



Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 5574

**Plasmaloses und
laserinduziertes Ätzen
von Silicium mit den
Halogenen Fluor,
Chlor und Brom**

U. Köhler, A. Guber, W. Bier
Institut für Mikrostrukturtechnik

April 1995

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 5574

Plasmaloses und laserinduziertes Ätzen von Silicium mit den Halogenen Fluor, Chlor und Brom

U. Köhler*), A. Guber, W. Bier

Institut für Mikrostrukturtechnik

*) von der Fakultät für Maschinenbau der Universität Karlsruhe
genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

1995

Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

ISSN 0947-8620

0947-8620(199701)19:1:1-FT

Plasmaloses und laserinduziertes Ätzen von Silicium mit den Halogenen Fluor, Chlor und Brom

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden die Halogene Fluor, Chlor und Brom sowie Mischungen aus Fluor und Chlor bzw. Fluor und Brom systematisch auf ihre Reaktivität gegenüber Silicium untersucht. Die Ätzversuche werden in einer speziellen Meßküvette aus Edelstahl durchgeführt, die in ein FTIR-Spektrometer eingebaut wird. Diese Technik erlaubt es, während des Ätzens ständig IR-Spektren aufzunehmen, um die Reaktionsabläufe zu verfolgen. Bei Bedarf können Ätzgase und Probe durch ein Quarzfenster mit einem Excimer-Laser mit den Wellenlängen 248 nm und 308 nm bestrahlt werden.

Fluor und eine Reihe von Fluorverbindungen wie ClF_3 , BrF und BrF_3 ätzen Silicium plasmalos. Dabei zeichnen sich BrF_3 und ClF_3 durch die höchsten Reaktionsraten aus. Die Reaktivität des Fluors kann durch Dissoziation mit UV-Laserlicht um mindestens eine Größenordnung gesteigert werden. Chlor wird erst durch Laseranregung bei 308 nm zum Siliciumätzen angeregt. Dabei werden die 111-Ebenen des Siliciumeinkristalls etwa 50 mal langsamer geätzt als die 100-Ebenen. In Mischungen aus Fluor und Chlor entsteht durch Laseranregung bei 308 nm das sehr reaktive ClF_3 .

Wichtigstes Ergebnis der Arbeit ist die Entwicklung eines Ätzprozesses, der die sehr hohe Reaktivität des BrF_3 ausnutzt. Geeignete Mischungen aus Brom und Fluor setzen sich mit Silicium über BrF_3 sehr schnell und vollständig zu SiF_4 und Brom um. Brom besitzt dabei die Wirkung eines Katalysators und kann bei erneutem Einlassen von Fluor wiederverwendet werden. Zusätzlich zum schnellen Umsatz ergibt sich bei dieser Methode eine sehr gute Oberflächenqualität der geätzten Fläche mit einer Rauhtiefe von weniger als 10 nm.

Die Vorteile dieses isotropen Brom-Fluor-Ätzprozesses werden anhand zweier Beispiele dargestellt. Die sehr gute Oberflächenqualität der geätzten Siliciumstrukturen erlaubt die Herstellung von Mikrolinsen durch Kunststoffabformung. In Verbindung mit dem LIGA-Verfahren erweist sich der Ätzprozeß speziell zum Frei- bzw. Unterätzen von Mikrostrukturen als vorteilhaft.

Plasmaless and laser induced silicon etching with the fluorine, chlorine and bromine halogens:

Abstract

This is a systematic study of the reactivity to silicon of the fluorine, chlorine and bromine halogens and of mixtures of fluorine and chlorine, and fluorine and bromine, respectively. The etching experiments are conducted in a special measuring cell of stainless steel installed in an FTIR spectrometer. This technique allows IR spectra to be recorded continuously during the etching process and, in this way, the reaction steps to be traced. When necessary, the etching gases and the specimen can be irradiated through a quartz window with an excimer laser at the wavelengths of 248 nm and 308 nm.

Fluorine and a number of fluorine compounds, such as ClF_3 , BrF and BrF_3 etch silicon in the absence of a plasma. BrF_3 and ClF_3 are characterized by the highest reaction rates. The reactivity of fluorine can be increased by at least one order of magnitude by dissociation with UV laser light. Chlorine is excited into etching silicon only by laser excitation at 308 nm. In the case, the 111-planes of the silicon single crystal are etched approximately 50 times more slowly than the 100-planes. In mixtures of fluorine and chlorine, laser excitation at 308 nm produces the highly reactive ClF_3 .

The most important result of the study is the development of an etching process utilizing the very high reactivity of BrF_3 . Suitable mixtures of bromine and fluorine react very quickly and completely with silicon to produce SiF_4 and bromine via BrF_3 . Bromine, in this case, acts as a catalyst and can be reused when fluorine is admitted again. This method not only achieves rapid conversion, but also makes for an excellent quality of the etched surface with a roughness of less than 10 nm.

The advantages of this isotropic bromine-fluorine etching process are demonstrated by two examples. The excellent surface quality of the etched silicon structures allows microlenses to be produced by plastic moulding. In combination with the LIGA process, etching turns out to be advantageous specifically in clearing and undercutting, respectively, micropatterns.

Inhaltsverzeichnis	Seite
1. Einleitung und Überblick	1
2. Experimentelle Technik	
2.1. Versuchsaufbau	5
2.2. Durchführung und Auswertung der Versuche	10
3. Siliciumätzen mit Fluor	
3.1. Plasmaloses Ätzen	14
3.2. Einfluß der Feuchtigkeit	16
3.3. Laserinduziertes Ätzen	17
3.4. Zusammenfassung der Fluorergebnisse	20
4. Siliciumätzen mit Chlor	
4.1. Laserinduziertes Ätzen mit Chlor	21
4.2. Einfluß von Fluorresten	24
4.3. Diskussion der Ergebnisse zum laserinduzierten Ätzen mit Chlor	26
5. Siliciumätzen mit Mischungen aus Fluor und Chlor	
5.1. Interhalogenverbindungen aus Fluor und Chlor	28
5.2. Laserinduziertes Ätzen mit Fluor und Chlor	31
5.3. Zusammenfassung der Ergebnisse mit Fluor und Chlor	34
6. Siliciumätzen mit Fluor und Brom	
6.1. Interhalogenverbindungen aus Fluor und Brom	36
6.2. Plasmaloses Ätzen mit Fluor und Brom	39
6.3. Versuche mit Laserunterstützung	40
6.4. Zusammenfassung der Ergebnisse mit Fluor und Brom	41
7. Praktische Anwendung des plasmalosen Ätzens	
7.1. Freiätzen einer Mäanderstruktur aus Titan	42
7.2. Ätzen eines Abformwerkzeuges zur Herstellung optischer Linsen	44
8. Diskussion und Ausblick	47
9. Literaturverzeichnis	50

1. Einleitung und Überblick

Kaum eine Technologie hat die letzten Jahrzehnte so geprägt wie die Entwicklung der Mikroelektronik. Ausgehend von ersten diskret aufgebauten Transistoren wurde zu Beginn der sechziger Jahre die Siliciumplanartechnologie entwickelt, bei der mehrere Transistoren in einer Vielzahl von Prozeßschritten auf einem Siliciumsubstrat integriert werden. Seither sind die Miniaturisierung und damit auch die Anforderungen an die Technologie stetig fortgeschritten. Während zu Beginn der Halbleitertechnik z. B. eine konventionelle Naßätztechnik mit Säuren und Laugen vollkommen ausreichend war, gewährleisten heute die Plasmaätztechnik und die UV-Lithographie als wichtigste Verfahren die Fertigung von Strukturen weit unter einem Mikrometer [1].

Die Siliciumtechnik bietet aber neben der Integration von elektronischen Bauteilen auch die Möglichkeit, Mikrostrukturen herzustellen, die z. B. als Mikroventile oder Mikromotoren verwendet werden können [2,3]. Häufig werden diese mikro-mechanischen Komponenten in derselben Prozeßlinie hergestellt, in der auch die Halbleiterelemente entstehen. So kann auf einem Chip ein Sensor mit der dazugehörigen Auswerteelektronik integriert werden. Gelingt es, Mikrosensoren, Mikroaktoren und Mikroelektronik zu komplexen Systemen zu vereinigen, eröffnen sich neue Anwendungsmöglichkeiten, z. B. in der Mikrooptik, Meß- und Regel-technik oder in der Medizintechnik. Eine möglichst preiswerte Fertigung solcher Mikrosysteme, wie sie aus der Halbleiterfertigung bekannt ist, wäre von großem wirtschaftlichen Nutzen. [4]

Neben der Siliciumtechnik stehen noch andere Methoden der Mikrostrukturierung zur Verfügung, die weitere Anwendungsmöglichkeiten eröffnen. So können z. B. beim LIGA-Verfahren durch Röntgentiefenlithographie in Verbindung mit Galvanik und Abformung mikrometergenau bis zu mehrere 100 Mikrometer hohe Strukturen in einer Vielzahl von Werkstoffen, wie z. B. Nickel, Gold oder auch Kunststoff oder Keramik hergestellt werden [4]. Die Vorteile des LIGA-Verfahrens gegenüber der Siliciumtechnik liegen vor allem in der Materialvielfalt und dem hohen Aspekt-verhältnis der Mikrostrukturen. Eine Weiterentwicklung in der konventionellen Feinwerktechnik durch den Einsatz moderner CNC-Maschinen führte zur Mechanischen Mikrofertigung. Diese Technik arbeitet mit hochpräzise geschliffenen Mikrodiamanten, mit denen Strukturen in Metall oder Kunststoff mit kleinsten Abmessungen bis etwa 10 Mikrometer erzeugt werden können [5]. Um komplexe Mikrosysteme herzustellen, die optimal an ihre Anforderungen angepaßt sind, sollten alle derzeit zur Verfügung stehenden Technologien ihren besonderen Vorteilen entsprechend kombiniert genutzt werden.

Die Siliciumtechnik wird immer eine Schlüsseltechnologie bleiben, wenn sie auch die Anforderungen, die an Mikrosysteme gestellt werden, nicht alleine erfüllen kann. Für die elektronische Auswertung von Meßdaten und die Steuerung von Aktoren erweist sich die Siliciumtechnik als unverzichtbar, wenn kleinste Abmessungen gefordert werden. Aber auch als Maskenträger für die Röntgenlithographie oder als Substrat für LIGA-Mikrostrukturen findet Silicium Verwendung. Dabei muß ein Siliciumsubstrat in der Regel zusätzlich strukturiert werden. In der Siliciummikromechanik geschieht das üblicherweise durch einen KOH-Ätzschritt, mit dem V-Gräben oder Unterätzungen realisiert werden. Die Anisotropie des KOH-Ätzens wird dabei ausgenutzt, kann aber je nach Anwendungsbeispiel auch Probleme bereiten. So lassen sich z. B. rechtwinklige Geometrien, die geringe Abstände zwischen den Strukturen aufweisen, auf 100-Silicium nicht reproduzierbar unterätzen [6]. Es lohnt sich somit alternative Methoden des Siliciumätzens zu untersuchen, um je nach Anwendung eine geeignete Strukturierungsmethode einsetzen zu können.

Die Zielstellung der vorliegenden Arbeit ist es daher, auf der Basis des chemischen Trockenätzens von Silicium mit Halogenen und Interhalogenverbindungen einen Strukturierungsprozeß zu entwickeln, der für bestimmte Anwendungen alternativ zu den bekannten Prozessen möglichst vorteilhaft eingesetzt werden kann. In der Arbeit werden hierzu gezielt zwei Alternativen untersucht, zum einen das plasmalose Direktätzen mit fluorhaltigen Ätzgasen und zum anderen das laserinduzierte Ätzen mit Halogenen und Halogenmischungen.

Es ist bekannt, daß Silicium von den sehr reaktiven fluorhaltigen Gasen wie z. B. Xenondifluorid (XeF_2), Chlortrifluorid (ClF_3), Bromtrifluorid (BrF_3) oder reinem Fluor (F_2) plasmalos und direkt geätzt werden kann [7]. Aufgrund ihrer hohen bis sehr hohen Reaktivität erreicht man mit relativ geringem technischen Aufwand hohe Ätzraten. In der Arbeit werden daher als Ätzgase reines Fluor, Mischungen aus Fluor und Chlor (Cl_2) und aus Fluor und Brom (Br_2) sowie die Interhalogenverbindungen Chlormonofluorid (ClF), ClF_3 , Chlorpentafluorid (ClF_5), Brommonofluorid (BrF), BrF_3 und Brompentafluorid (BrF_5) gezielt untersucht.

Seit der Entwicklung des Excimer-Lasers am Ende der siebziger Jahre werden auch seine Einsatzmöglichkeiten in der Siliciumtechnik untersucht. Durch die kurzen Wellenlängen bietet er sich sowohl als Lichtquelle für die UV-Lithographie als auch als Werkzeug für die Strukturierung an. Dabei wird er einerseits bei hohen Energiedichten zum Schmelzen und Verdampfen eingesetzt [8,9] und ermöglicht andererseits durch seine hohe Photonenenergie im Bereich einiger eV die direkte Photodissoziation vieler Verbindungen, wie Polymethylmethacrylat

(PMMA) oder anderer Polymere. Dieses Verfahren wird als Laserablation bezeichnet. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Photodissoziation von geeigneten Ätzgasen, die mit dem zu bearbeitenden Substrat gasförmige Reaktionsprodukte bilden. Dies führt zum laserinduzierten oder photochemischen Ätzen [10]. Abbildung 1.1, die der Literatur entnommen ist [11,12], zeigt anhand der Absorptionskurven der Halogene Fluor, Chlor, Brom und Jod, daß sich der Excimer-Laser im UV-Bereich bei 248 nm und 308 nm sehr gut zur Dissoziation von Fluor und Chlor eignet. Da die vor allem mit Fluor und Chlor gebildeten Siliciumverbindungen SiF_4 und SiCl_4 einen hohen Dampfdruck besitzen, bieten sich Fluor und Chlor als Ätzgase zum Siliciumstrukturieren an. In dieser Arbeit werden die Halogene Fluor und Chlor sowie die Gemische aus Fluor und Chlor bzw. Brom in Verbindung mit dem Excimer-Laser bei 248 nm und bei 308 nm systematisch auf ihre Ätzwirkung gegenüber Silicium untersucht.

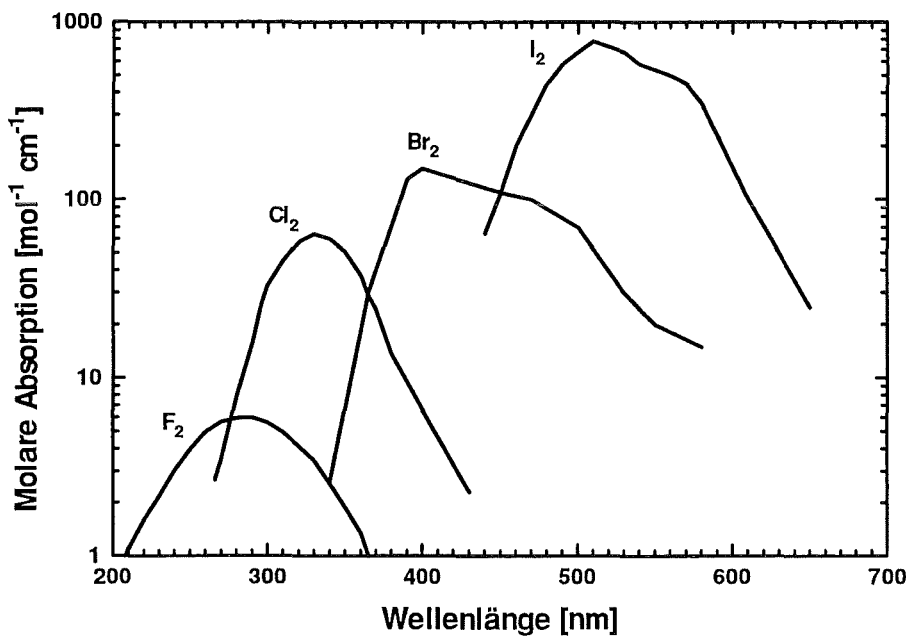


Abb. 1.1 UV-Absorptionen der gasförmigen Halogene Fluor, Chlor, Brom und Jod [11].

Das wichtigste Ergebnis der Arbeit ist die Entwicklung eines Brom-Fluor-Ätzprozesses für Silicium. Es hat sich gezeigt, daß die Mischungen beider Halogene in Anwesenheit von Silicium über die Interhalogenverbindungen BrF und BrF_3 sehr schnell mit Silicium zu gasförmigem SiF_4 und Brom reagieren. Das eingesetzte Brom besitzt die Eigenschaften eines Katalysators. Durch gezieltes Nachdotieren von Fluor kann der Ätzprozeß gesteuert werden. Schon kleine Mengen von Brom genügen, um fast beliebige Fluormengen mit sehr hoher

Siliciumätzrate vollständig umzusetzen. Von allen untersuchten Prozessen weisen die mit dem Brom-Fluor-Prozeß erzielten Oberflächen die geringste Rauigkeit auf. Anhand zweier Anwendungsbeispiele wird darüber hinaus gezeigt, daß die Reaktivität gegenüber dem Maskenmaterial SiO_2 sowie gegenüber den im LIGA-Verfahren relevanten Materialien Titan und PMMA so gering ist, daß keine Funktionsbeeinträchtigung der entsprechenden Bauteile festzustellen ist. Mit dem hier entwickelten Ätzprozeß ergibt sich somit eine für die technische Anwendung in Verbindung mit der LIGA-Technik interessante isotrope Strukturierungsmethode für Silicium.

In der Arbeit konnte weiter gezeigt werden, daß durch Laseranregung die Reaktivität von Fluor, das mit Silicium bereits ohne Laseranregung reagiert, noch einmal erheblich gesteigert wird. Bei 308 nm ist der Effekt aufgrund der größeren Absorption des Fluormoleküls stärker ausgeprägt als bei 248 nm. Bei einem zu hohem Anfangsdruck des Fluors (größer ca. 100 mbar) kann es zu einem "Abbrennen" des Siliciums kommen. Die geätzten Strukturen weisen bei allen Experimenten, bei denen Fluor im Ätzgas beteiligt ist, ein isotropes Ätzprofil auf. Thermisch erzeugte SiO_2 -Schichten werden um mehr als zwei Größenordnungen schwächer geätzt [13] und eignen sich daher sehr gut als Maskenmaterial.

