesamtwiderstand  $R_{Gesamt} = R_{SC} + R_{Elektrolyt}$  geladen, wobei der Widerstand des Halbleiters für jeden Ort der Werkstückoberfläche gleich groß ist. Wenn  $R_{SC}$

aber groß ist, spielt die Größe von  $R_{Elektrolyt}$  nur eine untergeordnete Rolle. Damit hängt aber auch die lokale Umladung der Doppelschichten auf den Elektrodenoberflächen mit der Zeitkonstanten  $\tau = R_{Gesamt} \cdot C$  nicht mehr so stark vom Widerstand des Elektrolyten entlang dem Strompfad ab. Der Abstand zwischen Werkzeug und Werkstück geht nicht mehr exponentiell in die Reaktionsrate an den Elektroden ein, und die Ortsauflösung der elektrochemischen Mikrostrukturierung wird schlechter.

Eine Lösung dieses Problems wäre, die Konzentration des Elektrolyten zu verringern und damit seinen Widerstand zu erhöhen. Dies ist aber nur bedingt möglich, da zum schnellen Ätzen und Depassivieren des Siliziums eine Mindestkonzentration von HF in der Lösung sein muß. Versuche, bei denen ein Teil des Wassers durch Methanol ersetzt wurde, brachten kaum Verbesserung. In Zukunft könnte möglicherweise die chemische Reaktivität durch Temperaturerhöhung verbessert werden, so daß mit stärker verdünnten Elektrolyten gearbeitet werden kann.

Bei hochdotiertem p-Si ( $p^+$ ) ist die Situation an der Grenzfläche zum Elektrolyt ähnlich wie beim Metall. Die Raumladungskapazität  $C_{SC}$  ist groß, und es stehen ausreichend Ladungsträger zur Verfügung. Wie im Kapitel 6.2 anhand von Beispielen gezeigt wird, kann ( $p^+$ )-Si mit einem spezifischen Widerstand von  $5 \text{ m}\Omega\text{cm}$  sehr gut mit ultrakurzen Spannungspulsen elektrochemisch bearbeitet werden.

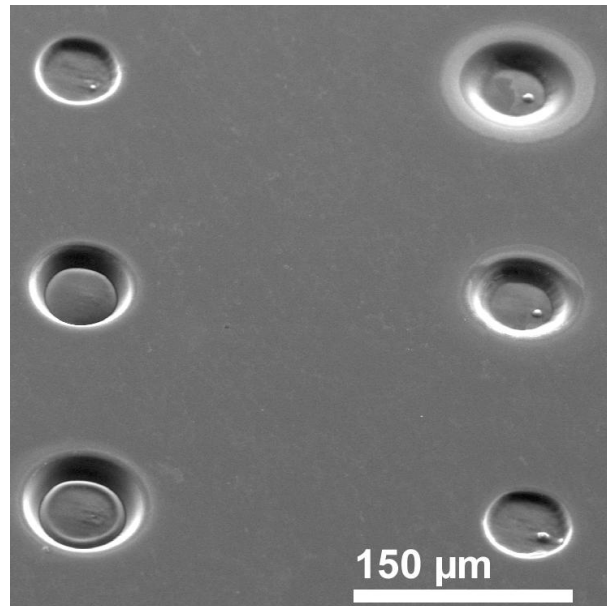
Auch hochdotiertes n-Si ( $n^+$ ) kann mit kurzen Spannungspulsen unter einer Werkzeugelektrode geätzt werden. Der spezifische Widerstand des im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Materials war mit  $3 \text{ m}\Omega\text{cm}$  für einen Halbleiter sehr klein. (Bei Metallen liegt er zum Vergleich bei etwa  $1 \mu\Omega\text{cm}$ .) Die Konzentration von Ladungsträgern ist bei diesem Material auch an der Oberfläche sehr groß, und Elektronen können bei der Oxidation leicht über das Leitungsband abtransportiert werden. Trotzdem verlief die Bearbeitung bei ersten Versuchen sehr langsam und stoppte häufig. Der Prozeß läßt sich durch Einstrahlen von Licht vermutlich verbessern. Dabei müßte aber dafür gesorgt werden, daß vor allem die Bereiche direkt unter der Werkzeugelek-

trode beleuchtet werden. Wenn die Werkzeugelektrode tief in die Oberfläche eingesenkt wird, ist dies wohl kaum möglich.

