



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 103 18 995 B4 2006.04.20**

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **103 18 995.5**
 (22) Anmeldetag: **25.04.2003**
 (43) Offenlegungstag: **25.11.2004**
 (45) Veröffentlichungstag
 der Patenterteilung: **20.04.2006**

(51) Int Cl.⁸: **B81C 1/00 (2006.01)**
B81B 3/00 (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 2 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:
**Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 24118
 Kiel, DE**

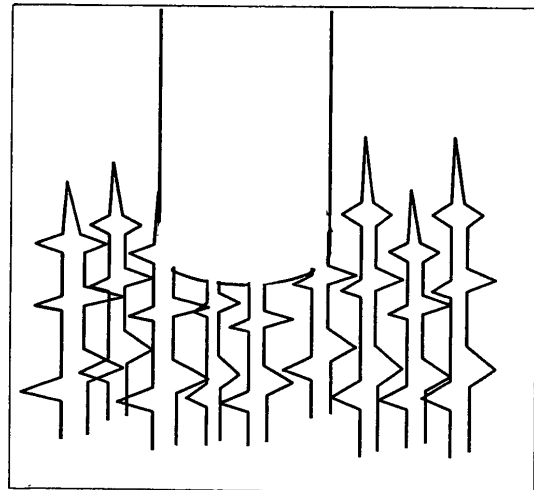
(74) Vertreter:
BOEHMERT & BOEHMERT, 24105 Kiel

(72) Erfinder:
**Föll, Helmut, Prof. Dr., 24248 Mönkeberg, DE;
 Carstensen, Jürgen, Dr., 24143 Kiel, DE;
 Christophersen, Marc, Dr., Rochester, N.Y., US**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
 gezogene Druckschriften:
DE 198 20 756 C1
DE 197 54 513 A1
DE 100 55 872 A1
DE 100 14 723 A1
US 56 50 042
JP 2000-2 29 228 A
H. Föll et al.: "Formation and application of porous Si" in Materials Science and Engineering R: Reports, 2002, Vol. R.39 S. 93-141;

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von durchgängigen Membranen**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Herstellung von Membranen mit durchgängigen Poren aus Halbleitermaterialien unter elektrochemischer Ätzung von Makroporen an einer Flachseite eines im wesentlichen flächigen Halbleiters, dadurch gekennzeichnet, dass von der den Makroporen gegenüberliegenden Flachseite des Halbleiters Mesoporen mit kleinerem Durchmesser als die Makroporen der ersten Flachseite geätzt werden, wobei wenigstens ein im Inneren des Halbleiters zwischen den Poren der Vorder- und Rückseite liegender Schichtbereich ungeöffnet verbleibt, bis durch die hohen elektrischen Feldstärken der Mesoporen an den Porenspitzen bei sehr kleinen Raumladungszonen ein nicht nur punktuell Hineinwachsen der Mesoporen in die gegenüberliegenden Spitzen der Makroporen der ersten Seitenfläche erfolgt.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von durchgängigen Membranen aus Halbleitermaterialien wie Si, Ge, GaAs, GaP oder InP nach dem Oberbegriff des Hauptanspruchs. Es ist für die mechanische Handhabung der so erzeugten Membranen wichtig, daß immer solides (nichtporöses) Material die Membranen berandet oder Bereiche vorhanden sind, die die Membranen durchsetzen, um mechanische Stabilität zu gewährleisten.

Stand der Technik

[0002] Die Porosität wird durch bekannte elektrochemische Prozesse erzeugt; einen Überblick über die derzeit bekannten Techniken gibt der Review-Artikel H. Föll, M. Christophersen, J. Carstensen und G. Hasse "Formation and application of porous Si", Materials Science & Engineering R: Reports, Vol. R39 (2002) p. 93–141 für z. B. Silizium.

[0003] Für die verschiedenen Halbleitermaterialien lassen sich je nach detaillierter Spezifikation (insbesondere Dotiertyp (n oder p) und Leitfähigkeit) und Ätzbedingungen (insbesondere Elektrolytart, Stromdichte, Spannung und Temperatur) viele verschiedenartige Porenstrukturen erzeugen. Porengeometrien umfassen Dimensionen (Durchmesser d und mittlere Abstände) von wenigen nm bis $> 10 \mu\text{m}$ (die Bezeichnungen Mikroporen für $d < 10 \text{ nm}$, Mesoporen für $10 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$, Makroporen für $d > 50 \text{ nm}$ sind genormt und werden im Folgenden verwendet).