Chlor vermag bei Raumtemperatur nicht mit Silicium zu reagieren. Die durch Photodissoziation mit einem Excimer-Laser bei 308 nm erzeugten Chloratome reagieren mit Silicium zu SiCl_4 . Dabei entsteht in einem 100-Siliciumwafer ein anisotropes Ätzprofil, das dem einer mit KOH geätzten Struktur vergleichbar ist. Dieser Effekt resultiert aus der höheren Packungsdichte der Siliciumatome in den 111-Ebenen. Dadurch wird die Ätzreaktion in 111-Richtung im Vergleich zur 100-Richtung um zwei Größenordnungen reduziert. Dieser auch aus der Literatur bekannte Effekt [14,15] tritt aber nur bei relativ niedrigen Energiedichten auf.

Mischungen aus Chlor und Fluor bilden ohne Laser in Spuren CIF. Da CIF nur sehr langsam mit Silicium reagiert, wird je nach Mischungsverhältnis die SiF_4 -Bildung verzögert und reduziert. Mit Laserunterstützung bei einer Wellenlänge von 308 nm entsteht bei geringen Chloranteilen im Gemisch aus zunächst gebildetem CIF ClF_3 , das mit Silicium sehr schnell reagiert. Dadurch wird die anfängliche Reduktion der Ätzrate kompensiert. Die Ätzrate in Silicium erreicht bei kleinen Chloranteilen im Gemisch die Größenordnung eines reinen Fluorprozesses. Eine SiCl_4 -Bildung kann bei den Versuchen mit Mischungen aus Fluor und Chlor nicht beobachtet werden. Bei hohen Chloranteilen über 20% überwiegt die CIF-Bildung und es entsteht praktisch kein ClF_3 mehr.

2. Experimentelle Technik

2.1 Versuchsaufbau

Da die meisten Reaktionsprodukte beim Siliciumätzen mit Halogenen im infraroten Spektralbereich charakteristische IR-Banden besitzen, werden alle Untersuchungen in einer speziellen Edelstahlküvette, die gleichzeitig als IR-Meßzelle dient, durchgeführt [16]. Abbildung 2.1 zeigt den schematischen Versuchsaufbau. So können die Reaktionsabläufe während der Ätzversuche durch die kontinuierliche Aufnahme von Spektren verfolgt werden. Für die IR-Messungen wird ein Fourier Transformations Infrarot Spektrometer (FTIR) eingesetzt¹.

Bei FTIR-Spektrometern wird der infrarote Meßstrahl einer bestimmten Bandbreite zunächst durch ein Michelson-Interferometer geführt. Einer der beiden Spiegel des Michelson-Interferometers wird periodisch bewegt, so daß zwischen den Teilstrahlen ein kontrollierter Gangunterschied entsteht. Der aus beiden Teilstrahlen gebildete Rekombinationsstrahl passiert anschließend den Probenraum. Das am Detektor aufgenommene ortsabhängige Interferogramm wird mit einem leistungsfähigen Rechner durch Fourier-Transformation in ein frequenzabhängiges Einkanalspektrum überführt. Mit einer bei evakuiertem Probenraum aufgenommenen Referenzmessung kann daraus dann ein Extinktionsspektrum errechnet werden. Die gleichzeitige Aufnahme des kompletten Spektrums in einem Meßvorgang erlaubt im Gegensatz zu herkömmlichen IR-Spektrometern sehr kurze Meßzeiten von einigen Sekunden pro Spektrum, sodaß auch relativ schnell ablaufende Reaktionen erfaßt werden können. Die Messungen erfolgen in einem Wellenzahlbereich von 4500 cm^{-1} - 400 cm^{-1} mit einer Auflösung von maximal $0,1\text{ cm}^{-1}$.

Die verschiedenen Gase und Gasmischungen werden in dieser Arbeit mit einem Excimer-Laser² angeregt und dissoziiert. Das Prinzip eines Excimer-Lasers beruht darauf, daß zwischen zwei Elektroden bei erhöhtem Druck von etwa 2,5 bar kurzzeitig eine Entladung bei etwa 20 kV gezündet wird, in deren Verlauf ein Excimer gebildet wird. Durch ein Thyatron wird diese Hochspannung mit einstellbarer Frequenz geschaltet. Da die Excimere nur im angeregten Zustand existieren und somit keinen Grundzustand besitzen, liegt bei der Bildung eines

¹Hersteller: Bruker, Karlsruhe; Typ IFS 88

²Hersteller: Lambda Physik, Göttingen; Typ EMG 103 MSC

Excimeren immer sofort eine Inversion vor. Die kurzzeitig entstehenden Excimeremittieren einen Lichtpuls einer charakteristischen Wellenlänge und zerfallen dabei wieder in ihre Bestandteile. Durch geeignete Wahl der Gase können eine ganze Reihe von Excimeren erzeugt und damit auch unterschiedliche Wellenlängen eingestellt werden [9]. Um beispielsweise eine Wellenlänge von 248 nm zu emittieren, muß ein Gemisch aus Krypton, Fluor und Helium in die Kammer des Lasers gefüllt werden. Bei der Entladung entsteht das Excimer KrF. Für die Wellenlänge 308 nm kommt ein Gemisch aus Xenon, Chlorwasserstoff in Helium und Neon zum Einsatz. Das für die Emission entsprechende Excimer ist dann XeCl.

Der Strahl des Excimer-Laser besitzt einen rechteckigen Querschnitt mit den Kantenlängen 12x23 mm². Die mittlere Energie beträgt bei 248 nm und 308 nm etwa 100 mJ. Die Energieverteilung läßt sich indirekt durch Schwärzung von Thermodruckerpapier, das in den Strahl gehalten wird, sichtbar machen. Zur Messung der mittleren emittierten Energie steht ein Meßkopf zur Verfügung, der die absorbierte Energie in eine elektrische Spannung umwandelt, die mit einem Spannungsmesser abgelesen wird.

Um auf der zu ätzenden Probe einen gleichmäßigen Abtrag zu gewährleisten, wird über einen Homogenisierer³ in die Küvette eingestrahlt. Der Homogenisierer besteht aus einem ersten Quarzliniensystem zur Zerlegung des Laserstrahls in vier Teilstrahlen sowie einem zweiten Quarzliniensystem, in dem diese Teilstrahlen im Arbeitsabstand von 50 cm wieder vereinigt werden. Durch die Superposition der vier Teilstrahlen mit gaußförmigem Strahlquerschnitt entsteht ein homogener Strahl mit einem genäherten Rechteckprofil in beiden Achsen. Auf dem Thermodruckerpapier ergibt sich nach dem Homogenisierer ein gleichmäßig geschwärztes Quadrat von 10 mm Kantenlänge.

Die Meßküvette aus austenitischem Stahl [17], die in das FTIR-Spektrometer integriert wird, besteht aus einem ca. 300 mm langen Rohrstück mit einer Nennweite von 100 mm (Abbildung 2.2). Senkrecht zur Längsachse sind auf beiden Seiten jeweils zwei Flansche mit 35 mm Nennweite angebracht. Durch zwei in gegenüberliegenden Flanschen eingebaute AgCl-Scheiben kann das IR-Licht auf einer optischen Länge von 200 mm den Probenraum durchdringen. An der Stirnseite der Küvette befindet sich ein Flansch mit einer integrierten Probenhalterung und einem Fenster aus Quarzglas zur Einstrahlung des Laserlichts. An der Oberseite der Küvette sind Flansche für den Anschluß von

³Hersteller: Soliton, München; Typ Exitech ELS-HS

Gasversorgungsleitungen und zur Druckmessung vorhanden. Die Küvette besitzt ein Gesamtvolumen von 3060 cm³.

Zum Evakuieren der Küvette befindet sich an der Oberseite ein Balgventil mit 40 mm Nennweite, das über einen Wellschlauch gleichen Durchmessers zum Vakuumpumpstand führt. Der Vakuumpumpstand besteht aus einer Kühlfalle und einer Drehschieberpumpe⁴ mit fluorfester Ölfüllung [18]. Zur Verbesserung des Vakuums wird die Kühlfalle regelmäßig mit flüssigem Stickstoff eingekühlt. Die Abgase werden über einen Trockenabsorber umweltgerecht entsorgt.

⁴Hersteller: Balzers AG, Liechtenstein; Typ UVH 016

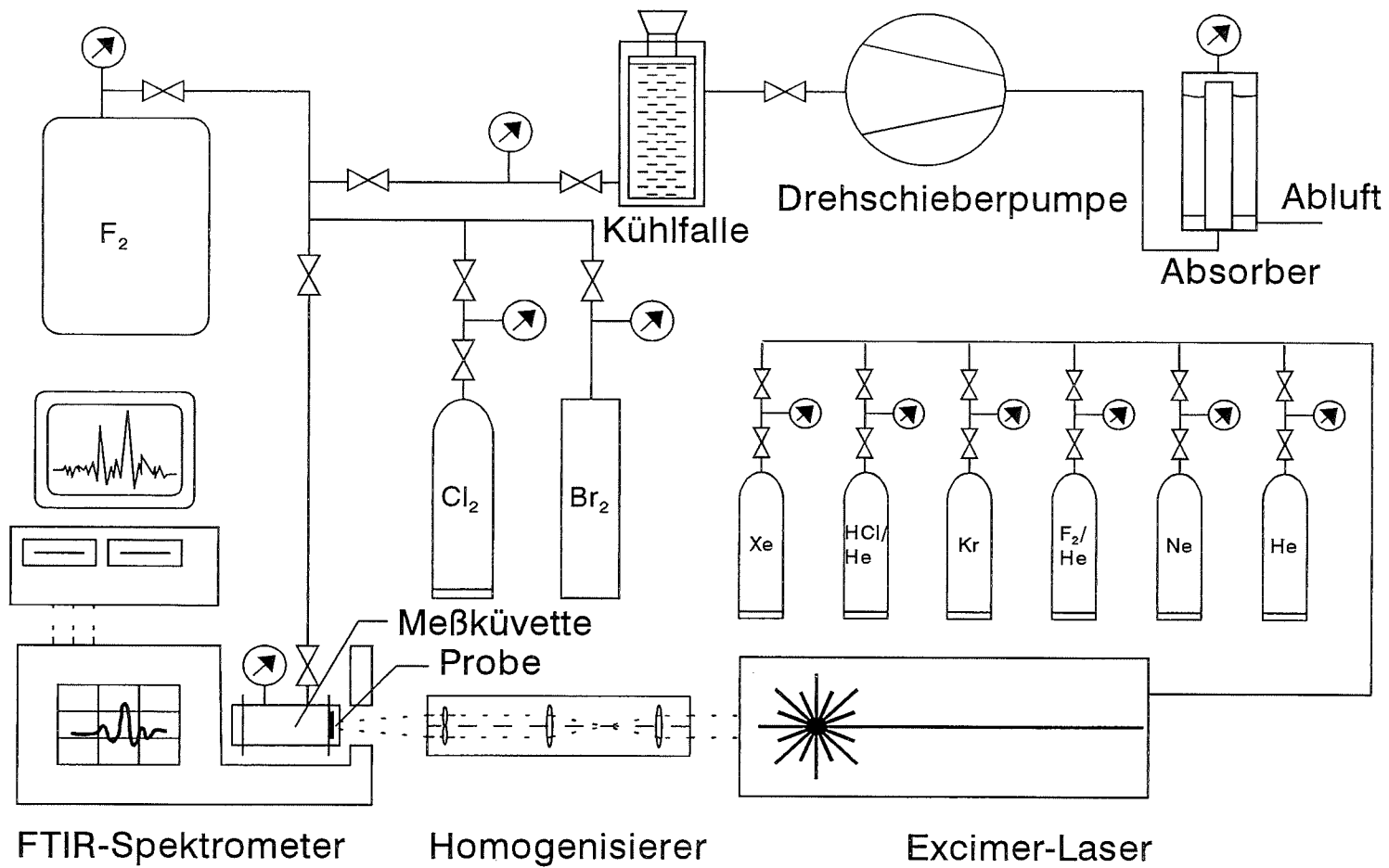


Abb. 2.1 Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus mit FTIR-Spektrometer und eingebauter Küvette, Excimerlaser, Gasversorgungssystem und Vakuumpumpstand.

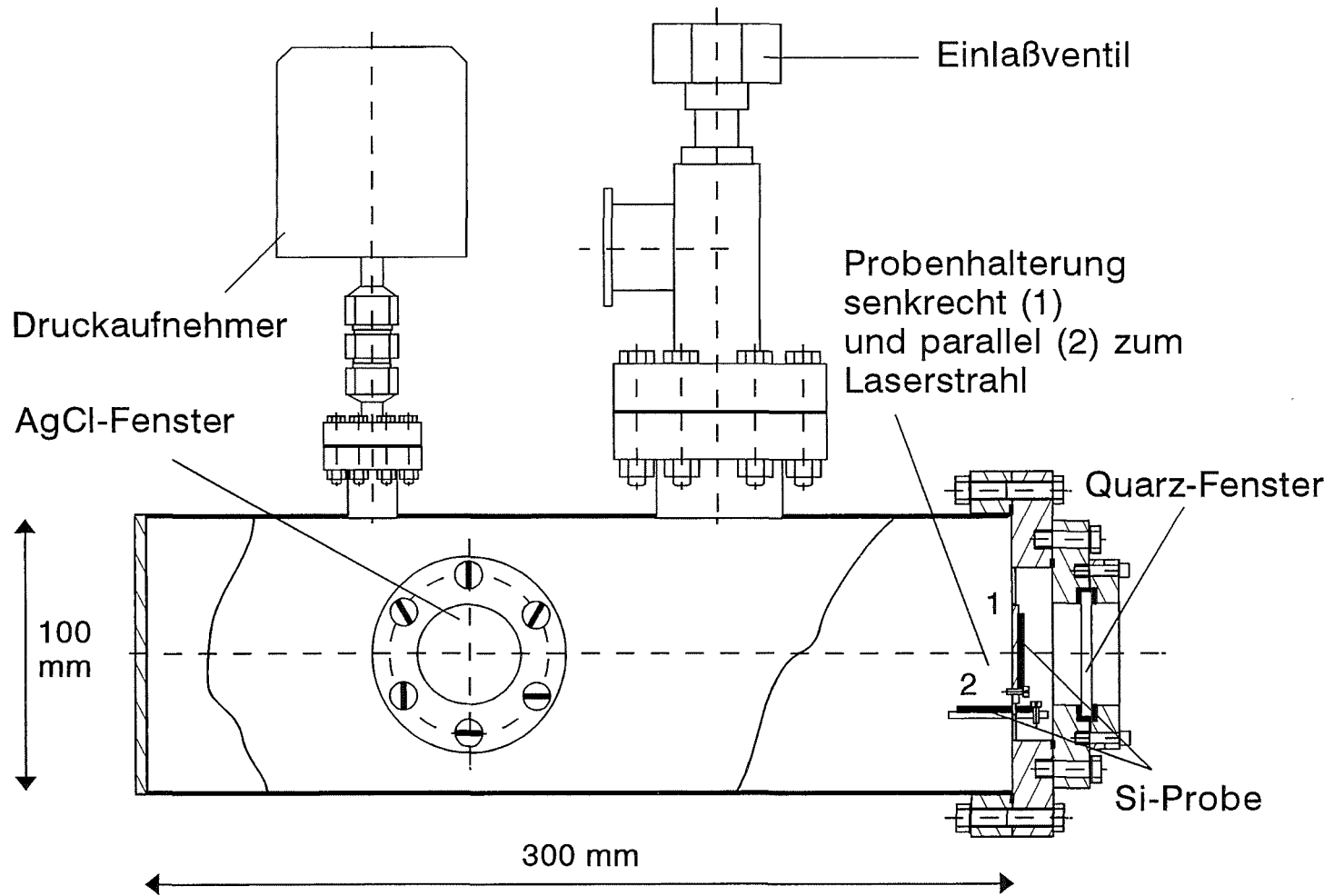


Abb. 2.2 Reaktionskuvette aus Edelstahl mit Probenhalterung für plasmaloses und laserinduziertes Ätzen.

2.2 Versuchsdurchführung und Auswertung

Zur Probenvorbereitung wird ein Teil der Siliciumwafer thermisch oxidiert. Dazu werden die Wafer in einem Ofen bei 1100°C einem mit Wasserdampf angereicherten synthetischen Luftstrom zwei Stunden lang ausgesetzt. Dabei entsteht eine etwa 1µm dicke SiO₂-Schicht. Nach einem Photolithographieschritt werden mehrere Teststrukturen mit gepufferter Flußsäure in die SiO₂-Schicht geätzt. Die so erhaltene Testmaske weist unter anderem mehrere rechteckige, 1 mm lange Stege auf, die zwischen 300 µm und 3 µm Breite variieren. Nach der SiO₂-Strukturierung wird der Photoresist mit Aceton und Isopropanol wieder entfernt und die Wafer werden in etwa 15mm x 20mm große Probenstücke gebrochen.

Die eingesetzten Ätzgase reagieren überwiegend mit den freiliegenden Siliciumflächen und nur in sehr geringem Maße mit der SiO₂-Schicht. Für vergleichende Versuche, in denen Reaktionsmechanismen untersucht werden sollen, werden auch ganze Siliciumwafer oder Bruchstücke ohne Maske in definierter Größe benutzt. Die Proben werden etwa 1 cm hinter der Quarzscheibe entweder senkrecht zum einfallenden Laserstrahl positioniert oder parallel unterhalb des Laserstrahls eingebaut (Abbildung 2.2). Auf diese Weise wird entweder die Probe und das unmittelbar vor ihr liegende Gasvolumen bestrahlt, oder es wird ausschließlich die darüber befindliche Gasfüllung bestrahlt. Damit kann ein möglicher direkter Einfluß des Laserlichts auf die zu ätzende Probe untersucht werden. Die für das laserinduzierte Ätzen typischen Energiedichten liegen zwischen 50 mJ/cm² und 300 mJ/cm² [10].

