



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 103 62 083 B4** 2007.05.03

(12)

## Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **103 62 083.4**  
(22) Anmeldetag: **25.04.2003**  
(43) Offenlegungstag: **25.11.2004**  
(45) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: **03.05.2007**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **B81C 1/00** (2006.01)  
**H01L 21/3063** (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).

(62) Teilung aus:  
**103 18 995.5**

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

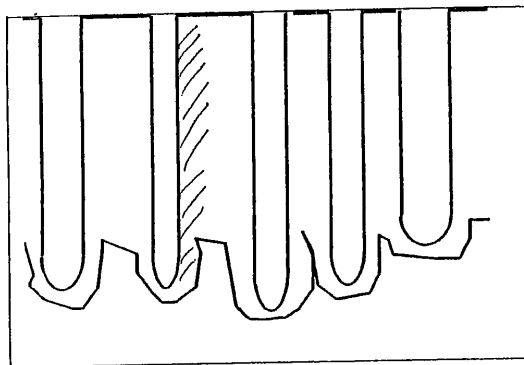
(74) Vertreter:  
**BOEHMERT & BOEHMERT, 24105 Kiel**

(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 C**  
**DE 100 14 723 A1**  
**H. Föll et al.: "Formation and application of  
porous silicon", in: Materials Science and En-  
gineering R, 2002, Vol. 39, S. 93-141;**

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

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Herstellung von Membranen aus Halbleitermaterialien mit durchgängigen Poren unter elektrochemischer Ätzung von Makroporen an einer Flachseite eines im wesentlichen flächigen Halbleiters, dadurch gekennzeichnet, dass von der gegenüberliegenden Flachseite des Halbleiters Mikroporen mit kleinerem Durchmesser als die Makroporen der ersten Flachseite zur Erzeugung einer Opferschicht geätzt werden, wobei wenigstens ein im Inneren des Halbleiters zwischen den Poren der Vorder- und Rückseite liegender Schichtbereich, eine ungeätzte Schicht, zunächst ungeöffnet verbleibt und nach Entfernung der Opferschicht die ungeätzte Schicht entfernt wird.



## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Membranen mit durchgängigen Poren aus Halbleitermaterialien unter Ätzung 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]** Weiter sind die DE 100 14 723 A1 und die DE 198 20 756 C1 zu nennen, in denen Verfahren zur Herstellung dreidimensionaler photonischer Kristalle und ein perforiertes Werkstück aus Silizium beschrieben sind. Beide Verfahren sind zur Herstellung eines Erzeugnisses mit durchgängigen Poren, wobei jedoch das Problem verbleibt, wie die weitere Bearbeitung der teils sehr brüchigen Materialien erfolgen kann, um stabilisierende nicht poröse Teile zu erhalten.

**[0004]** 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).

**[0005]** 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.

**[0006]** 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 Po-

renätzung 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 Membranen mit durchgängigen Poren benötigt, deren Herstellung immer viel Aufwand und zahlreiche Arbeitsschritte erfordert.

**[0007]** Naheliegender wäre nun, und dies wird in Labors auch durchgeführt, ein mechanisches Abschleifen 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.

**[0008]** 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.

**[0009]** 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).

**[0010]** 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  $\mu\text{m}$  Dicke nicht in Frage kommen.

**[0011]** 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, 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.

**[0012]** Das Verfahren ist außerdem sehr kostenträchtig und nur für Makroporen in Si geeignet. Die Anwendung auf Mikroporen oder auf Poren in anderen Halbleitern ist nicht, oder nur sehr stark eingeschränkt möglich.

## Aufgabenstellung

**[0013]** 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.

**[0014]** 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.

**[0015]** Erfindungsgemäß wird ein Verfahren mit den Merkmalen des Hauptanspruchs vorgeschlagen. Dabei kann die von Mikroporen (kleineren Poren) durchsetzte Schicht in den gewünschten Bereichen mit verschiedenen Methoden erzeugt werden, so daß die in den Unteransprüchen als bevorzugte Ausführungsformen genannten Verfahrensmerkmale dem Verfahren eine Endpunkterkennung für den Prozeß bieten, und die weitere, die Opferschicht abtragenden Schritte, von der Rückseite auch eine nur von Makroporen durchsetzte Schicht zu erzeugen, ermöglichen.