[0004] Porenmorphologien umfassen:

- dreidimensionale Netzwerke („Schwämme“),
- Poren, die immer in spezifischen kristallographischen Richtungen wachsen,
- Poren, die immer in Richtung des lokalen Stromflusses wachsen,
- Poren mit glatten oder rauen Wänden sowie
- Poren mit vielen Seitenporen.

[0005] Allen Porenarten gemeinsam ist jedoch, dass ihr Wachstum grundsätzlich endet, bevor die jeweilige Rückseite des Halbleiters erreicht wird. Membranen, d.h. flächige Körper mit Poren, die auf beiden Seiten offen sind, lassen sich deshalb nur mit der Porenätzung grundsätzlich nicht erzeugen. Elektrochemische Ätzverfahren für Makroporen müssen zudem vermeiden, daß die meist von den starken Säuren leicht angreifbaren Elektroden an der Rückseite der Halbleitermaterialien mit der Säure in Kontakt kommen. Für viele Anwendungen poröser Halbleiter werden jedoch durchgängige Membranen benötigt, deren Herstellung immer viel Aufwand und zahlreiche Arbeitsschritte erfordert.

[0006] Naheliegender wäre nun, und dies wird in Labors auch durchgeführt, ein mechanisches Abschleif-

fen der nicht porösen Schicht. Schleifen ist jedoch ein uneleganter Prozess, der viel Erfahrung benötigt und sehr leicht zur Zerstörung der porösen und deshalb sehr zerbrechlichen Schicht führt. Weiterhin gibt es keine einfache Endpunkterkennung, d.h. der Zeitpunkt des Erreichens der Poren ist nicht erkennbar.

[0007] Ein weiterer Nachteil besteht darin, dass keine lokale Anpassung der Schleiftiefe an die oft nicht ganz homogene und nur im Nachhinein erfassbare Porentiefe möglich ist.

[0008] Rein chemische Rückätzung des nicht porösen Teils ist ebenfalls möglich und wird gelegentlich angewendet. Hier ist aber prinzipiell immer damit zu rechnen, dass die poröse Schicht sehr schnell aufgelöst wird, sobald die Ätzfront die tiefsten Poren erreicht. Rein chemische Rückätzung ist damit im allgemeinen nicht praktikabel ohne aufwendige Verfahren zum Schutz der Porenwände (wie sie im Folgenden noch näher erläutert werden).

[0009] Standard-Plasmaätzverfahren vermeiden diesen Hauptnachteil der chemischen Ätzung bis zu einem gewissen Grad, sie sind aber generell so langsam, dass sie für die Entfernung von Schichten mit mehr als einigen wenigen μm Dicke nicht in Frage kommen.

[0010] Ein Verfahren, bei dem die Porenwände von Makroporen (= Poren mit Durchmessern $> 50 \text{ nm}$, typischerweise aber um $1 \mu\text{m}$) in Silizium durch ein CVD-Verfahren mit Siliziumnitrid beschichtet werden, danach das überschüssige Silizium rein chemisch, z. B. in KOH aufgelöst wird, wobei die Nitridschicht als Schutzschicht wirkt und eine schnelle Auflösung des Si im porösen Teil des Si verhindert, ist im Prinzip möglich aber viel zu aufwendig für größere Produktionen. Zudem ist es keineswegs trivial nach erfolgter Rückätzung wieder die Nitridschicht zu entfernen.

[0011] Das Verfahren ist außerdem sehr kostenträchtig und nur für Makroporen in Si geeignet. Die Anwendung auf Meso- und Mikroporen oder auf Poren in anderen Halbleitern ist nicht, oder nur sehr stark eingeschränkt möglich.

Aufgabenstellung

[0012] Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Membranen definierter Dicke, die stabilisierende nichtporöse Teile enthalten, für verschiedene Porenarten und Halbleitermaterialien zu schaffen. Diese Verfahren müssen an die Dotierung und an die von der Vorderseite her geätzte Porenart angepaßt werden.