Nach dem Probeneinbau in die Meßküvette wird sorgfältig abgepumpt und die zu untersuchenden Gase oder Gasmischungen werden eingefüllt. Sie verbleiben während der Versuche in der Küvette, ohne daß ein Gaswechsel stattfindet. Mit dieser statischen Versuchstechnik wird eine gute Kontrolle der Reaktionsabläufe gewährleistet und auch kleinste Spuren von eventuellen Zwischen- oder Endprodukten werden erfasst. Die wichtigsten Reaktionsprodukte sind SiF₄ und SiCl₄. Daneben lassen sich ClF, ClF₃, ClF₅, BrF, BrF₃, BrF₅, Flußsäure (HF) und Spuren von Chlordioxidfluorid (ClO₂F), Trichlorfluorsilan (SiFCl₃), Dichlordifluorsilan (SiF₂Cl₂) und Trifluorchlorsilan (SiF₃Cl) nachweisen. Abbildung 2.3 zeigt die typischen IR-Spektren von SiF₄ und SiCl₄. Die reinen Halogene F₂, Cl₂ und Br₂ besitzen keine Absorptionsbande im IR und können mit der IR-Spektroskopie nicht nachgewiesen werden. Ihr Anteil wird aus den entsprechenden Partialdrücken zum Zeitpunkt des Versuchsbeginns bestimmt.

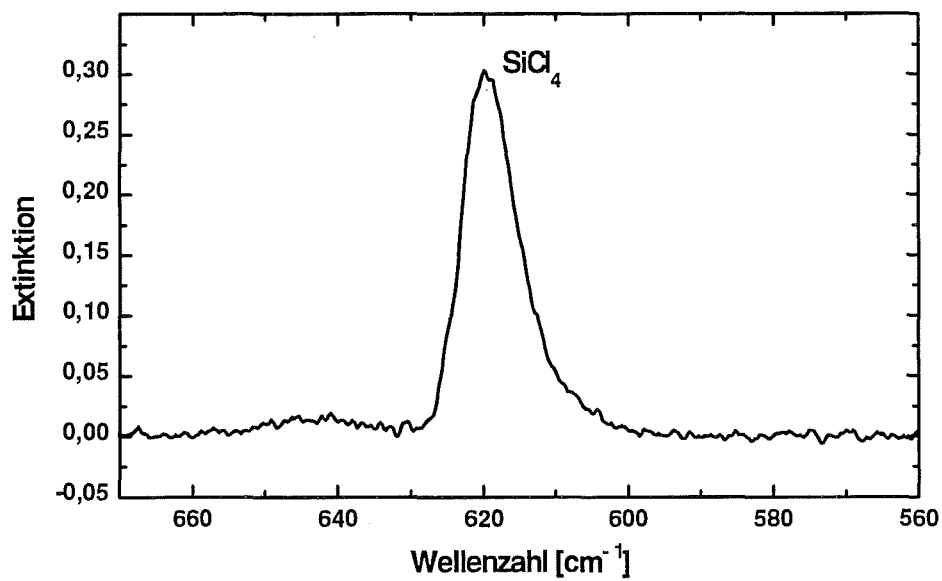
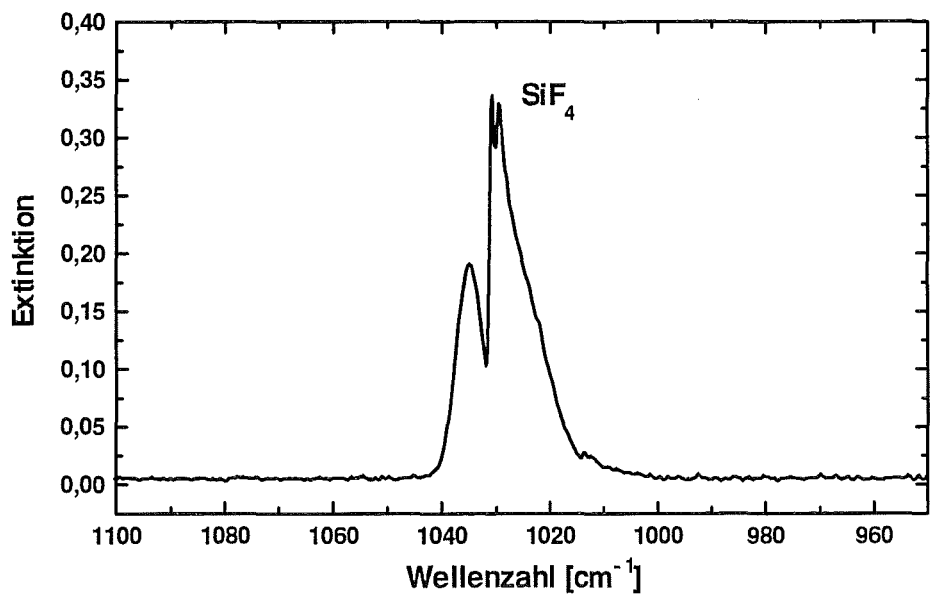


Abb. 2.3 IR-Spektren von SiF_4 (oben) und SiCl_4 (unten). Die jeweiligen Hauptabsorptionsbanden liegen bei 1029 cm^{-1} bzw. 619 cm^{-1} .

Anhand der kontinuierlich gemessenen IR-Spektren wird jede gasförmige, IR-aktive Substanz über der Reaktionszeit verfolgt. Auch während der Laserbestrahlung wird der zeitliche Verlauf der IR-aktiven Gaskomponenten verfolgt. Änderungen an der Probe werden innerhalb von wenigen Sekunden im Spektrum registriert. Bei dem in den Versuchen eingesetzten Drücken (2 mbar - 100 mbar) diffundieren die Reaktionsprodukte ausreichend schnell zum Meßstrahl, so daß nur eine geringe zeitliche Verzögerung auftritt. Um die gebildeten Substanzen auch quantitativ auswerten zu können, sind umfangreiche Kalibrierungen notwendig. Dazu werden die jeweiligen reinen Gase bei definierten Drücken spektroskopiert und ausgewertet. Die später im Experiment ermittelte Extinktion wird dann mit Hilfe der Kalibrierung in Partialdrücke umgerechnet.

Nach Ablauf der Experimente werden die Proben wieder ausgebaut. Durch die partielle Maskierung der Siliciumflächen mit SiO_2 entstehen beim Ätzen Profile, deren Tiefe mit einem Tiefenmeßgerät¹ ausgemessen wird. Zur optischen Kontrolle wird ein Teil der Proben senkrecht zu den geätzten Gräben gebrochen und im Rasterelektronenmikroskop (REM) so eingebaut, daß die Profile im Querschnitt zu betrachten sind. Mögliche Einflüsse der Gaszusammensetzung oder anderer Parameter wie z. B. der Energiedichte des Excimer-Lasers auf die Unterätzung der Maske oder auf die Qualität der Siliciumoberfläche werden auf diese Weise untersucht. Aus den REM-Aufnahmen wird ebenfalls die Ätztiefe bestimmt.

Die Bestimmung einer konstanten Ätzrate, wie es bei dynamischen Ätzverfahren, bei denen die Ätzgase unter einem bestimmten Prozeßdruck an der Probe vorbeiströmen, möglich ist, ist für den statischen Versuch nur dann sinnvoll, wenn geringe Gasmengen umgesetzt werden. In diesen Fällen ändert sich die Gaszusammensetzung auch im statischen Versuch nur in geringem Maße und die Ätzrate bleibt über einen längeren Zeitraum konstant.

Aufgrund der teilweise hohen Umsätze wird in dieser Arbeit in der Regel der Partialdruck eines Reaktionsproduktes über der Zeit aufgetragen. Die Steigung dieser Kurven entspricht der Ätzrate eines bestimmten Gases oder Gasgemisches. Für Versuche mit gleichen Randbedingungen läßt sich aus unterschiedlichen Steigungen auf eine entsprechend unterschiedliche Ätzrate schließen. Anhand der gemessenen Ätztiefe und der Versuchsdauer kann damit auch die Ätzrate berechnet werden. Diese Werte besitzen zwar keine allgemeine

¹Hersteller: Sloan; Typ Dektak 2

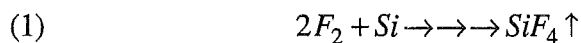
Gültigkeit, sagen aber durchaus etwas über die Reaktivität eines Ätzprozesses aus.

Mit genauer Kenntnis der zu ätzenden Fläche und des bei der Ätzreaktion gebildeten Partialdrucks der Siliciumhalogenverbindung läßt sich die Äztiefe auch theoretisch bestimmen. Die genaue Fläche läßt sich aber nur im Einzelfall festlegen. In den Versuchen mit Laserunterstützung erfolgt die Reaktion ungleichmäßig über der Probenfläche, da nur ein Teil der Probe bestrahlt wird. Weiterhin ändert sich beispielsweise im Verlauf eines isotropen Ätzprozesses durch die Unterätzung ständig die Fläche, die geätzt wird. Eine allgemein gültige Umrechnung von Partialdruck in Äztiefe kann daher nicht gegeben werden. Trotzdem ist natürlich die Äztiefe im Einzelfall proportional zum gebildeten Partialdruck des Reaktionsproduktes.

3. Siliciumätzen mit Fluor

3.1. Plasmaloses Ätzen

Elementares Fluor reagiert schon bei Raumtemperatur mit Silicium, ohne daß eine Anregung durch Plasma oder Laser erforderlich ist [19,21]. Dabei wird gasförmiges Fluor auf der Siliciumoberfläche adsorbiert und reagiert in einer mehrstufigen Reaktion (1) mit dem Silicium vollständig zu SiF_4 , das anschließend in die Gasphase übergeht [20]. Dort kann es im IR anhand der Hauptabsorptionsbande bei 1029 cm^{-1} nachgewiesen werden. Bei höherem SiF_4 -Partialdruck von über 0,7 mbar wird die Oberschwingung bei 1185 cm^{-1} ausgewertet.



Abhängig von der anfangs eingelassenen Fluormenge bildet sich bei ausreichend langer Ätzzeit mit einer Siliciumprobe ein entsprechend großer SiF_4 -Partialdruck aus. Mit den typischen in Kapitel 2 beschriebenen Siliciumproben und Fluordrücken im Bereich bis 100 mbar ergeben sich moderat ablaufende Reaktionen. Die anschließend gemessene Ätztiefe hängt bei gleicher Probengeometrie direkt proportional vom SiF_4 -Anfangsdruck ab. Die als Ätzmaske eingesetzten SiO_2 -Schichten werden nur in geringem Maße angegriffen. Die Abbildung 3.1 zeigt den Partialdruckverlauf von SiF_4 während der vollständigen Umsetzung von 3,2 mbar F_2 mit einer Siliciumprobe. Zum Vergleich ist die SiF_4 -Entwicklung für einen Ätzversuch einer unter sonst gleichen Bedingungen behandelten oxidierten Siliciumprobe aufgetragen. Aus den Ätzraten von Silicium und SiO_2 läßt sich die Selektivität bestimmen, die im Bereich von etwa 150:1 liegt. Dieses Ergebnis wurde bereits in einer früheren Arbeit des Autors veröffentlicht [21].

Die Abbildung 3.2 zeigt die REM-Aufnahme eines typischen Ätzprofils in 100-Silicium mit verbliebener SiO_2 -Maske. Bei diesem Ätzversuch wurde eine Siliciumprobe mit Teststruktur über 67 Stunden einem Fluordruck von anfänglich 5 mbar ausgesetzt. Die Tiefe der Struktur beträgt etwa $10 \mu\text{m}$. Die Unterätzung der SiO_2 -Maske liegt in derselben Größenordnung. Da bei diesem Ätzprozeß keine Richtung im Silicium bevorzugt wird, spricht man von einem isotropen Ätzprozeß.

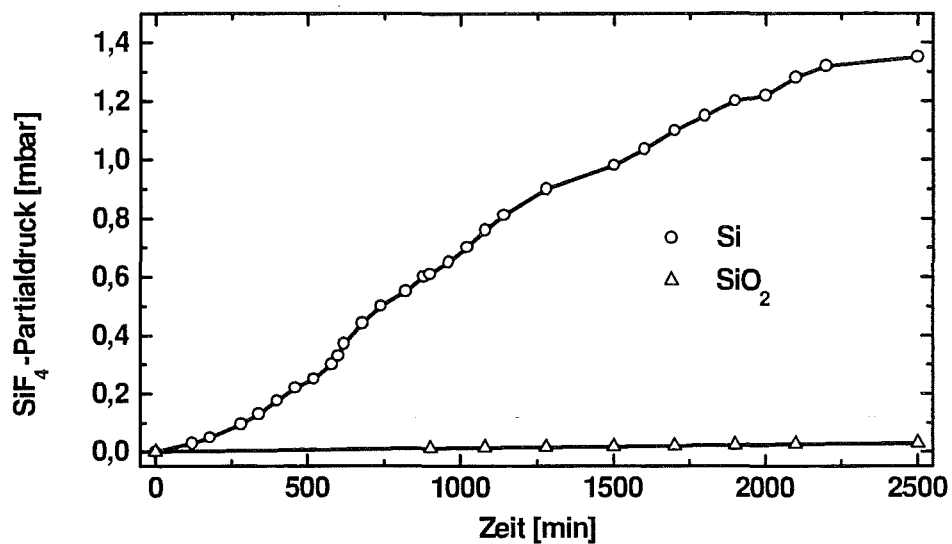


Abb. 3.1 Vergleich des Partialdruckverlaufs von SiF₄ bei einem Fluor-anfangsdruck von 3,2 mbar während eines Ätzversuchs mit einer Siliciumprobe und einer oxidierten Siliciumprobe.

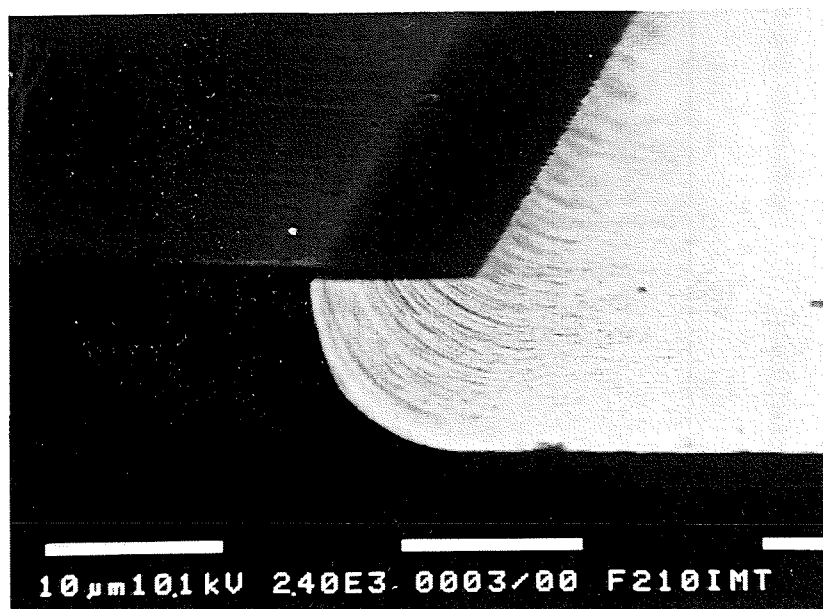


Abb. 3.2 REM-Aufnahme einer mit 5 mbar Fluor in 67 Stunden geätzten Siliciumprobe mit verbliebener SiO₂-Maske. Unterätzung und Ätztiefe betragen etwa 10 μm.

3.2 Einfluß der Feuchtigkeit

Bei Ätzversuchen mit elementarem Fluor werden zeitweise stark schwankende Ätzraten beobachtet, obwohl gleiche Mengen an Fluor und gleiche Probenstücke in der Küvette vorliegen. Gleichzeitig wird eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Entwicklung des HF-Bandenspektrums zwischen 4300 cm^{-1} und 3800 cm^{-1} festgestellt. Bei einem Experiment, bei dem die Fluorfüllung ohne Probenwechsel ausgetauscht wird, wird die HF-Entwicklung immer geringer und die SiF_4 -Entwicklung wird ebenfalls deutlich reduziert. In Abbildung 3.3 ist die HF-Partialdruckentwicklung und die entsprechende SiF_4 -Partialdruckentwicklung für drei ohne Zwischenbelüftung hintereinander durchgeführte Versuche dargestellt. Die zum SiF_4 -Partialdruck proportionale Ätzrate wird im Versuchsverlauf ebenfalls reduziert. Es liegt die Vermutung nahe, daß die HF-Bildung mit der beim Probenwechsel in die Küvette eindringenden Feuchtigkeit aus der Laborluft in Zusammenhang steht. Da sich der Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf die Ätzrate nicht eindeutig festlegen läßt, empfiehlt es sich für ein reproduzierbares Ätzen bei möglichst trockener Atmosphäre zu arbeiten. Deshalb wird bei allen Versuchen beim Probenwechsel die Küvette mit trockenem Stickstoff von innen nach außen gespült.