**[0016]** Insbesondere ist es vorteilhaft, eine Opferschicht zu erzeugen, deren Poren dicht an die Makroporen heranreichen und anschließend eine – vergleichsweise kurze und kostengünstige – Plasmaätzung vorzunehmen. Wollte man dagegen nur Plasmaätzen, wäre für einen einzigen geldstückgroßen Filter ein vielständiger Plasmaätzvorgang mit hohen Kosten nötig. Mit der jetzt vorgeschlagenen Entfernung einer Opferschicht ist die zu entfernende ungeätzte Schicht so dünn, daß sie u.U. schon durch einen Luftstoß durchgängig gemacht werden kann.

**[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.

**[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 Vordersei-

te durch Maskierung vor der Ätzung geschützt werden. Gegebenenfalls kann dies spiegelbildlich auch auf der Rückseite erfolgen.

## Ausführungsbeispiel

**[0019]** Weitere Vorteile und Merkmale der Erfindung ergeben sich im Nachfolgenden anhand der beigefügten Zeichnung. Dabei zeigt

**[0020]** [Fig. 1](#) eine Prinzipdarstellung für an der Vorderseite geätzte Makroporen in moderat dotiertem n-Si, die dann in

**[0021]** [Fig. 2](#) die Bildung einer Opferschicht aus Mikroporen nur im nicht-porösen, nicht von Makroporen durchdringenden, zu entfernenden Teil der Probe,

**[0022]** [Fig. 3](#) die verbleibende Schicht nach einem Wegätzen der Opferschicht, und

**[0023]** [Fig. 4](#) die durchgängige Membran nach einem Plasma-Ätzen.

**[0024]** Besonders geeignete Verfahren sind:

- Die Bildung von Mikroporen in n- und p-Silizium. Verfahren zur Erzeugung dieser Mikroporen sind sehr gut bekannt und in zahlreichen Arbeiten ausführlich beschrieben.
- Die Bildung feinporöser Schichten (Mischung von Mikro und Mesoporen), der sogenannten „kristallographischen“ Poren in III–V Halbleitern.

**[0025]** In allen Fällen wird die Opferschicht elektrochemisch erzeugt. Der Prozess stoppt beim Erreichen der primären Poren; allenfalls wird die Opferschicht noch langsam zwischen den Primärporen weiterwachsen (siehe [Fig. 2](#)). Dies äußert sich auch in den Parametern der Ätzung (z.B. in einem Abfall der Stromdichte bei konstanter Spannung), so dass eine eindeutige Endpunkterkennung einfach ist.

**[0026]** Nach Entfernung der Opferschicht bleibt stets nur noch eine sehr dünne, ungeöffnete Schicht zurück, die nun sehr leicht und schnell mit einer kurzen Plasmaätzbehandlung entfernt werden kann; alternativ kann auch rein chemisches Ätzen in einer Lösung mit sehr geringer Ätzrate (und dadurch sehr geringem Angriff der Primärporen) durchgeführt werden oder es ist sogar möglich, auf einfachst-mechanischem Weg mit einem Druckluftstoß die Schicht abzuheben.

**[0027]** Zur selektiven Entfernung der Opferschichtporen können verschiedene Methoden verwendet werden, insbesondere bietet sich an:

- Selektive Ätzung der hochporösen Opferschicht. Im Falle von Mikroporen in Si lässt sich dies schon mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> erreichen; weiterhin können aber auch KOH oder sogenanntes Defektätzen verwendet

werden. Grundsätzlich sind alle Ätzlösungen verwendbar, die bei Volumen-Si nur sehr schwachen Abtrag zeigen.

– Elektrochemische Ablösung der gesamten Opferschicht nachdem die notwendige Dicke erreicht ist. Dies lässt sich im Falle von Mikroporen in Si z.B. durch einen kurzen Strompuls erreichen.

– Plasmaätzung; die Selektivität ist durch die in porösen Materialien sehr viel höhere Ätzrate bedingt.

– Photo(elektro)chemisches Rückätzen; in n-Typ Halbleitern muß für eine elektrochemische Ätzung die Konzentration der Löcher an der Grenzfläche Halbleiter – Elektrolyt durch spezielle Maßnahmen um viele Größenordnungen erhöht werden. Lawinendurchbruch durch große elektrische Feldstärken ist eine mögliche Methode, Löchergeneration durch Beleuchtung ist eine andere. Beleuchtung der Vorder- oder Rückseite wird auch in vielen Fällen verwendet.