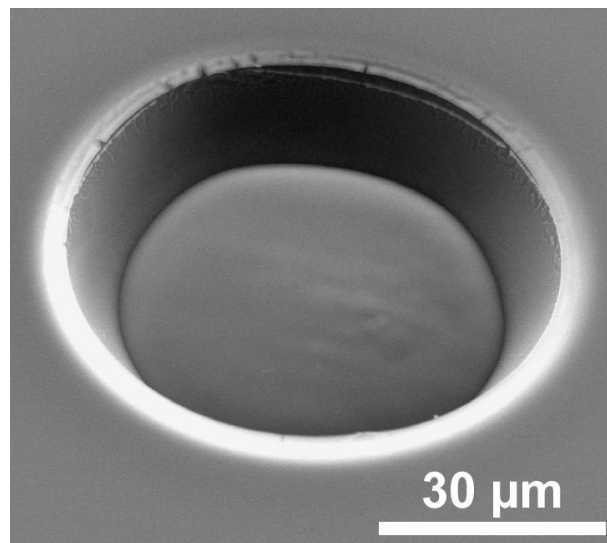
Bei der Mikrostrukturierung von Silizium muß selbstverständlich auch darauf geachtet werden, daß das Werkstück nicht großflächig korrodiert und die Auflösung des Siliziums unter dem Werkzeug gleichmäßig und schnell genug für die Bearbeitung ist. Ein Zyklovoltammogramm wie in Abbildung 6.3 gibt Anhaltspunkte für die Wahl der Potentiale. Wie in früheren Kapiteln bereits angemerkt, kann eine quasistationäre Strom-Spannungskurve aber nicht genau auf die Situation während eines 50 ns kurzen Spannungspulses übertragen werden. Im Fall von  $p^+$ -Si in Flußsäure konnte die Oberfläche bei einem Potential von etwa  $-0,2$  V vs. Pd/H stabil gehalten werden. Je nach Pulshöhe wurden Bereiche mit porösem Silizium und elektropolierte Bereiche gefunden, wie im folgenden gezeigt wird.

## 6.2 Mikrostrukturen

Abbildung 6.5 zeigt Löcher, die mit einem planpolierten  $50\ \mu\text{m}$  Pt-Draht in  $p^+$ -Si geätzt wurden. Als Elektrolyt diente eine 6 M HF/0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung. Das Silizium wurde auf einem mittleren Potential von  $-0,2$  V vs. Pd/H gehalten, bei dem kein elektrochemischer Strom zu beobachten war. Unter diesen Bedingungen konnte das Silizium gut bearbeitet werden. Jedes Loch wurde in 8 min erzeugt. Die Löcher auf der rechten Seite von Abbildung 6.5 (a) wurden mit 1 V Pulsen unterschiedlicher Länge geätzt (100 ns, 50 ns, 25 ns, von oben nach unten) Die elektrochemischen Bedingungen der Experimente sind in Tabelle 6.1 aufgelistet. Mit längeren Pulsen wird der Lochdurchmesser erwartungsgemäß größer. Gleichzeitig werden die Seitenflächen sehr schräg, so daß die Löcher eine konische Form haben. Im Prinzip ist zwar zu erwarten, daß der Arbeitsspalt im oberen Teil der Löcher wegen der längeren Ätzdauer größer ist als am Boden des Lochs. In diesem Ausmaß wird dieses Phänomen bei Metallproben aber nicht beobachtet. Trotzdem lassen sich beim Ätzen sogar winzige Details reproduzieren. Ein Beispiel ist



(a)



(b)