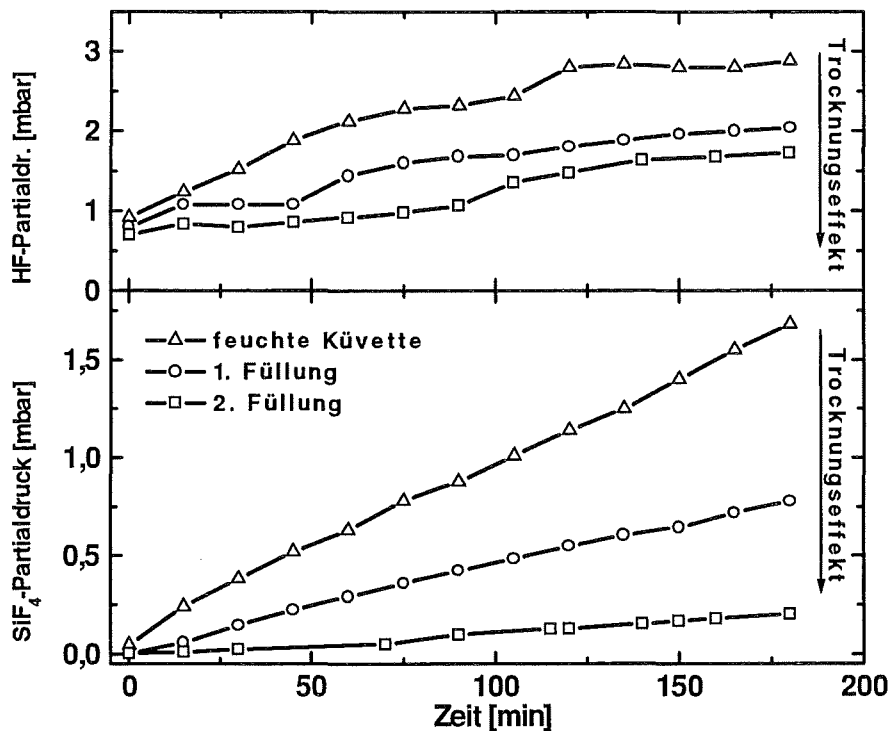


Abb. 3.3 HF- und SiF_4 -Partialdruckentwicklung bei jeweils 20mbar F_2 -Anfangsdruck während des Siliciumätzens mit abnehmender Feuchtigkeit. Die Feuchtigkeit und der HF-Anteil sinkt mit der Versuchsdauer und die Ätzrate im Silicium wird reduziert.

Aufgrund von Literaturangaben läßt sich eine Interpretation für den Einfluß der Feuchtigkeit finden. Fluor reagiert mit Feuchtigkeit zur Hypofluorsäure HOF. Diese reagiert mit Feuchtigkeit weiter zu Wasserstoffperoxid (H_2O_2) und HF oder im Fluorüberschuß zu Difluoroxid (OF_2) und HF [22,23]. In einer Fluoratmosphäre kann deshalb davon ausgegangen werden, daß sich auf der Siliciumoberfläche OF_2 und HF bilden, die mit dem Silicium in mehreren Schritten zu SiF_4 reagieren. Da in der feuchten Küvette die Ätzrate größer ist, läuft vermutlich die Reaktion über OF_2 und HF schneller ab als die direkte Ätzreaktion mit trockenem Fluor. Deshalb reduziert sich die Reaktionsgeschwindigkeit mit abnehmender Feuchtigkeit in der Küvette zwangsläufig auf den Anteil der reinen, trockenen Fluorreaktion. Damit wird auch die beobachtete Ätzrate geringer.

Die Zwischenprodukte HOF und OF_2 sind in den hier durchgeführten Experimenten IR-spektroskopisch in der Gasphase nicht nachweisbar, da die Reaktionen sehr wahrscheinlich auf der Oberfläche der Siliciumprobe ablaufen und nicht in die Gasphase desorbieren. Indirekt ist der Nachweis jedoch über das HF möglich, das bei der Reaktion zwischen Restfeuchtigkeit und Fluor stets auftritt. Die Menge des gebildeten HF korreliert dabei eindeutig mit der Geschwindigkeit der SiF_4 -Entwicklung und der sich daraus ergebenden Siliciumätzrate.

3.3. Laserinduziertes Ätzen

Die Experimente zum laserinduzierten Ätzen mit Fluor ergeben, daß sich die Reaktivität durch UV-Licht erheblich steigern läßt. Fluor wird dabei in der Gasphase dissoziiert und angeregt. Die entstehenden Fluorradikale adsorbieren auf der Siliciumoberfläche und reagieren mit den Siliciumatomen in einer Mehrschrittreaktion bis zum SiF_4 (2,3).

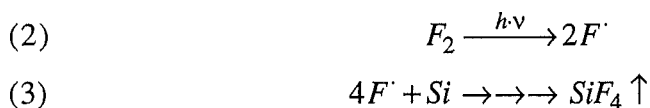


Abbildung 3.4 zeigt einen Vergleich des SiF_4 -Partialdrucks bei Versuchen ohne Laser und mit Lasereinstrahlung bei 248 nm und 308 nm. Der erreichte SiF_4 -Partialdruck ist nach einer Stunde Laserbestrahlung um mindestens eine Größenordnung höher als bei dem Vergleichsversuch ohne Laser. Da die UV-Absorption des Fluors ein Maximum bei 282 nm besitzt, sind beide, die KrF-Linie

bei 248 nm und die XeCl-Linie bei 308 nm für eine Dissoziation des Fluors geeignet. Obwohl die Photonenenergie bei 248 nm größer ist, werden bei 308 nm die höheren Ätzraten gemessen. Dies zeigt, daß die Dissoziation des Fluors den Ätzprozeß bestimmt, und nicht die thermische Anregung durch den Laser. Da bei 308 nm die Absorption des Fluors etwas höher liegt als bei 248 nm, nimmt auch der SiF_4 -Partialdruck schneller zu. Allgemein findet die Ätzreaktion auf dem Substrat beim laserinduzierten Ätzen vor allem im Bereich des Laserstrahls statt. Außerhalb des Laserstrahls erfolgt eine relativ schwache Randreaktion durch diffundierende Fluoratome aus dem Laserstrahlbereich und durch unangeregte Fluormoleküle.

Die Ätzprofile beim laserinduzierten Ätzen mit Fluor wie auch beim plasmalosen Ätzen mit Fluor sind stets isotrop (vgl. Abbildung 3.5). Die durch die Laseranregung deutlich erhöhte Reaktivität des Fluors mit Silicium führt je nach eingelassenem Fluoranfangsdruck und der angebotenen Siliciumfläche zum Teil zu sehr heftigen Reaktionen. Durch die beim Ätzen entstehende Reaktionswärme der Silicium-Fluor-Reaktion wird die weitere Reaktion beschleunigt bis alles Fluor verbraucht ist. Bei einem Fluoranfangsdruck von über ca. 100 mbar kann deshalb keine gleichmäßige Ätzrate mehr bestimmt werden. Abbildung 3.6 zeigt das Ätzprofil eines Versuchs zum laserinduzierten Ätzen mit anfänglich 120 mbar Fluor. Die Tiefe der Struktur beträgt bei einer Bestrahlungsdauer von einer Stunde ca. 200 μm . Trotz der sehr schnellen Reaktion wird die SiO_2 -Maske nur in geringem Maß angegriffen. Die in der SiO_2 -Schicht enthaltenen Spannungen werden durch die Unterätzung freigesetzt und äußern sich in der Welligkeit der überstehenden SiO_2 -Maske. Im Vergleich zu der in Abbildung 3.5 gezeigten Struktur fällt eine deutlich erhöhte Rauhtiefe der geätzten Siliciumoberfläche auf. Allgemein läßt sich sagen, daß die Rauhtiefe mit der Höhe der Ätzrate zunimmt.

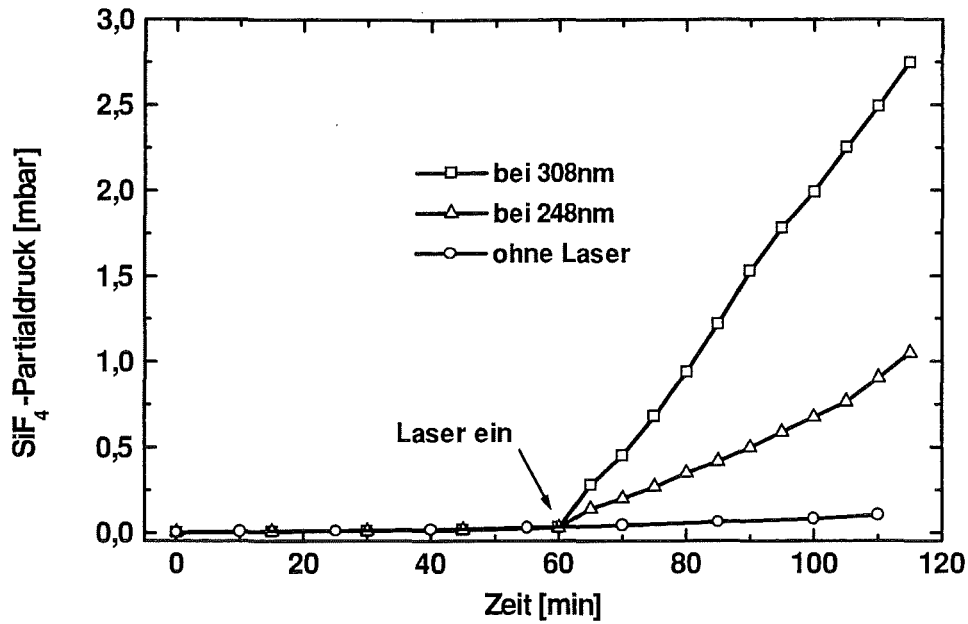


Abb. 3.4 SiF₄-Partialdruckverlauf bei Versuchen zum laserinduzierten Siliciumätzen bei 248 nm und 308 nm und 20 mbar Fluor-anfangsdruck. Der Laser wurde nach einer Stunde Vorlaufzeit eingeschaltet. Zum Vergleich ist ein Versuch mit 20 mbar F₂ ohne Laserunterstützung aufgetragen.



Abb. 3.5 REM-Aufnahme einer mit 20 mbar Fluor und Laserunterstützung bei 308 nm geätzten Siliciumstruktur. Die Ätztiefe beträgt nach 1 Stunde etwa 5 μm. Die SiO₂-Maske ist praktisch nicht angegriffen worden.

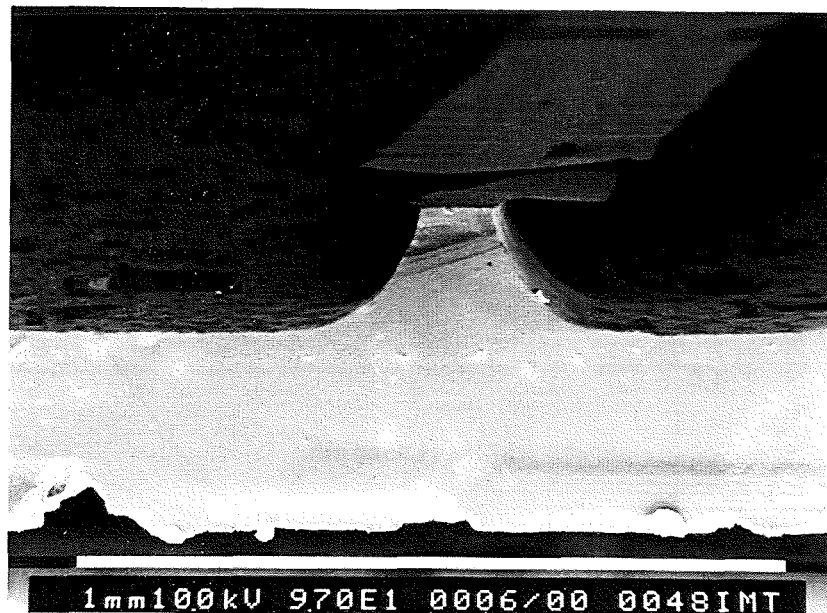


Abb. 3.6 REM-Aufnahme einer mit 120 mbar Fluor und Laserunterstützung bei 308 nm geätzten Siliciumstruktur. Die Ätztiefe beträgt nach 1 Stunde etwa 200 µm.

3.4 Zusammenfassung der Fluorergebnisse

Mit molekularem Fluor besteht die Möglichkeit des plasmalosen Ätzens von Silicium. Die Ätzraten sind relativ niedrig und liegen im Bereich einiger Hundert Nanometer pro Stunde. Damit eignet sich das plasmalose Ätzen mit Fluor nur bedingt für die Anwendungen in der Mikromechanik.

Die Feuchtigkeit des Reaktionsgefäßes führt mit Fluor sehr wahrscheinlich zur OF_2 - und HF -Bildung auf der Siliciumoberfläche. Damit wird zwar die Siliciumätzrate erhöht, aber für eine Anwendung läßt sich dieser Effekt nicht nutzen, da sich die Ätzrate nicht reproduzierbar einstellen läßt.

Mit Laserlicht der Wellenlänge 248 nm und 308 nm läßt sich Fluor anregen und dissoziieren. Dies führt zu hohen Ätzraten im Silicium im Bereich von einigen 10 µm/h mit immer noch sehr guter Selektivität zu SiO_2 (vgl. Abbildung 3.6). Das laserinduzierte Ätzen mit Fluor bietet damit eine gute Möglichkeit der Mikrostrukturierung von Silicium bei vergleichsweise einfacher Prozeßchemie. Bei sehr hohen Ätzraten entsteht allerdings eine relativ rauhe Siliciumoberfläche. Alle mit Fluor erzeugten Strukturen weisen ein isotropes Ätzprofil auf.

4. Siliciumätzen mit Chlor

In der Literatur wird angegeben, daß Silicium von elementarem Chlor bei Raumtemperatur nicht angegriffen wird. Erst bei erhöhten Temperaturen ab etwa 600 °C kann eine Reaktion erfolgen [24]. Da eigene in dieser Arbeit durchgeführte plasmalose Ätzversuche mit bis zu 200 mbar Chlor in der Reaktionsküvette ebenfalls keine SiCl_4 -Bildung ergaben, konnte auf weitere plasmalose Experimente verzichtet werden. Im den folgenden Abschnitten wird deshalb ausschließlich das laserinduzierte Ätzen mit Chlor untersucht.

4.1 Laserinduziertes Ätzen mit Chlor

Durch Bestrahlung einer Siliciumprobe bei 308 nm oder 248 nm unter Chloratmosphäre kann unter bestimmten Bedingungen eine Reaktion mit Silicium durch die Bildung von SiCl_4 IR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Das während des Ätzens entstehende SiCl_4 besitzt seine Hauptabsorptionsbande bei 619cm^{-1} und läßt sich durch die fortlaufende Aufnahme von IR-Spektren über die gesamte Versuchsdauer verfolgen. Abbildung 4.1 zeigt die SiCl_4 -Partialdruckentwicklung am Beispiel eines Versuches mit 100 mbar Chlor und Laserbestrahlung bei 308 nm über einer Versuchsdauer von 10 Stunden. Auffallend ist die im Vergleich zum Fluorätzen mit Laser wesentlich geringere Reaktionsrate. Der Umsatz von Silicium in flüchtige Verbindungen liegt beim laserinduzierten Fluorätzen etwa eine Größenordnung über dem Umsatz beim laserinduzierten Chlorätzen bei 308 nm. Dies wirkt sich in gleicher Weise auf die Ätzrate aus, die beim Chlorätzen bei einigen $\mu\text{m}/\text{h}$ liegt und beim Fluor einige 10 $\mu\text{m}/\text{h}$ betragen kann.

Versuche mit dem Excimer-Laser bei 248 nm ergeben, daß die Anregung des Chlors nicht zur Photodissoziation ausreicht, da diese Wellenlänge außerhalb der UV-Absorption des Chlors liegt [12]. Erst bei einer Leistungserhöhung des einfallenden Laserlichts, bei der der Festkörper erhitzt oder sogar zum Schmelzen gebracht wird, reagiert das verdampfende Silicium mit dem nicht angeregten molekularen Chlor. Bei der Wellenlänge 308 nm wird Chlor direkt vom Laserlicht dissoziiert. Auch hier muß der Festkörper vom Laser bestrahlt werden, da sonst kein SiCl_4 entstehen kann. Versuche mit parallelem Lichteinfall oberhalb der Probe führen zu keinem Ätzergebnis. Abbildung 4.2 zeigt die Ätzraten bei 248 nm und 308 nm für verschiedene Energiedichten.

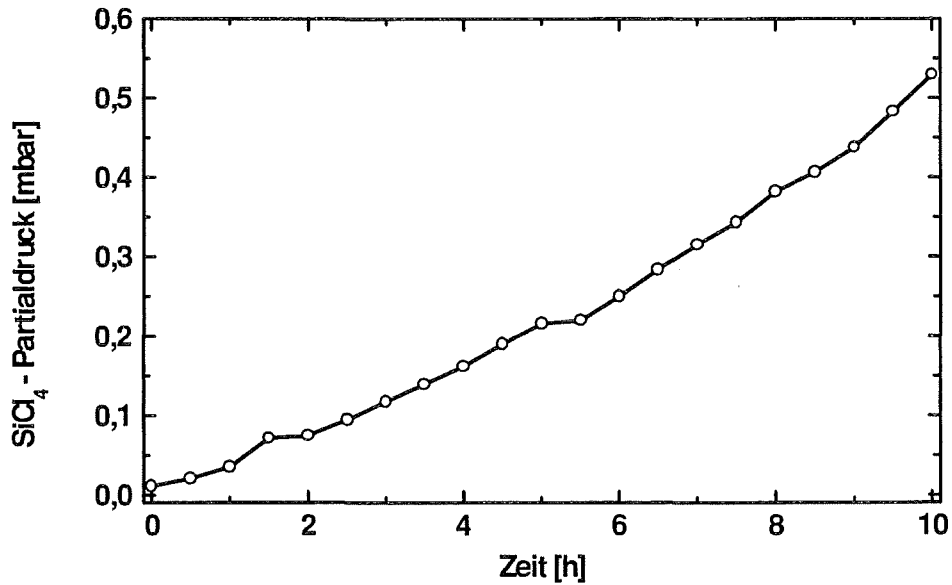


Abb. 4.1 SiCl₄-Partialdruckentwicklung beim laserinduzierten Ätzen von Silicium bei 308 nm mit 100 mbar Chlor über einem Zeitraum von 10 Stunden

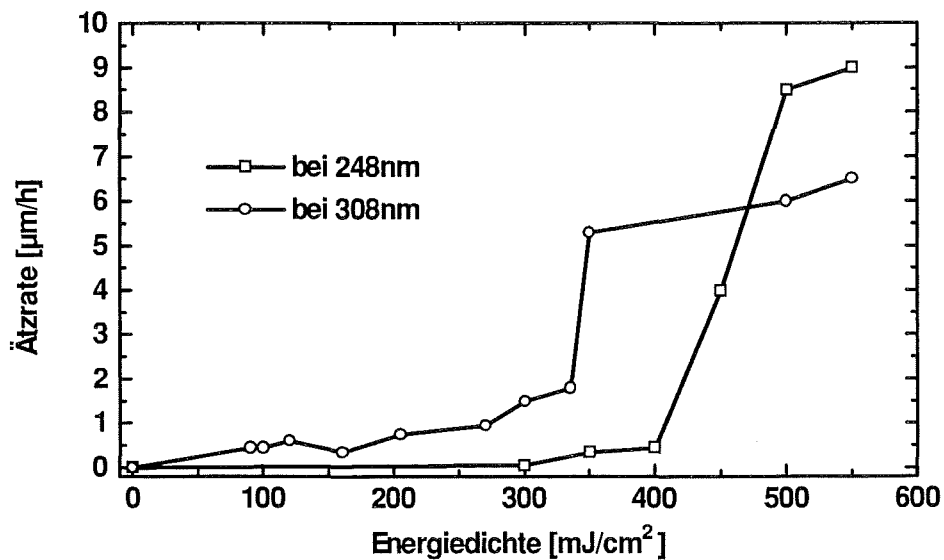


Abb. 4.2 Die Siliciumätzrate in Abhängigkeit von der eingestrahnten Energiedichte des Laserlichts bei den Wellenlängen 248 nm und 308 nm. Bei 248 nm wird Chlor nicht angeregt, da diese Wellenlänge schon außerhalb der UV-Absorption liegt. Die Ätzrate resultiert dann ausschließlich aus der thermischen Anregung des Siliciums.