**[0028]** Ein Vorteil der Beleuchtung im Sinne der Erfindung ist die Möglichkeit, Löcher nur in unmittelbarer Nähe der zu ätzenden Fläche zu erzeugen, was sowohl die zur Ätzung notwendigen Löcher zur Verfügung stellt, vor allem jedoch aufgrund der Ladungskonzentration eine induzierte Photospannung an der Oberfläche aufbaut, die je nach Umständen ausreicht, um eine photoelektrochemische Reaktion zur Bildung von mikroporösem Si zu erlauben. Dadurch kann die Auflösungsreaktion auf die beleuchtete Schicht (Seite) beschränkt werden. Im Sinne der Erfindung sind folgende photochemische Verfahren einsetzbar:

– Elektropolieren der Rückseite für alle n-Typ Halbleiter. Der Polierstrom wird dabei durch eine geeignete Beleuchtung der Rückseite unmittelbar an der Rückseite erzeugt. Bei Erreichen der Primärporenfront wird dadurch vermieden, dass wie bei einer rein chemischen Ätzung jetzt sofort die Porenzwischenräume sehr schnell aufgelöst werden. Wiederum wird das Erreichen der Primärporen im äußeren Stromkreis durch Parameteränderungen signalisiert, so dass (im Gegensatz zur rein chemischen Ätzung) eine Endpunktserkennung möglich ist.

– Rein photochemische Ätzung, getrieben nur durch die beleuchtungsinduzierte Photospannung in einer geeigneten Ätzlösung. Dieses Verfahren bietet sich schon bei der Ätzung der Vorderseite, insbesondere aber bei der Ätzung der zweiten Flachseite (Rückseite) an.

**[0029]** Zur Herstellung von Membranen mit durchgängigen Poren aus Halbleitermaterialien unter elektrochemischer Ätzung von zunächst Makroporen an einer Flachseite eines im wesentlichen flächigen Halbleiters ein einseitigporöses Werkstück geschaffen, daß da es nicht mechanisch bearbeitet werden kann, nur mit dem Kunstgriff von der gegenüberlie-

genden Flachseite des Halbleiters Mikroporen mit kleinerem Durchmesser als die Makroporen der ersten Flachseite zu ätzen bearbeitbar wird. Dabei muß wenigstens ein im Inneren des Halbleiters zwischen den Poren der Vorder- und Rückseite liegender Schichtbereich im wesentlichen intakt verbleiben. Durchschläge würden sofort die Strukturen der ersten Seite zerstören.

**[0030]** Beim Ätzen an der zweiten Flachseite sollten insbesondere Bereiche um die Spitzen der von der ersten Seitenfläche geätzten Makroporen von den von der zweiten Flachseite geätzten Mikroporen undurchdrungen verbleiben. Es ist dabei durchaus gewollt, daß die Mikroporen in das zwischen den Makroporen der anderen Seite verbleibende intakte Gebiet eindringen.

**[0031]** 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.

**[0032]** 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.

**[0033]** Schließlich kann die sich von der Rückseite ausbreitende von Mikroporen durchdrungene Schicht in einem weiteren Schritt elektrochemisch abgetragen werden und anschließend die verbleibende, mit Raumladungsträgern im Bereich der Spitzen der Makroporen versehene Schicht durch einen schnellen Plasmaätz-Schritt unter hohem Materialabtrag abgetragen werden.

**[0034]** Da, wie schon erwähnt, die für die Ätzung lediglich einer Flachseite nötigen Ladungsträger und/oder auch die notwendige elektrochemische Ätzspannung durch Beleuchtung der Rückseite zur Verfügung gestellt werden, kann einfach seitenselektiv geätzt werden.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Membranen aus Halbleitermaterialien mit durchgängigen Poren unter elektrochemischer Ätzung von Makroporen an einer Flachseite eines im wesentlichen flächigen Halbleiters, **dadurch gekennzeichnet**, dass von der gegenüberliegenden Flachseite des Halbleiters Mikroporen mit kleinerem Durchmesser als die Makroporen der ersten Flachseite zur Erzeugung einer Opferschicht geätzt werden, wobei wenigstens ein im Inneren des Halbleiters zwischen den Poren der Vorder- und Rückseite liegender Schichtbereich, eine ungeätzte Schicht, zunächst ungeöffnet verbleibt und nach Ent-

fernung der Opferschicht die ungeätzte Schicht entfernt wird.

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.

3. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die sich von der Rückseite ausbreitende von Mikroporen durchdrungene Schicht in einem weiteren Schritt chemisch oder elektrochemisch abgetragen wird und anschließend die verbleibende, mit Raumladungsträgern im Bereich der Spitzen der Makroporen versehene Schicht durch Plasmaätzen abgetragen wird.