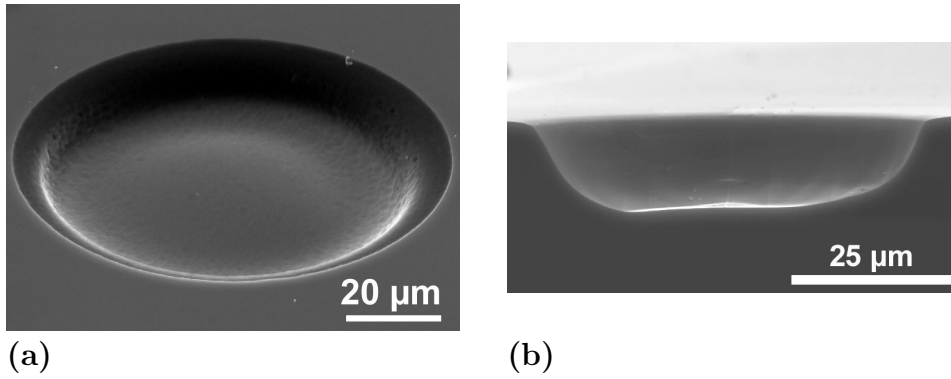
**Abbildung 6.5:** Serie von Löchern in  $p^+$ -Silizium. Von oben, rechts: 100 ns, 50 ns, 25 ns Pulse, 1 V. Links: 1 V, 1,6 V, 2 V, 25 ns Pulse (a). 25 ns, 1 V Pulse (b). In 6 M HF/0,1 M  $H_2SO_4$ .

die kleine Erhebung rechts unten in den Löchern, die vermutlich von einer Verunreinigung des Werkzeugs stammt.

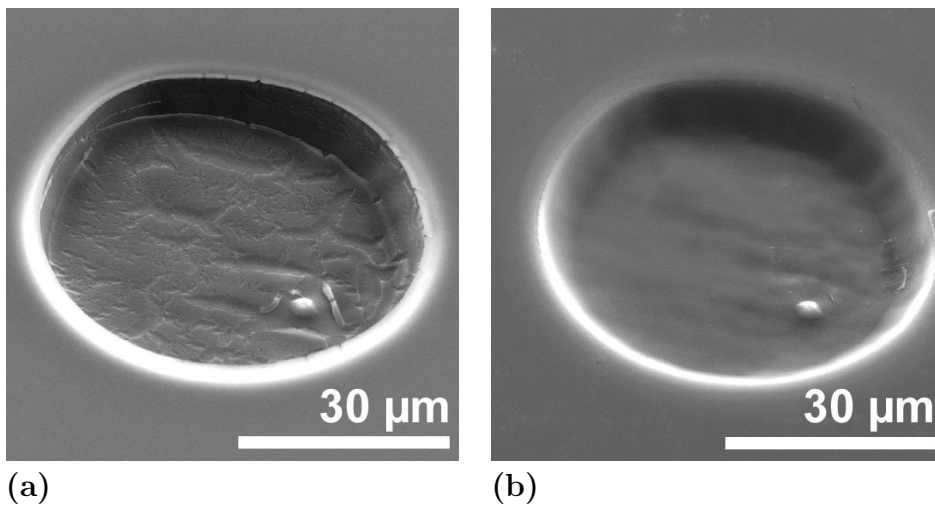
Bei den Löchern auf der linken Seite von Abbildung 6.5 (a) wurde die Pulshöhe variiert (1 V, 1,6 V, 2 V bei 25 ns Pulsen). Der Lochdurchmesser nimmt erwartungsgemäß mit höheren Pulsspannungen zu, weil von der Werkzeugelektrode entferntere Bereiche des Siliziums für die Korrosion ausreichend umgeladen werden. Bei den mit hohen Pulsamplituden erzeugten Löchern scheint der Boden am äußeren Rand stärker geätzt zu sein. Unter der Kante des zylinderförmigen Werkzeugs hat sich eine Rille gebildet. Möglicherweise spielen bei höheren Pulsamplituden Stromdichteeffekte eine Rolle. Auch bei den Löchern in Abbildung 6.6 kann man erkennen, daß die Kanten der Siliziumstrukturen leicht verrunden. Um das Profil des Lochs in Abbildung 6.6 (b) freizulegen, wurde die Siliziumprobe ungefähr entlang der Mitte des Lochs gespalten.

Insgesamt ist die Ortsauflösung beim Ätzen der Siliziumproben bei vergleichbaren Pulslängen schlechter als an Metallelektroden. Die Oberkante des Lochs in Abb. 6.5 (b), das mit 25 ns geätzt wurde, hat einen Durchmesser von  $68 \mu\text{m}$ . Das entspricht einem Arbeitsspalt von  $9 \mu\text{m}$  zwischen Werkzeug und Werkstück. Im besten Fall wurde bei 25 ns Pulsen ein Arbeitsspalt von  $5 \mu\text{m}$  gefunden. Wie oben beschrieben, wirkt sich die kleine Gesamtkapazität der Halbleiteroberflächen negativ auf die Ortsauflösung aus, weil sie schneller umgeladen wird. Außerdem wurde in den meisten Fällen mit sehr konzentrierten Elektrolyten gearbeitet, die einen niedrigen spezifischen Widerstand haben. Auch dies behindert eine bessere Ortsauflösung.