Beim laserinduzierten Ätzen mit Chlor geätzte 100-Siliziumproben weisen ein anisotropes Ätzprofil auf, vergleichbar mit dem Ergebnis einer mit KOH geätzten Siliziumstruktur. Die Flanken der geätzten Gräben entsprechen den 111-Ebenen des Einkristalls und liegen unter etwa 55° zur Waferoberfläche. Abbildung 4.3 zeigt die REM-Aufnahme eines so strukturierten V-Grabens. In der Literatur wird dieser Sachverhalt beim Siliziumätzen mit einer UV-Lampe und molekularem Chlor bei niedrigen Energiedichten bestätigt [15]. Ein experimenteller Vergleich der Ätzraten in 100- und 111-Silizium ergibt je nach eingestrahelter Energiedichte teilweise erhebliche Unterschiede und bestätigt damit die kristallographische Anisotropie. In Abbildung 4.4 sind die verschiedenen Ätzraten bei unterschiedlichen Energiedichten des Excimerlasers aufgetragen. Bei niedrigen Energiedichten, liegt die Selektivität zwischen 100- und 111-Ebenen im Bereich von etwa 50:1. Bei höheren Energiedichten verschwindet die Anisotropie praktisch vollständig.



Abb. 4.3 REM-Aufnahme einer durch laserinduziertes Ätzen mit 100 mbar Chlor erzeugten Siliziumstruktur. Der Böschungswinkel in den Gräben entspricht mit 55° der Neigung der 111-Ebene im Siliziumkristall

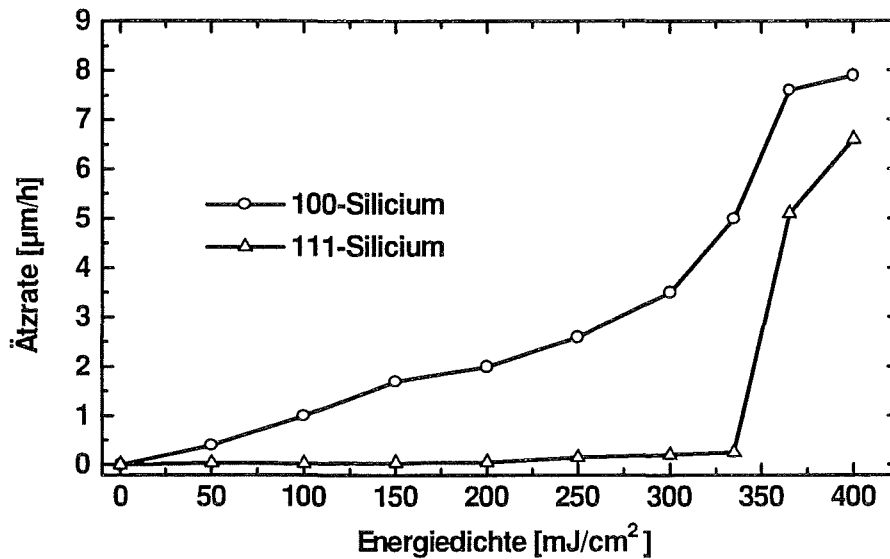


Abb. 4.4 Vergleich der Siliciumätzraten beim laserinduzierten Ätzen mit 40 mbar Chlor in 100- und 111-Silicium.

4.2. Einfluß von Fluorresten

Bevor SiCl_4 beim laserinduzierten Ätzen mit Chlor IR-spektroskopisch nachgewiesen werden kann, muß gewährleistet sein, daß keine Fluorreste mehr in der Küvette sind. Sind Spuren von Fluor oder Fluorverbindungen aus vorangegangenen Versuchen in den Küvettenwänden verblieben, kann zunächst kein SiCl_4 IR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Falls erste Spuren von SiCl_4 entstehen, reagieren sie, bevor der IR-Meßstrahl sie erfaßt, mit HF-haltigen Fluorverbindungen zu SiF_4 weiter, das in sehr kleinen Spuren im IR detektiert wird. Erst nach wiederholten Versuchen mit Chlor und Laserbestrahlung entsteht nachweisbares SiCl_4 . Nach dem Ausschalten des Lasers kommt es aber immer noch zu einer Austauschreaktion mit den HF-haltigen Fluorverbindungen. Dabei reagiert das in der Ätzreaktion gebildete SiCl_4 langsam zu SiF_4 und HCl . Abbildung 4.5 zeigt den Partialdruckverlauf von SiF_4 und SiCl_4 sowie die Extinktion des Zwischenproduktes SiF_2Cl_2 während der Umlagerungsreaktion.

Ergänzende Experimente zur Überprüfung der tatsächlichen Vorgänge mit geeigneten Mischungen aus SiCl_4 und HF führten zu einer Umlagerung zu SiF_4 und HCl, wobei alle möglichen Zwischenprodukte SiFCl_3 , SiF_2Cl_2 und SiF_3Cl spektroskopisch nachgewiesen werden [25]. Daraus läßt sich ableiten, daß fluorhaltige Reste auf der Küvettenwand als Fluorwasserstoff-Verbindung in die Gasphase übergehen.

Die Erfahrung zeigt, daß sich in einer einmal mit "Fluor kontaminierten" Küvette die auf den Wänden adsorbierten fluorhaltigen Verbindungen nur sehr langsam entfernen lassen. Bei einer Umstellung von Fluor- auf Chlorchemie erhält man deshalb nachweisbares SiCl_4 erst nach mehreren Gasfüllungs- und Probenwechseln und stundenlanger Bestrahlung mit dem Excimer-Laser. Als günstig erwies sich vor der Umstellung von Fluor auf Chlor ein mehrmaliges Spülen der Küvette mit reinem SiCl_4 . Bei längerer Einwirkung reagiert das in den Wänden adsorbierte Fluor mit SiCl_4 wie oben beschrieben zu SiF_4 und HCl und kann abgepumpt werden. Nach mehreren solchen Reinigungszyklen kann die Bildung von SiCl_4 im Chlorätzversuch deutlich schneller nachgewiesen werden.

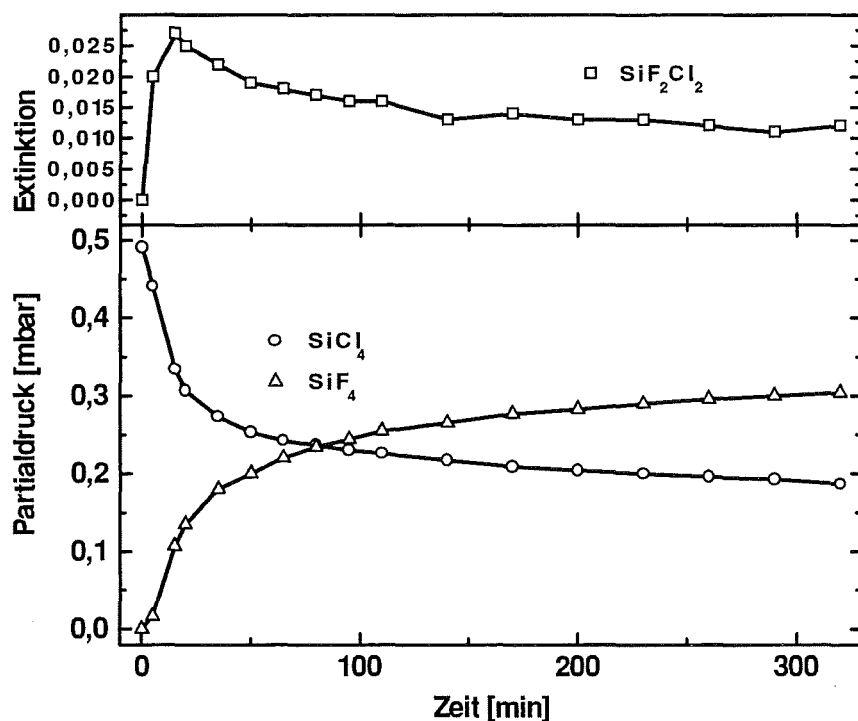


Abb. 4.5 Partialdruckverlauf von SiF_4 und SiCl_4 sowie Extinktionsverlauf des Zwischenproduktes SiF_2Cl_2 während der Umlagerungsreaktion von SiCl_4 nach SiF_4 .

4.3. Diskussion der Ergebnisse zum laserinduzierten Ätzen mit Chlor

Chlormoleküle reagieren mit Silicium bei Raumtemperatur nicht. Erst bei höheren Temperaturen ab 600°C findet eine langsame Reaktion statt [24]. Durch Anregung und Dissoziation mit Laserlicht bei 308 nm können bei Raumtemperatur Chloratome erzeugt werden. Diese adsorbieren auf der Siliciumoberfläche und bilden mit den Siliciumatomen der Oberfläche eine Monolage aus Silicium-Chlor-Verbindungen. Eine weitere Reaktion bis zum SiCl_4 wird durch diese Schicht und durch eine mangelnde Diffusion der Chloratome verhindert. Um mit Laserlicht Silicium zu strukturieren, muß deswegen zusätzlich der Festkörper angeregt werden. Dabei regen die Photonen Valenzelektronen des Halbleiters an, so daß die Bindungen im Einkristall an der Oberfläche gelockert werden [26,27]. Mit den so angeregten Siliciumatomen reagieren die Chloratome in Zwischenschritten bis zum SiCl_4 weiter (4,5), das schließlich in die Gasphase übergeht.



Beim laserinduzierten Ätzen werden drei Bereiche unterschieden, die nach der eingebrachten Energiedichte eingeteilt werden können. Bei geringer Energiedichte werden die Chlormoleküle dissoziiert und gleichzeitig die Leitungselektronen im Silicium angeregt. Nur in diesem Bereich beobachtet man die festgestellte Anisotropie in 100-Silicium. Bei gesteigerter Energiedichte wird der Festkörper immer mehr erwärmt und die Ätzrate nimmt stark zu. Schließlich wird das Silicium geschmolzen und die Ätzrate wird durch die thermodynamischen Eigenschaften der Schmelze bestimmt. In diesem Bereich wird die Ätzrate durch weitere Energiezufuhr nur noch wenig erhöht, da die Schmelze einen Großteil der eingestrahlten Energie reflektiert, anstatt sie zu absorbieren [27]. In Abbildung 4.2 werden bei der für die Wellenlänge 308 nm aufgenommene Kurve alle drei Bereiche durchlaufen. Bis 300 mJ/cm^2 kann von einem überwiegend photochemischen Ätzen ausgegangen werden. Da Chlor bei 248 nm praktisch kein Licht absorbiert, kann bis 300 mJ/cm^2 nur eine sehr geringe Ätzrate beobachtet werden. Erst bei Energiedichten deutlich über 300 mJ/cm^2 wird der Siliciumkristall thermisch so stark angeregt, daß eine Ätzrate gemessen werden kann.

Die beobachtete Anisotropie beim laserinduzierten Ätzen mit Chlor wird durch kristallographischen Betrachtung des Siliciumeinkristalls verständlich. Die Abstände zwischen den Siliciumatomen der 111-Ebenen sind kleiner als die der 100-Ebenen und damit liegen die Bindungsenergien etwas höher. Dadurch

wird die Reaktion von Siliciumatomen der 100-Ebenen mit Chlor begünstigt. Dieser relativ kleine Unterschied genügt für die beobachtete Anisotropie, weil die Reaktivität der Chloratome ohnehin niedrig ist. Zusätzlich haben die Chloratome einen relativ großen Atomradius, der die Annäherung an die dicht gepackten Siliciumatome der 111-Ebenen ebenfalls erschwert. Bei höheren Energiedichten des einfallenden Laserlichts wird das Kristallgefüge an der Oberfläche so weit aufgelöst, daß eine Bevorzugung der Kristallorientierung immer weniger vorliegt. Im Vergleich zum Fluor, das wesentlich kleiner und auch reaktiver ist, sind die Ätzraten insgesamt beim Chlorätzen um etwa eine Größenordnung niedriger und betragen einige wenige μm pro Stunde. Dies wird auch in der Literatur bestätigt [13-15]. Deshalb kann das laserinduzierte Ätzen mit Chlor nur bedingt als konkurrenzfähige Alternative zum naßchemischen anisotropen Siliciumätzen mit KOH angesehen werden.

5. Siliciumätzen mit Mischungen aus Fluor und Chlor

Die Ergebnisse aus den Versuchen mit Fluor und Chlor zeigen, daß mit Fluor hohe Ätzraten mit isotropen Strukturprofilen und mit Chlor niedrige Ätzraten mit anisotropen Strukturprofilen erzeugt werden können. Beide Gase absorbieren im UV bei 308 nm und werden dissoziiert und angeregt. In den folgenden Experimenten soll geprüft werden, ob die günstigen Eigenschaften der beiden Gase Fluor und Chlor kombiniert werden können. Durch die Anregung von geeigneten Mischungen aus Chlor und Fluor mit UV-Licht besteht die Möglichkeit, die Interhalogenverbindungen ClF, ClF₃ und ClF₅ zu generieren [24,28] und ihre Eigenschaften im Rahmen des Siliciumätzens zu untersuchen.

5.1. Interhalogenverbindungen aus Fluor und Chlor

In Gemischen aus Fluor und Chlor entstehen bei Raumtemperatur und ohne UV-Bestrahlung sehr langsam Spuren von ClF (Gleichung 6). Größere Mengen ClF lassen sich in Mischungen aus viel Chlor und wenig Fluor durch Laserbestrahlung bei der Wellenlänge 308 nm herstellen. ClF₃ und ClF₅ dagegen entstehen ausschließlich bei höheren Temperaturen oder mit UV-Lichteinwirkung [24,28]. Um diese Gase zu generieren, wird eine Mischung aus Chlor und Fluor im Verhältnis von 1:3 mit Laserlicht der Wellenlänge 308 nm bestrahlt. Nach Gleichung 7 reagiert dabei das sich zunächst bildende ClF vollständig zu ClF₃. Mit zusätzlichem Fluor in ausreichender Menge und weiterer Laserbestrahlung kann das ClF₃ vollständig zu ClF₅ auffluoriert werden (Gleichung 8).



Alle drei Interhalogenverbindungen sind im Infraroten nachweisbar, so daß die bei ihrer Herstellung ablaufenden Reaktionen verfolgt werden können. Abbildung 5.1 zeigt neben der Hauptabsorptionsbande von ClF₃ bei 710 cm⁻¹ das typische Bandenspektrum von ClF zwischen 720 cm⁻¹ und 810 cm⁻¹. Abbildung 5.2 zeigt die Hauptabsorptionsbande von ClF₅ bei 735 cm⁻¹. Zwischen 750 cm⁻¹ und 800 cm⁻¹ lassen sich noch Spuren von ClF erkennen.

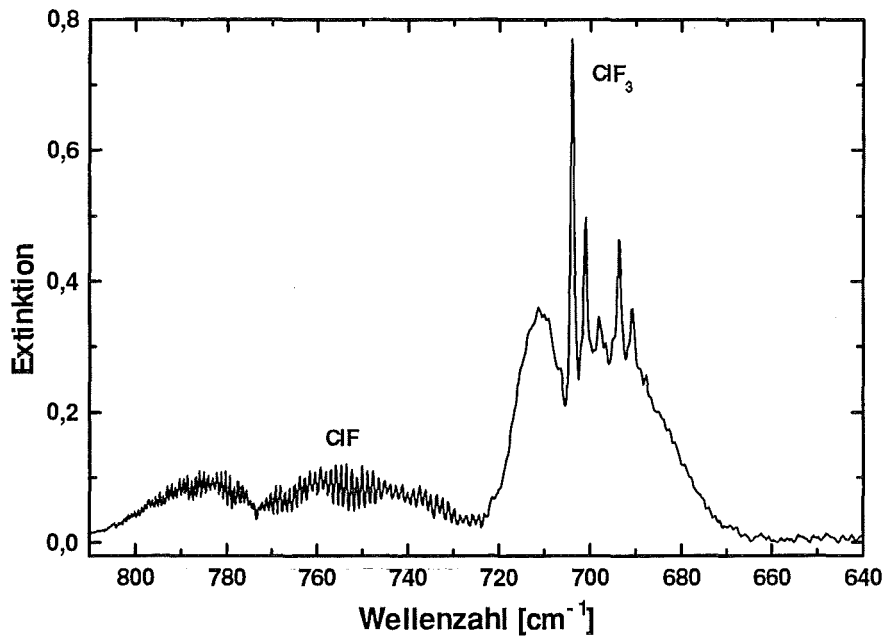


Abb. 5.1 IR-Spektrum mit dem CIF-Bandenspektrum zwischen 720 cm^{-1} und 810 cm^{-1} und der Hauptabsorptionsbande von CIF_3 bei 710 cm^{-1} .