[0013] Da sich von der Rückseite nicht einfach die gleichen Poren und ein Kontakt bilden werden, ist dies nicht ohne weiteres möglich. Generell werden

Poren, die aufeinander zuwachsen, z.B. weil man Vorder- und Rückseite in einer elektrolytischen Doppelzelle gleichzeitig ätzt, sich nicht durchdringen. Der Grund dafür ist, daß in fast allen Fällen des Porenwachstums sich vor der Porenspitze einer nicht mehr wachsenden Pore eine Raumladungszone befindet, die eine wachsende Pore nicht durchdringen kann, da der für die Ätzung erforderliche Ladungsträgertransport verhindert wird.

[0014] Weiter sind die Schriften DE 100 14 723 A1 und DE 198 20 756 C1 zu nennen, in denen die Erfinder dieses Patents schon Porenätzungsverfahren in Silizium mit mikroporöser Schichtfolge erläutern bzw. ein elektrochemisch geätztes perforiertes Werkstück beschrieben wird.

[0015] Erfindungsgemäß wird ein Verfahren mit den Merkmalen des Hauptanspruchs vorgeschlagen. Dabei kann die von Mesoporen (kleineren Poren) durchsetzte Schicht in den gewünschten Bereichen mit verschiedenen Methoden erzeugt werden, so daß die in dem Unteranspruch als bevorzugte Ausführungsformen genannten Merkmale dem Verfahren eine Endpunkterkennung für den Prozeß bieten.

[0016] Es wird nun vorgeschlagen, Mesoporen-Ätzung von der Rückseite vorzunehmen, wobei die Mesoporen in die von der Vorderseite geätzten Porenspitzen hineinstoßen und somit eine durchgängige Membran aus zwei Porensorten bilden. Man macht sich dabei zu nutze, daß Ausnahmen von der Regel des nicht Hineinwachsens möglich sind. Insbesondere können Mesoporen in andere Poren hineinwachsen, da Mesoporen aufgrund der starken Krümmung an der Porenspitze hohe Feldstärken bei sehr kleinen Raumladungszonen ausbilden; Ladungsträger können dann in der Raumladungszone generiert werden und die Ätzung aufrecht erhalten. Somit stoppen diese Poren nicht automatisch bei Erreichen der gegenüberliegenden Porenspitzen.

[0017] Sobald der erste Kontakt von Poren stattgefunden hat, entsteht ein durchgängiger Kanal der die Elektrolyten auf Vorder- und Rückseite verbindet. Dies ist messtechnisch sehr leicht festzustellen; die Methode kann damit mit einer Endpunkterkennung betrieben werden, so daß nicht zu befürchten ist, daß die Mesoporenätzung in den Makroporen große Bereiche der Vorderseite wegätzt, also makroskopische Löcher ätzt.

[0018] Übliche Verfahren der photo(elektro)chemischen Ätzung können dabei die zu bearbeitenden Bereiche selektieren. Porenfreie Bereiche sind sehr leicht zu erhalten, indem durch geeignete (lithographische) Verfahren diese Bereiche auf der Vorderseite durch Maskierung vor der Ätzung geschützt werden. Gegebenenfalls kann dies spiegelbildlich auch auf der Rückseite erfolgen.

[0019] Die Methode ist geeignet, um Makroporen durch eine Schicht von (wesentlich kleineren) Mesoporen zu „kontaktieren“ und dadurch eine durchgängige Membran herzustellen. Der damit automatisch verbundene Wechsel der Porenart in einer gewissen Tiefe der Membran ist für viele Anwendungen unerheblich.

Ausführungsbeispiel

[0020] Weitere Vorteile und Merkmale der Erfindung ergeben sich im Nachfolgenden anhand der beigefügten Zeichnung. Dabei zeigt:

[0021] [Fig. 1](#) eine Prinzipdarstellung für an der Vorderseite geätzte Makroporen in moderat dotiertem n-Si, die dann in

[0022] [Fig. 2](#) durch eine von der Rückseite geätzte Mesoporenschicht erreicht werden, und

[0023] [Fig. 3](#) in einer Detaildarstellung zu [Fig. 2](#), wie zackig wachsende Mesoporen von der Rückseite her eine große im Bild mittige Makropore kontaktieren.

[0024] Ob Mesoporenätzung ein geeigneter Weg ist, hängt vom vorhandenen Material ab. Ein Lawinendurchbruch durch große elektrische Feldstärken ist eine mögliche Methode. Besonders geeignet ist die Bildung sehr feiner Mesoporen in hoch dotiertem n-Silizium.