Während der Boden der geätzten Strukturen sehr glatt ist, kann man am Rand häufig Bereiche mit porösem Silizium finden. Im optischen Mikroskop erscheinen sie in bunten Farben. Durch kurzes Tauchen (30 s) in 2 M KOH kann das poröse Silizium chemisch geätzt werden. Abbildung 6.7 zeigt ein Loch vor und nach der Behandlung in der Lauge. Die Kanten des Lochs sind runder und das gesamte Loch etwas größer geworden, nachdem das poröse Silizium entfernt worden war.



**Abbildung 6.6:** Siliziumstrukturen. Loch mit stark verrundeten Kanten ( $p^-$ -Si, 100 ns, 0,5 V Pulse) (a). Gespaltene Probe, die das Profil eines Loches freilegt (b) ( $p^+$ -Si, 1 V, 25 ns Pulse).



**Abbildung 6.7:** Siliziumstrukturen vor (a) und nach dem Tauchen in 2 M KOH (b), bei dem poröses Silizium aufgelöst wurde.



Exp.	Typ	spezifischer Widerstand	$U_{WE}$ vs. Pd/H	$U_{Tip}$ vs. WE	Elektrolyt
6.5 a	p <sup>+</sup>	5 mΩ cm	-0,2 V	0,4 V	6 M HF/0,1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
6.5 b	p <sup>+</sup>	5 mΩ cm	-0,2 V	0,4 V	6 M HF/0,1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
6.6 a	p <sup>-</sup>	1 Ω cm	-0,5 V	0,2 V	0,6 M HF in MeOH/H <sub>2</sub> O 1:1
6.6 b	p <sup>+</sup>	5 mΩ cm	-0,2 V	0,6 V	6 M HF/0,1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
6.7	p <sup>+</sup>	5 mΩ cm	-0,2 V	0,4 V	6 M HF/0,1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

**Tabelle 6.1:** *Bedingungen der Silizium-Experimente.*

Das Ätzen des p-Siliziums mit kurzen Spannungspulsen findet offensichtlich über zwei verschiedene Prozesse statt. Anhand des Zyklovoltammogramms in Abbildung 6.3 wurden die beiden Prozesse vorgestellt, die bei niedrigen und hohen anodischen Überspannungen ablaufen. Direkt unter der Werkzeugelektrode, wo die Kondensatoren an der Grenzfläche Halbleiter/Elektrolyt maximal aufgeladen werden, findet Elektropolieren statt. Das Material wird isotrop aufgelöst, und es entstehen sehr glatte Oberflächen. Mit zunehmendem Abstand zur Werkzeugelektrode wird die Umladung der Kondensatoren an der Werkstückoberfläche aber immer schwächer. Der Prozeß geht zu anisotropem Ätzen und der Bildung von Poren über. Die Morphologie des geätzten Siliziums spiegelt also die Potentialverteilung an der Werkstückoberfläche in der Nähe des Werkzeugs wider.

Silizium läßt sich schon mit relativ geringen Pulsspannungen gut bearbeiten. Das liegt daran, daß fast die gesamte angelegte äußere Spannung an der Grenzfläche der Halbleiterelektrode und nur ein sehr geringer Teil an der Grenzfläche der Werkzeugelektrode abfallen. Die Kapazität an der Grenzfläche des Halbleiters ist kleiner als die an der Werkzeugelektrode aus Metall. Im Fall von Metallwerkstücken fällt die angelegte Spannung hingegen (in Abwesenheit von Reaktionsströmen) etwa zur Hälfte in den Doppelschichten an Werkzeug- und Werkstück ab. Die effektive Spannung, auf die die Kondensatoren

satoren an der Grenzfläche Halbleiter/Elektrolyt aufgeladen werden, ist bei gleicher Pulshöhe daher höher als an der Grenzfläche Metall/Elektrolyt.