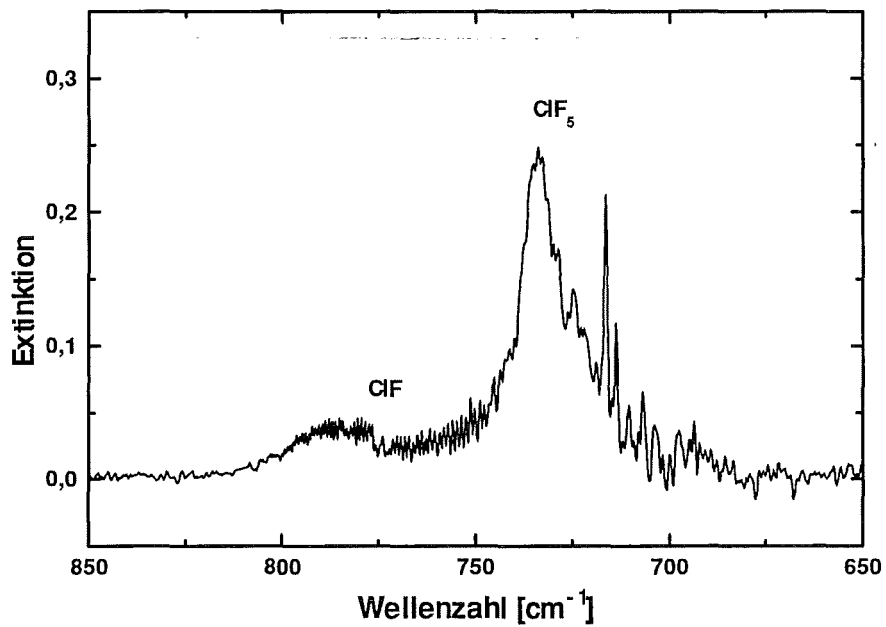


Abb. 5.2 IR-Spektrum von CIF_5 mit seiner Hauptabsorptionsbande bei 735 cm^{-1} und Spuren von CIF.

ClF_3 ist ein starkes Fluorierungsmittel und reagiert sehr schnell mit Silicium [7,29]. Abbildung 5.3 zeigt die SiF_4 -Partialdruckentwicklung bei einem Ätzversuch mit 20 mbar ClF_3 . Nach etwa 20 Minuten hat sich das ClF_3 vollständig zu SiF_4 und ClF umgesetzt. ClF_5 reagiert wesentlich langsamer mit Silicium als ClF_3 , hat aber eine mit elementarem Fluor durchaus vergleichbare Ätzrate. ClF reagiert mit Silicium nur in sehr geringem Maße. Die für den Vergleichsversuch benötigten Mengen von ClF werden durch Laserbestrahlung eines Gemisches aus Chlor und Fluor im Verhältnis von etwa 10:1 bei einer Wellenlänge von 308 nm hergestellt. Abbildung 5.4 zeigt einen Vergleich der Partialdruckentwicklung von SiF_4 beim plasmalosen Ätzen von Silicium mit jeweils 20 mbar ClF_5 und ClF .

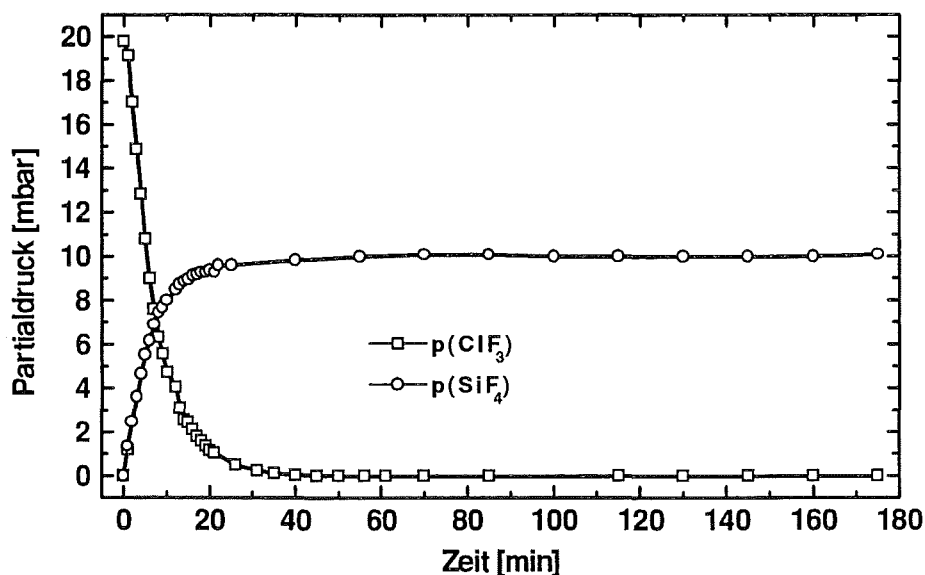


Abb. 5.3 SiF_4 - und ClF_3 -Partialdruckverlauf beim plasmalosen Ätzen einer Siliciumprobe mit 20 mbar ClF_3

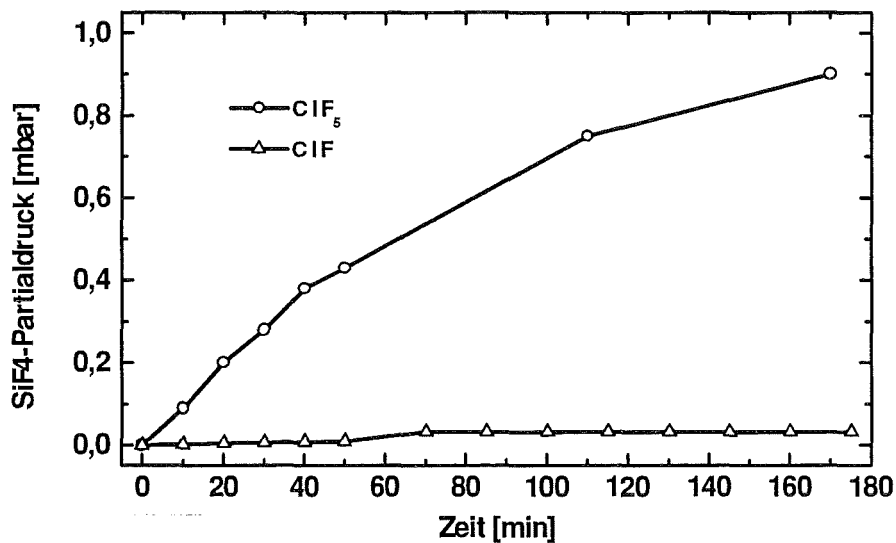


Abb. 5.4 Vergleich des SiF₄-Partialdruckverlaufs beim plasmalosen Ätzen einer Siliciumprobe mit 20 mbar ClF₅ und 20 mbar ClF.

5.2. Laserinduziertes Ätzen mit Fluor und Chlor

Beim laserinduzierten Ätzen mit Mischungen aus Fluor und Chlor werden bei 308 nm beide Gase angeregt. Dies führt im Bereich des Laserstrahls zunächst zur ClF-Bildung. Dadurch wird Fluor gebunden und die Ätzreaktion mit der Siliciumprobe wird weitgehend reduziert. Es entsteht deutlich weniger SiF₄ als bei einem Versuch mit einer vergleichbaren Menge reinen Fluors. Da ClF nur sehr langsam mit Silicium reagiert, trägt es nur einen verschwindend kleinen Beitrag zur gesamten SiF₄-Bildung bei. Nach einer gewissen Verzögerungszeit, die vom Chloranteil im Gemisch abhängt, bildet sich ClF₃.

Als starkes Fluorierungsmittel reagiert ClF₃ sehr schnell mit Silicium, so daß ab diesem Zeitpunkt die Ätzrate deutlich zunimmt. Anhand des Partialdruckverlaufs von SiF₄ und ClF₃ und der Extinktion von ClF in Abbildung 5.5 läßt sich der zeitliche Ablauf eines Versuchs mit 5 mbar Chlor und 45 mbar Fluor verfolgen. ClF₃ entsteht nur intermediär, wird aber mit dem überschüssigen Fluor immer wieder aus dem vorhandenen ClF so lange gemäß Gleichung 9-11 zu ClF₃

auffluoriert, bis das ursprünglich vorhandene Fluor weitgehend verbraucht ist. Zu einer Bildung von ClF_5 kann es nicht kommen, da das ClF_3 vorher mit dem Silicium reagiert. Eine SiCl_4 -Bildung kann bei keinem Versuch mit Fluor und Chlor beobachtet werden.

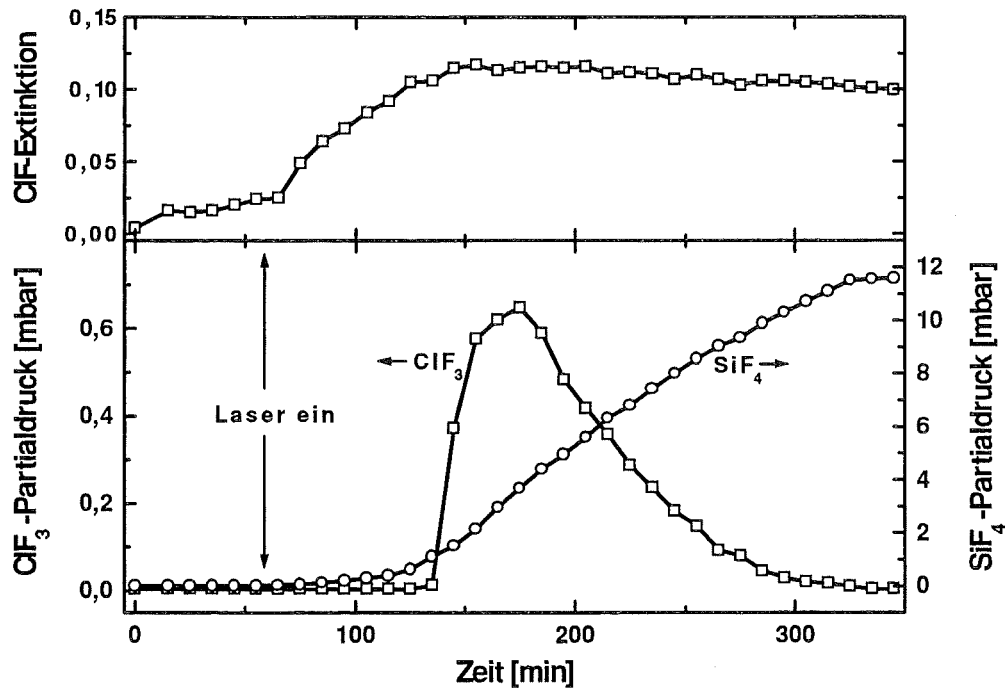


Abb. 5.5 Partialdruckverlauf von SiF_4 und ClF_3 und Extinktion von ClF während eines Versuchs zum Siliciumätzen mit 5 mbar Chlor und 45 mbar Fluor. Nach einer Stunde wurde der Excimerlaser bei einer Wellenlänge von 308 nm eingeschaltet.

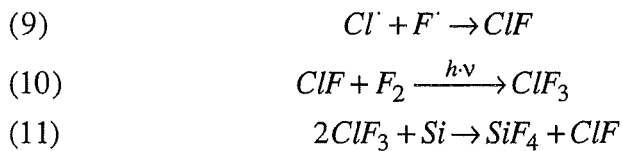


Abbildung 5.6 zeigt den Partialdruckverlauf für SiF_4 und ClF_3 beim laserinduzierten Ätzen von Silicium für verschiedene Chloranteile bei Mischungen aus Fluor und Chlor. Es zeigt sich, daß für die Bildung von ClF_3 ein ausreichender Fluorüberschuß vorhanden sein muß. Ab einem Chloranteil von 20% läßt sich in der beobachteten Zeit kein ClF_3 mehr nachweisen. Die SiF_4 -Bildung und damit die Ätzrate bleibt dann auf einem niedrigeren Niveau als bei einem Versuch mit vergleichbarer reiner Fluorfüllung. Erst nach mehrstündiger Laserbestrahlung

lassen sich kleinste Spuren von ClF_3 nachweisen, die aber die Ätzrate nicht meßbar beeinflussen.

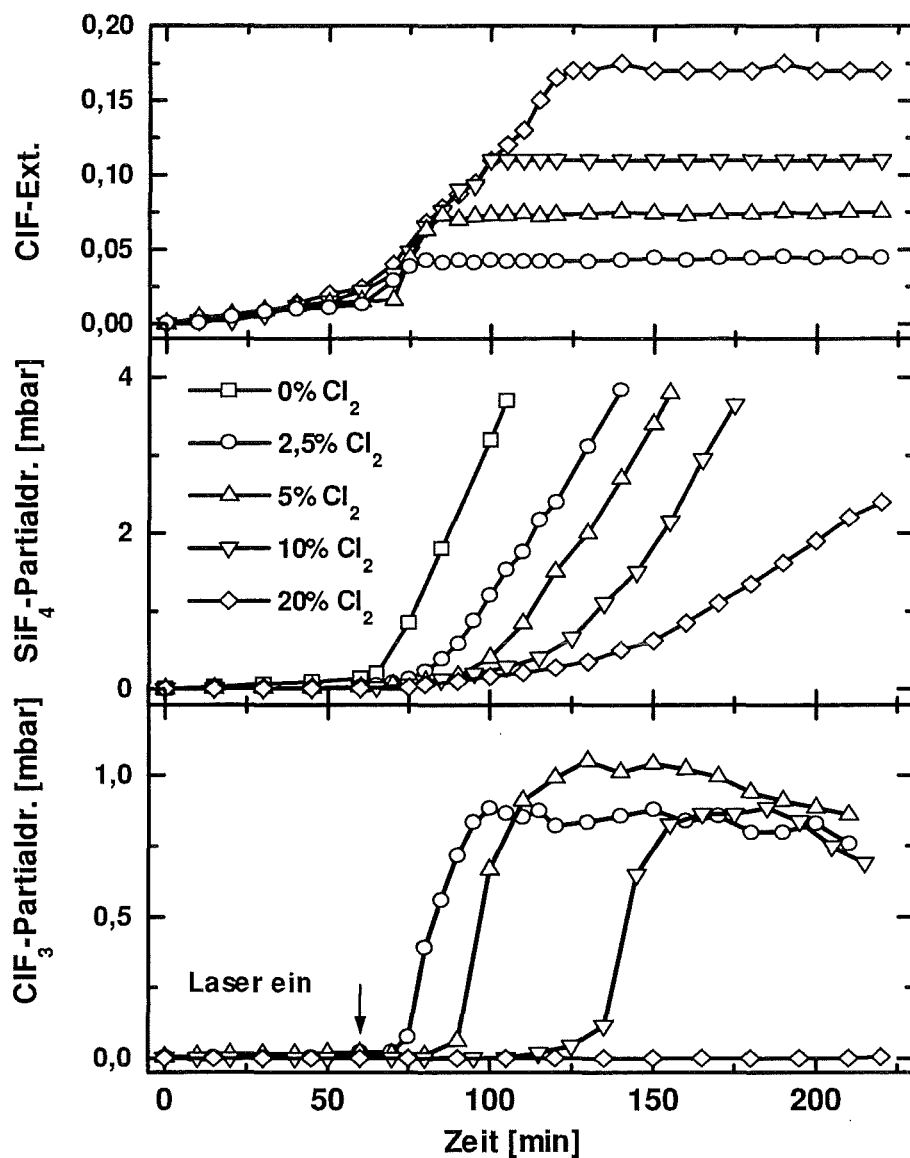


Abb. 5.6 ClF_3 - und SiF_4 -Partialdruckverläufe und ClF -Extinktionen beim laserinduzierten Siliciumätzen mit verschiedenen Mischungen aus Chlor und Fluor. Der Laser wurde jeweils nach einer Stunde Vorlauf eingeschaltet. Ab einem 20%igem Chloranteil entsteht in der beobachteten Zeit kein ClF_3 mehr.

Die SiF_4 -Entwicklung der Gemische mit kleinem Chloranteil entspricht etwa der des Versuchs mit 50 mbar Fluor. Die ermittelten Ätzraten liegen bei den Versuchen mit kleinen Chloranteilen sogar etwas darüber, da die Ätzreaktion im Randbereich des Laserstrahls durch das ClF unterdrückt wird. Beim laserinduzierten Ätzen mit reinem Fluor fehlt dieser Effekt und auch im Randbereich außerhalb des Laserstrahls kann elementares Fluor mit der Siliciumprobe reagieren. Bei den Versuchen mit Chlor wird die hohe Ätzrate erst nach einer gewissen Verzögerungszeit erreicht, die mit dem Auftreten von ClF_3 im IR-Spektrum korreliert. Diese Verzögerungszeit nimmt mit steigendem Chloranteil zu.

5.3 Zusammenfassung der Ergebnisse mit Fluor und Chlor

Das beim laserinduzierten Ätzen mit Fluor und Chlor gebildete ClF_3 eignet sich sehr gut zum plasmalosen Ätzen von Silicium. Die in den Experimenten ebenfalls erzeugten Interhalogenverbindungen ClF und ClF_5 reagieren nur sehr langsam mit Silicium und sind deshalb als Ätzgase ungeeignet. ClF_3 besitzt eine sehr hohe Reaktivität gegenüber Silicium. So wurden beispielsweise in einem Versuch 20 mbar ClF_3 mit einer Siliciumprobe innerhalb von nur 20 Minuten umgesetzt. Die mit ClF_3 geätzten Strukturen weisen isotrope Ätzprofile auf.

Mit Mischungen aus den reinen Gasen Fluor und Chlor läßt sich durch Laseranregung mit Laserlicht der Wellenlänge 308 nm ebenfalls eine hohe Ätzrate erzielen. Abbildung 5.7 zeigt die REM-Aufnahme einer mit 5 mbar Chlor und 45 mbar Fluor in 3 Stunden geätzten Siliciumprobe. Aus der gemessenen Ätztiefe errechnet sich eine Ätzrate von etwa 15 $\mu\text{m}/\text{h}$. Die Selektivität zur SiO_2 -Maske ist ähnlich gut wie bei den Versuchen mit reinem Fluor. Die Anisotropie, die beim laserinduzierten Ätzen mit reinem Chlor entsteht, kann hier nicht beobachtet werden. Chlor hat auf den Siliciumätzprozeß auch nur indirekten Einfluß. Im Laserlicht reagiert das Chlor mit dem Fluor zum relativ trägen ClF , das auch im UV-Licht weitgehend stabil bleibt. Erst nachdem ein Großteil des Chlors zu ClF umgesetzt ist bildet sich, wenn noch ausreichend Fluor im Gemisch zur Verfügung steht, das sehr reaktive ClF_3 . Ab diesem Zeitpunkt setzt die eigentliche schnelle Ätzreaktion ein.