4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die für die Ätzung lediglich einer Flachseite nötigen Ladungsträger als auch die notwendige elektrochemische Ätzspannung durch Beleuchtung der Rückseite zur Verfügung gestellt werden.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass nach Ätzen der beiden Flachseiten durch wenigstens einen Druckluftstoß von der Makroporen aufweisenden ersten Flachseite des Halbleiters wenigstens die im Inneren befindliche intakte Schicht wenigstens in Teilbereichen zur anderen Flachseite hin durchstossen wird.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

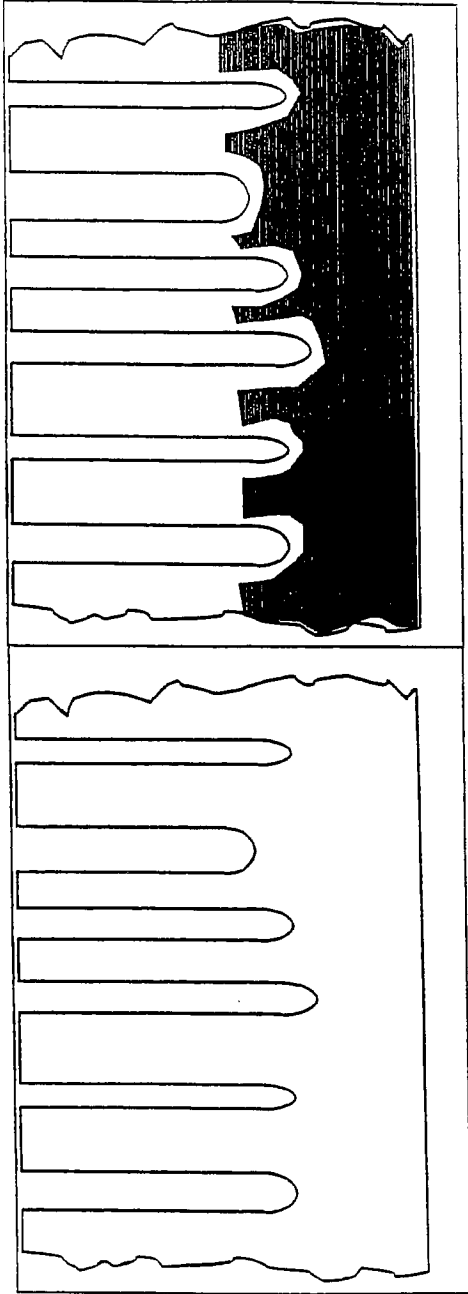


Fig. 2

Fig. 1

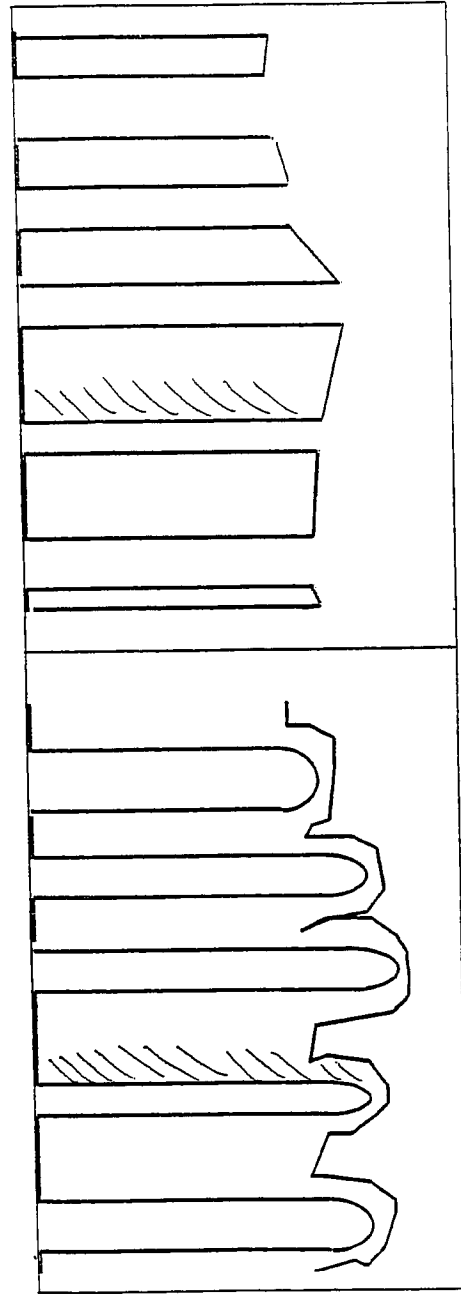


Fig. 4

Fig. 3