[0025] Zur Herstellung von durchgängigen Membranen aus Halbleitermaterialien unter elektrochemischer Ätzung von zunächst Makroporen an einer Flachseite eines im wesentlichen flächigen Halbleiters wird zunächst ein einseitig poröses Werkstück geschaffen, das, da es nicht mechanisch bearbeitet werden kann, allein mit dem Kunstgriff, von der gegenüberliegenden Flachseite des Halbleiters Mesoporen mit kleinerem Durchmesser als die Makroporen der ersten Flachseite zu ätzen, bearbeitet wird. Dadurch wird die Aufgabe, eine über eine Fläche durchgängige Membran zu erstellen, gelöst.

[0026] Während des Ätzens kann eine Endpunkterkennung für das Ätzen über eine Kontrolle der Kontaktierung der Poren zwischen Vorder- und Rückseite durch Überwachung des Potentials des Elektrolyten erfolgt.

[0027] Vorteilhaft ist insbesondere, daß die Konzentration der Löcher an der Grenzfläche Halbleiter – Elektrolyt durch Lawinendurchbruch mittels hoher elektrischer Feldstärken erhöht ist. Dies erlaubt schnellere Herstellung in Großserie.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Membranen mit durchgängigen Poren aus Halbleitermaterialien unter elektrochemischer Ätzung von Makroporen an einer Flachseite eines im wesentlichen flächigen Halbleiters, **dadurch gekennzeichnet**, dass von der den Makroporen gegenüberliegenden Flachseite des Halbleiters Mesoporen mit kleinerem Durchmesser als die Makroporen der ersten Flachseite geätzt werden, wobei wenigstens ein im Inneren des Halbleiters zwischen den Poren der Vorder und Rückseite liegender Schichtbereich ungeöffnet verbleibt, bis durch die hohen elektrischen Feldstärken der Mesoporen an den Porenspitzen bei sehr kleinen Raumladungszonen ein nicht nur punktuell Hineinwachsen der Mesoporen in die gegenüberliegenden Spitzen der Makroporen der ersten Seitenfläche erfolgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass während des Ätzens eine Endpunkterkennung für das Ätzen über eine Kontrolle der Kontaktierung der Poren zwischen Vorder und Rückseite durch Überwachung des Potentials des Elektrolyten erfolgt.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