Interessant für eine praktische Anwendung ist die Tatsache, daß sich ClF_3 ausschließlich im Bereich des Laserstrahls bilden kann. Mit einer geeigneten Strahloptik in einem schreibenden Ätzverfahren könnte die Selektivität zwischen unbestrahltem Gebiet, in dem die ClF-Bildung überwiegt, und bestrahltem Gebiet ausgenutzt werden. Im Gegensatz zu den Versuchen zum laserinduzierten Ätzen mit reinem Fluor ergibt sich eine höhere Konzentrierung der Reaktion auf den Bereich des Laserstrahls. Außerhalb des vom Laser bestrahlten Bereichs setzt die ClF-Bildung die Siliciumätzrate herab.

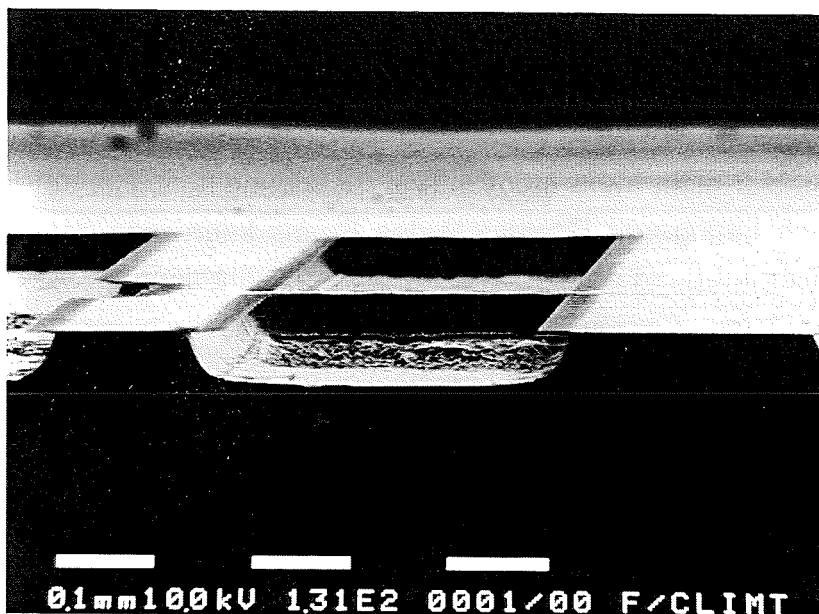


Abb. 5.7 REM-Aufnahme einer mit 5 mbar Chlor und 45 mbar Fluor in 3 Stunden geätzten Siliciumprobe. Die Ätztiefe beträgt etwa 50 µm. Die Struktur weist ein isotropes Ätzprofil auf. Die SiO_2 -Maske wird nicht angegriffen.

6. Siliciumätzen mit Mischungen aus Fluor und Brom

Brom oder bromhaltige Gase werden bei vielen Ätzprozessen eingesetzt, um eine geringere Unterätzung unterhalb der Maske und damit weniger Maßverlust zu erreichen. Vor allem beim Reaktiven Ionenätzen wird deshalb z. B. CBrF_3 oder auch reines Brom verwendet. [30]. Die positiven Eigenschaften lassen sich allgemein auf den relativ niedrigen Dampfdruck des dabei gebildeten SiBr_4 zurückführen, das im Verlauf des Ätzprozesses die Flanken der Strukturen passiviert. Dadurch wird ein seitlicher Ätzangriff weitgehend verhindert, während das SiBr_4 auf der zu ätzenden Fläche beim Reaktiven Ionenätzen durch die auf die Probe treffenden Ionen zersetzt wird.

Elementares Brom reagiert bei Raumtemperatur nicht mit Silicium [31]. Eigene Versuche mit reinem Brom bestätigen dies. Die Dissoziation von Brom ist mit dem Excimer-Laser nicht mehr möglich (vgl. Abbildung 1.1). Bei der im Vergleich zum Chlor noch geringeren Reaktivität des Broms kann man davon ausgehen, daß durch Laseranregung dissoziierte Bromatome nicht spontan mit Silicium reagieren können. Für die Siliciumstrukturierung müßte deshalb mit hoher Energiedichte eingestrahlt werden, um genügend thermische Energie in das Silicium zu deponieren. Im folgenden soll untersucht werden, welchen Einfluß Brom auf das Ätzverhalten von Fluor hat. Gerade die Interhalogenverbindungen aus Fluor und Brom bieten sich wegen ihrer hohen Reaktivität für das plasmalose Ätzen von Silicium an [7].

6.1. Interhalogenverbindungen aus Fluor und Brom

Mischungen aus Brom und Fluor reagieren ohne Laserunterstützung oder zusätzliche thermische Anregung über BrF (Gleichung 12), zu BrF_3 (Gleichung 14) und BrF_5 (Gleichung 15) [31]. Alle drei gebildeten Gase sind IR-aktiv und deshalb mit dem FTIR-Spektrometer nachweisbar. Abbildung 6.1a zeigt die Rotationsschwingungsbande von BrF . Die Abbildungen 6.1b und c zeigen jeweils die Hauptabsorptionsbanden von BrF_3 und BrF_5 . Die Rotationsbanden von BrF können erst ab einer Auflösung von $0,1 \text{ cm}^{-1}$ einzeln dargestellt werden [32]. Die Spektren für BrF_3 und BrF_5 sind bei einer Auflösung von $0,5 \text{ cm}^{-1}$ registriert. Bei sehr großem Bromüberschuß von etwa 10 zu 1 gegenüber dem Fluoranteil bildet sich nur BrF , das einige Zeit stabil bleibt und mit Br_2 und BrF_3 in einem langsam ablaufenden dynamischen Gleichgewicht steht (Gleichung 13). Reines BrF läßt

sich durch langsames Zudosieren von kleinen Mengen Fluor in einer Küvette mit Brom erzeugen. Solange Brom in deutlichem Überschuß vorhanden ist, wird noch kein BrF_3 oder BrF_5 gebildet. Füllt man das so gewonnene BrF in die Reaktionsküvette mit einer Siliciumprobe, reagiert es schnell zu SiF_4 und Brom ab. Abbildung 6.2 zeigt einen Vergleich der SiF_4 -Entwicklung bei Siliciumätzversuchen mit 2 mbar BrF , BrF_3 und BrF_5 . Obwohl nur 2 mbar der Gase eingesetzt wurden, setzt sich BrF und BrF_3 in wenigen Minuten vollständig mit der Siliciumprobe um. BrF_5 reagiert nur in sehr geringem Maße und eignet sich nicht als Ätzgas. Die Bildung von SiBr_4 wird bei keinem der drei Versuche beobachtet.

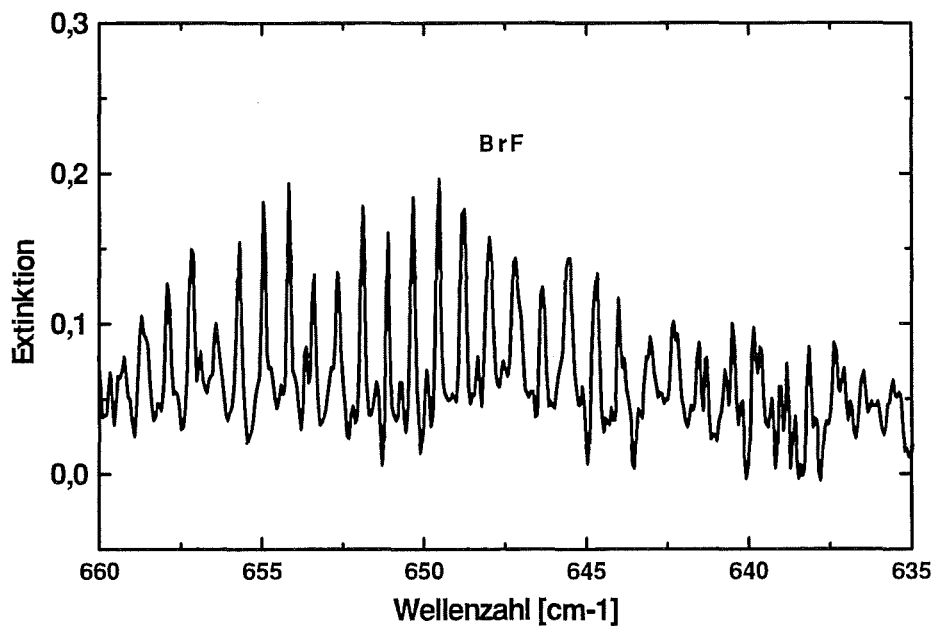


Abb. 6.1a Ausschnitt aus dem Absorptionsspektrum von BrF zwischen 660 cm^{-1} und 635 cm^{-1} mit den bei einer Auflösung von $0,1 \text{ cm}^{-1}$ erkennbaren Rotationsbanden.

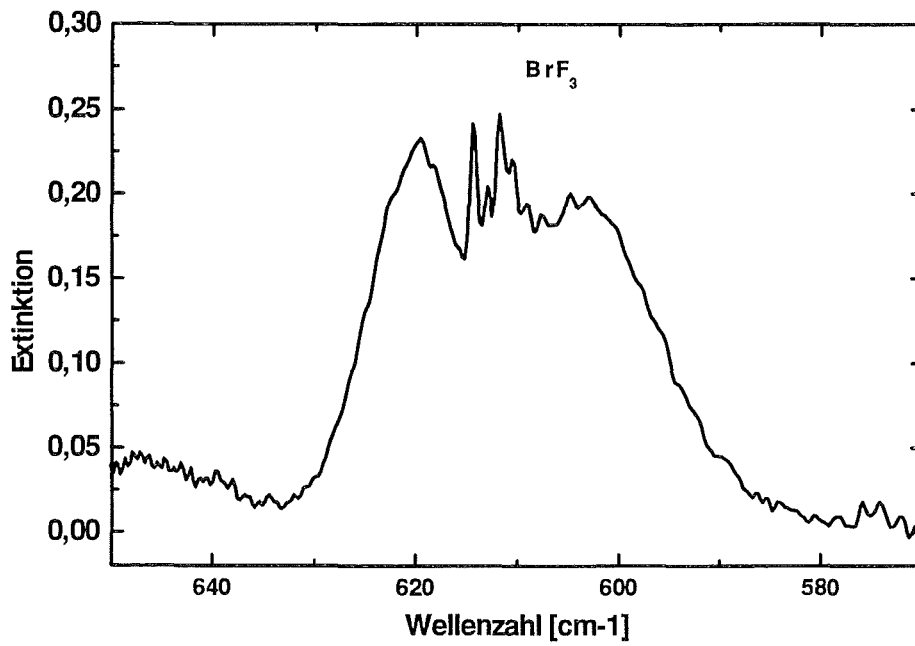


Abb. 6.1b Absorptionsspektrum von BrF_3 mit der Hauptabsorptionsbande bei 610 cm^{-1} .

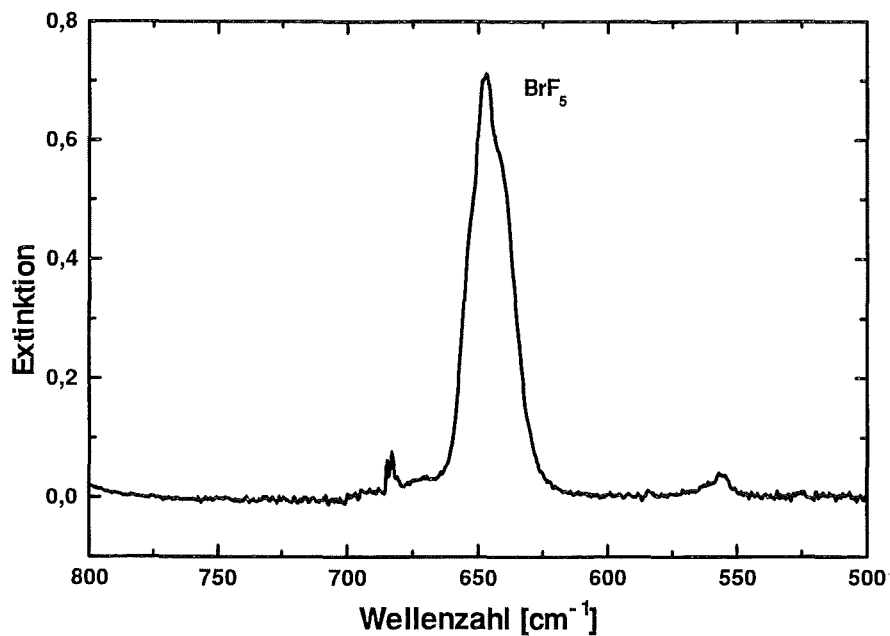


Abb. 6.1c Absorptionsspektrum von BrF_5 mit der Hauptabsorptionsbande bei 647 cm^{-1} .

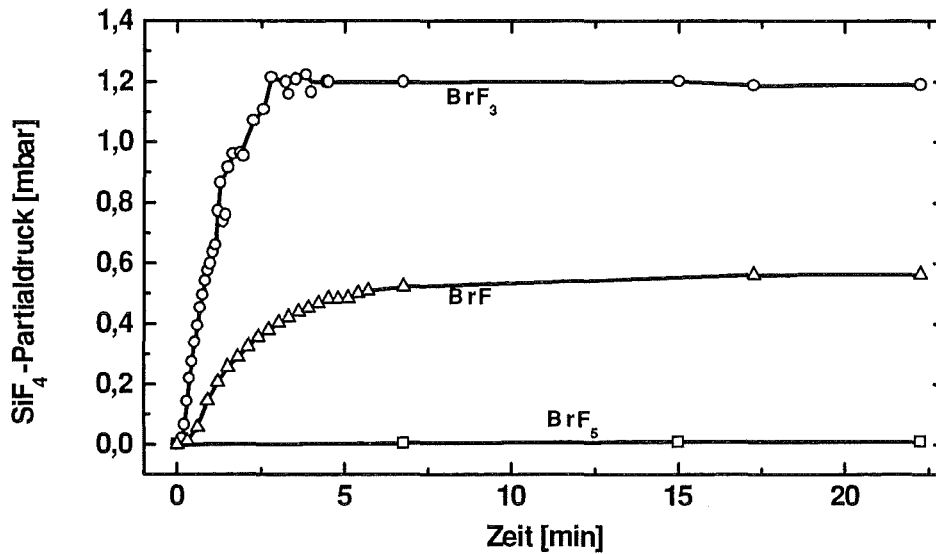


Abb. 6.2 SiF₄-Partialdruckverlauf beim plasmalosen Ätzen einer Siliciumprobe mit jeweils 2 mbar BrF, BrF₃ und BrF₅.

6.2 Plasmaloses Ätzen mit Mischungen aus Fluor und Brom

Die Mischungen aus Fluor und Brom reagieren über BrF relativ schnell zu BrF₃ und bei Fluoranteilen über 50% zu BrF₅ weiter. BrF und BrF₃ sind starke Fluorierungsmittel und reagieren sehr schnell mit Silicium zu Brom und SiF₄ ab. BrF₃ gilt in der Literatur als das reaktivste Fluorierungsmittel beim plasmalosen Direktätzen von Silicium [7]. Die in dieser Arbeit durchgeführten experimentellen Vergleiche der Siliciumätzrate zwischen reinem F₂, ClF, ClF₃, ClF₅, BrF, BrF₃ und BrF₅ bestätigen dies. Die SiO₂-Masken werden nicht angegriffen, aber die Unterätzung ist ähnlich groß wie bei allen Versuchen mit fluorhaltigen Ätzgasen. In geeigneten Mischungen aus Brom und Fluor läßt sich die hohe Ätzrate von BrF₃ vorteilhaft nutzen, ohne das Brom direkt am Ätzprozeß zu beteiligen. Bei einem geeigneten Brom/Fluor-Mischungsverhältnis von etwa 1:3 reagiert das Gemisch praktisch vollständig zu BrF₃. Mit einer Siliciumprobe reagiert das entstehende BrF₃ sofort zu SiF₄ und Brom weiter. Das beim Siliciumätzen wieder freiwerdende Brom bildet mit Fluor so lange BrF₃ nach, bis das gesamte Fluor verbraucht ist und am Ende nur noch SiF₄ und Brom in der Küvette sind.

Durch weitere Zugabe von Fluor in die Küvette kann der Ätzvorgang beliebig oft wiederholt werden. Damit lassen sich fast beliebige Mengen Fluor umsetzen. Außerdem kann man die Ätztiefe durch die Dosierung der Fluormenge gezielt einstellen. Im Gegensatz zum Ätzen mit reinem Fluor beobachtet man eine wesentlich geringere Rauigkeit der geätzten Siliciumoberflächen.

6.3 Versuche mit Laserunterstützung

Mit Laserbestrahlung ergibt sich nur ein kleiner zusätzlicher Ätzeffekt. Die BrF_3 -Bildung läuft geringfügig schneller ab, da die durch den Laser angeregten Fluoratome besser mit dem Brom reagieren können. Dieser Effekt wird nochmal gesteigert, wenn man die Probe parallel zum Laserstrahl einbaut. Dadurch wird ein größeres Gasvolumen bestrahlt, was zu einem etwas schnelleren Umsatz von Fluor und Brom führt. Daraus kann man schließen, daß die Bestrahlung der Siliciumprobe mit Laserlicht im Fall des Brom-Fluor-Ätzens keine Rolle spielt. Mit dem IR-Spektrometer konnten keine zusätzlichen Interhalogenverbindungen nachgewiesen werden. Abbildung 6.3 zeigt die Partialdruckkurven von BrF_3 und SiF_4 während eines Ätzversuchs mit Excimerlaser bei 308 nm und ohne Laserunterstützung.