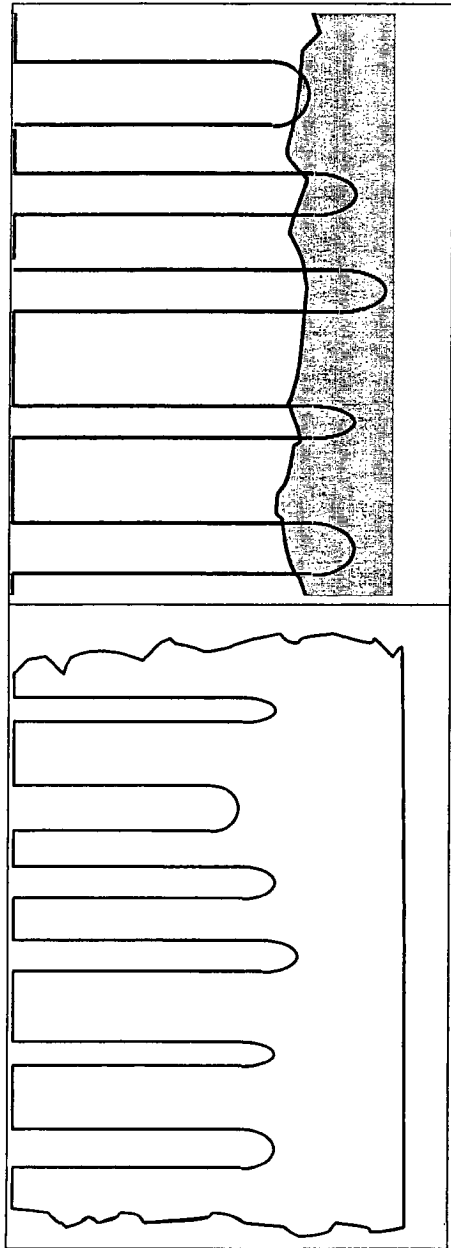


Fig. 2

Fig. 1

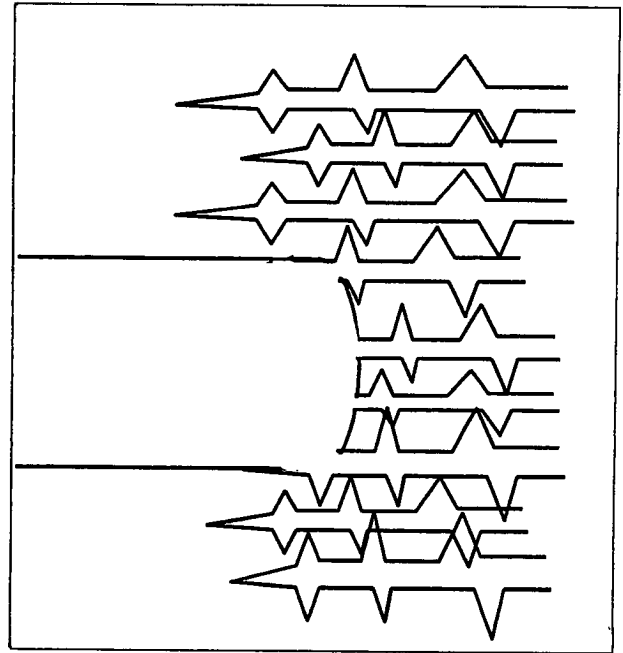


Fig. 3

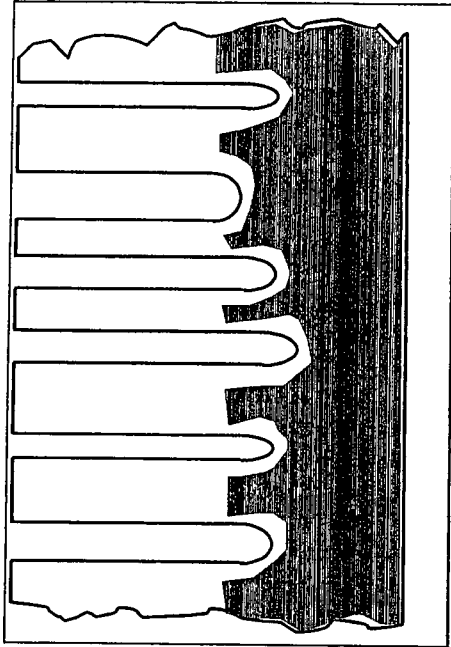


Fig. 4

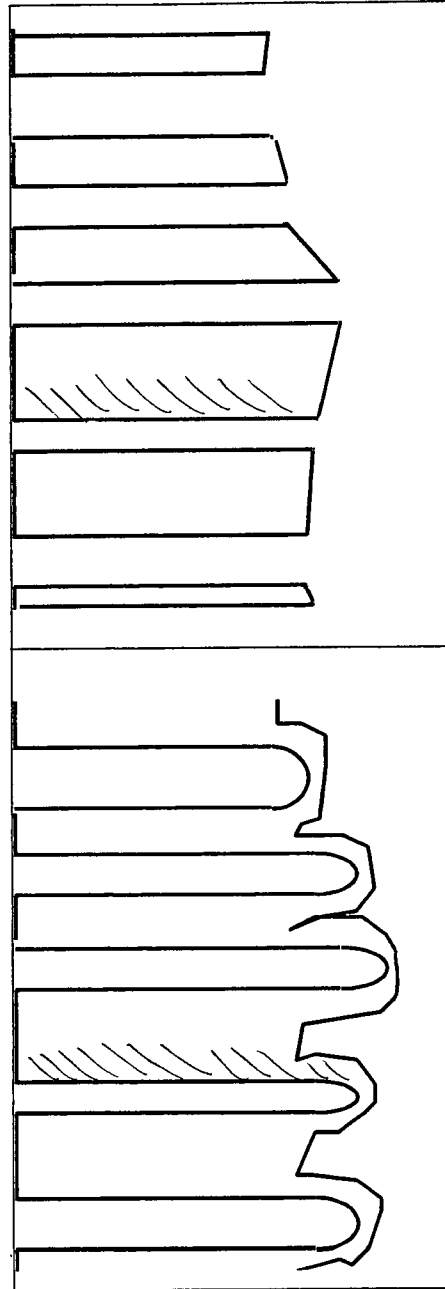


Fig. 5

Fig. 6