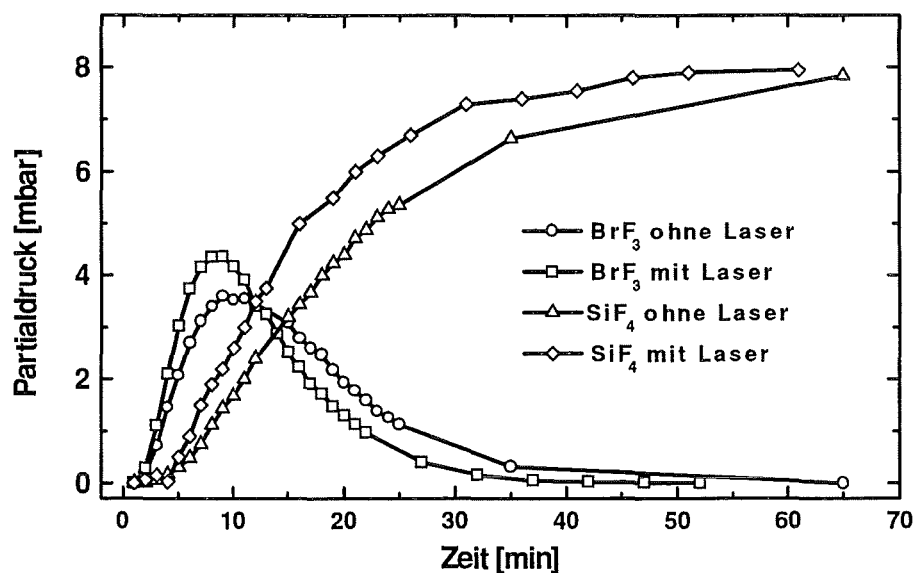


Abb. 6.3 Partialdruckverlauf von SiF_4 und BrF_3 bei einem Siliciumätzversuch mit einer Mischung aus 5 mbar Brom und 15 mbar Fluor mit und ohne Laserunterstützung bei 308 nm.

6.4 Zusammenfassung der Ergebnisse mit Fluor und Brom

In Mischungen aus Fluor und Brom bilden sich sehr schnell die Interhalogene BrF , BrF_3 und BrF_5 . In Anwesenheit von Silicium kommt es nicht zur BrF_5 -Bildung, sondern das BrF_3 reagiert sehr schnell mit Silicium zu Brom und SiF_4 . Auf diese Weise können auch ohne Laserunterstützung sehr hohe Ätzzraten erreicht werden. Abbildung 6.4 zeigt die REM-Aufnahme einer mit einem Gemisch aus 5 mbar Brom und 30 mbar Fluor geätzten Siliciumprobe. Nach 2 Stunden hat sich die Mischung vollständig umgesetzt. Die Wirkung des Broms kann man dabei als die eines Katalysators beschreiben. Die Ätztiefe beträgt etwa $50\ \mu\text{m}$. Trotz der großen Ätzrate ergeben sich relativ glatte Oberflächen. Durch die dosierte Zugabe von weiterem Fluor läßt sich die Ätztiefe beliebig vergrößern, ohne daß eine unkontrollierte Reaktion abläuft. Damit eignet sich dieser Ätzprozeß sehr gut für mikromechanische Anwendungen.

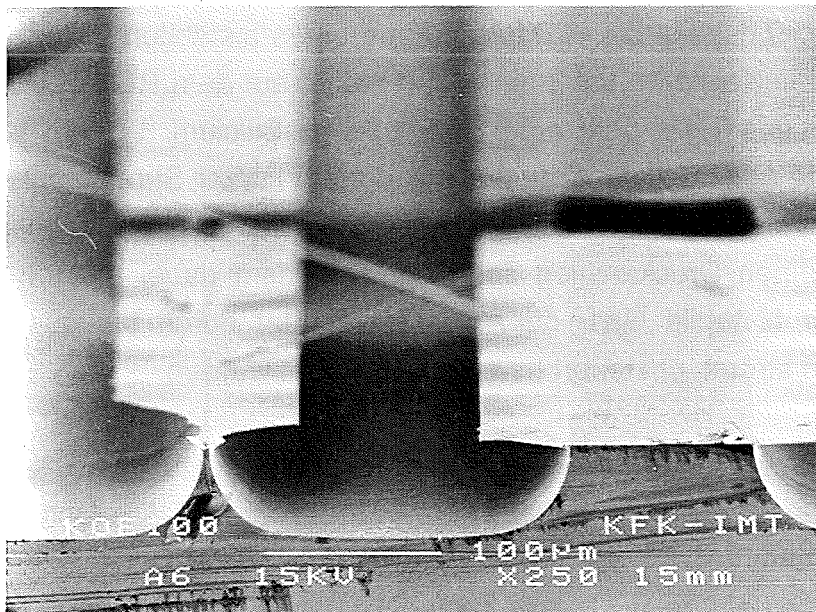


Abb. 6.4 REM-Aufnahme einer mit 5 mbar Brom und 30 mbar Fluor geätzten Siliciumprobe. Nach der gesamten Versuchsdauer von 2 Stunden beträgt die Ätztiefe etwa $50\ \mu\text{m}$. Die SiO_2 -Maske wird praktisch nicht angegriffen, aber durch die große Unterätzung werden die mechanischen Spannungen im SiO_2 frei. Die Siliciumoberfläche weist eine geringe Rauhtiefe auf.

7. Praktische Anwendung des plasmalosen Ätzens

7.1 Freitäzen einer Mäanderstruktur aus Titan

Die plasmalose Strukturierung mit Mischungen aus Brom und Fluor hat für bestimmte Anwendungen deutliche Vorteile gegenüber dem Ätzen mit KOH. Sollen beispielsweise freitragenden Strukturen aus Metall, Kunststoff oder auch SiO_2 bzw. Si_3N_4 auf einem Siliciumsubstrat unterätzt werden, ist beim Ätzen mit KOH stets die Kristallorientierung des Substrats zu berücksichtigen. Auf 100-Wafern ist es bekanntlich nicht reproduzierbar möglich, rechtwinklige Strukturen vollständig zu unterätzen, da die 111-Ebenen im 100-Wafer so liegen, daß zwischen parallelen Strukturen V-Gräben entstehen, an denen der Ätzangriff weitgehend gestoppt wird [6]. Darüber hinaus sind für einigermaßen hohe Ätzraten beim Naßätzen von Silicium mindestens Prozeßtemperaturen von 50°C erforderlich.

Für ein mikrofluidisches Aktorelement in LIGA-Technik auf einem 100-Siliciumsubstrat müssen freitragende Mäander aus Titan realisiert werden [33]. Abbildung 7.1 zeigt die REM-Aufnahme eines bistabilen Wandstrahlelements. In den beiden Kavitäten unten links und rechts auf dem REM-Bild befinden sich die Mäander aus Titan über einer Ätzgrube im Silicium. In dem fertigen, mit einer Glasplatte abgedeckten Element erzeugt ein kurzer Stromimpuls durch einen der Titanmäander eine Erwärmung der darüber befindlichen Mikrokammer. Dies hat einen kleinen Druckanstieg zur Folge. Mit dem dabei entstehenden Druckstoß kann der bistabile Gas- oder Fluidstrom, der durch die mittlere Kammer des Elements strömt, gesteuert bzw. umgeschaltet werden.

Versuche zum Unterätzen dieser Titanmäanderstruktur mit 10%iger KOH auf 100-Silicium ergeben keine reproduzierbaren Ergebnisse. Die Unterätzung erfolgt nur schräg zum Verlauf der Titanstrukturen. Zwischen den einzelnen Titanbahnen bilden sich nach relativ kurzer Ätzzeit V-Gräben aus, an denen die weitere Ätzung gestoppt wird. Ein Nachätzen, bei dem von den äußeren Rändern der Titanmäander unterätzt werden muß, führt nicht immer zum gewünschten Erfolg. Eine Erhöhung der Prozeßtemperatur auf über 50°C ist wegen der thermischen Belastung der PMMA-Strukturen nicht möglich. Die thermische Belastung kann generell nicht vernachlässigt werden, da sich die über den Titanmäandern aufgebrauchte LIGA-Struktur aus PMMA in einigen Fällen vom Substrat ablöste, nachdem sie aus der KOH-Ätzlösung geholt wurde.

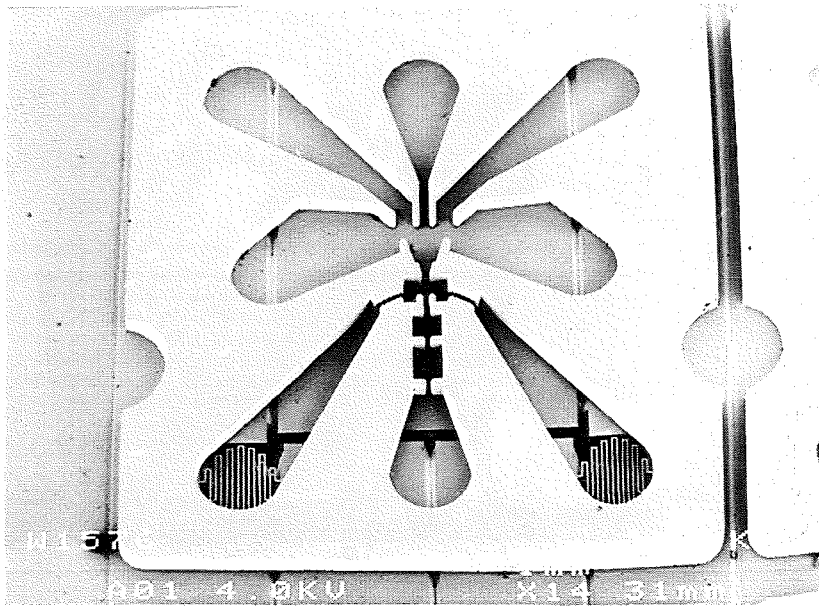


Abb. 7.1 REM-Aufnahme eines miniaturisierten bistabilen Wandstrahlelements, das mit der LIGA-Technik hergestellt wird. Unten links und rechts befinden sich die Kammer mit den Titanmäandern auf Silicium, die freigeätzt werden müssen.

Mit Mischungen aus Brom und Fluor erhält man dagegen wegen der bekannten Isotropie des Prozesses auch bei relativ kleinen Ätztiefen schon eine vollständig freitragende Struktur. Auch sehr eng stehende Strukturen werden ausreichend unterätzt. Die thermische Belastung entfällt bei vorsichtiger Versuchsführung weitgehend. Abbildung 7.2 zeigt die REM-Aufnahme einer Titanheizwendel bei einer LIGA-Struktur aus PMMA nach einer Umsetzung von insgesamt ca. 60 mbar Fluor mit 5 mbar Brom. Zu dem Brom und den bis dahin entstandenen Reaktionsprodukten, in erster Linie SiF_4 , werden dabei nacheinander jeweils 15 mbar Fluor aufgedrückt. Die Tiefe unter den Titanstrukturen beträgt nach einer vierstündigen Ätzzeit etwa 130 μm . Die Heizwendeln aus Titan wurden anschließend elektrisch getestet und erwiesen sich als voll funktionsfähig [33]. Die PMMA-Mikrostrukturen wurden nicht erkennbar beschädigt.

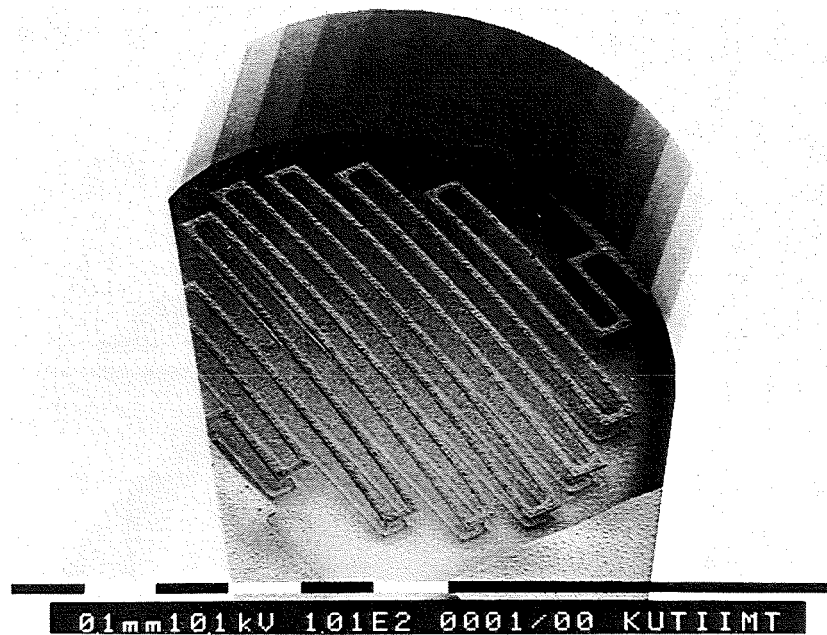


Abb. 7.2 Detailaufnahme des mit 5 mbar Brom und insgesamt 60 mbar Fluor freigeätzten Titanmäanders über der Silicium-ätzgrube. Die Tiefe unter den Titanmäandern beträgt etwa 130 μm . Die LIGA-Struktur aus PMMA weist keine sichtbare Schädigung auf.

7.2 Ätzen eines Abformwerkzeugs zur Herstellung optischer Linsen

Die Isotropie eines Ätzprozesses kann nicht nur vorteilhaft beim Unterätzen von Strukturen, sondern auch zur Strukturierung selbst eingesetzt werden. Dabei empfiehlt sich die trotz der hohen Ätzrate geringe Rauigkeit des Brom-Fluor-Prozesses speziell für mikrooptische Anwendungen. Abbildung 7.3 zeigt den Vergleich von zwei sphärischen Vertiefungen in Silicium. Die eine Probe wurde mit reinem Fluor und die andere Probe mit einer Brom-Fluor-Mischung geätzt. Die Rauigkeit bei der mit Brom geätzten Probe ist trotz der höheren Ätzrate des Brom-Fluor-Prozesses bis zu zwei Größenordnungen geringer. Oberflächennmessungen mit dem Tiefenprofilmeßgerät ergeben für die mit Brom geätzten Strukturen eine mittlere Rauhtiefe, die mit $R_a < 10 \text{ nm}$ nur um den Faktor 5 über der Rauhtiefe des polierten Siliciumwafers liegen.

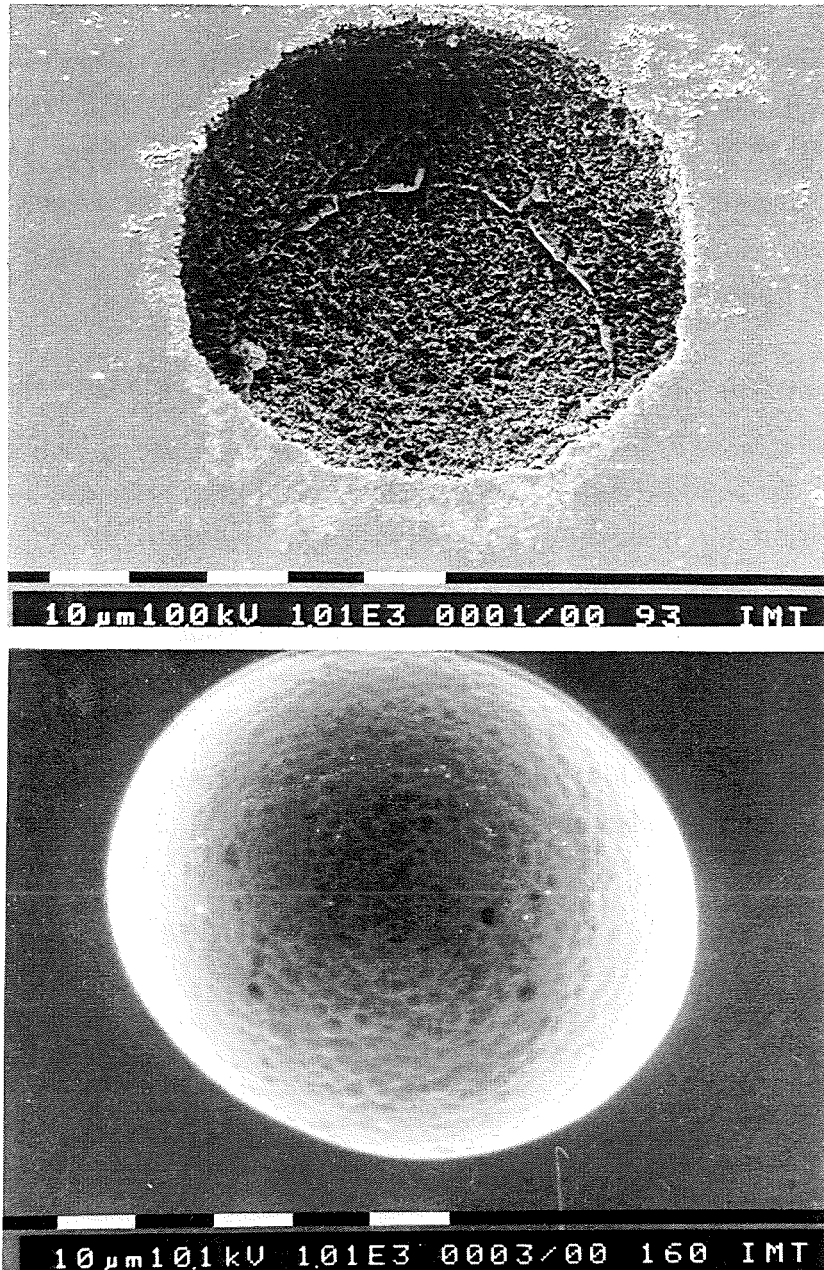


Abb. 7.3 REM-Aufnahme einer mit 20 mbar Fluor plasmalos geätzten sphärischen Vertiefung (oben) und einer entsprechenden Struktur, die mit 5 mbar Brom und 25 mbar Fluor geätzt wurde (unten). Bei der mit reinem Fluor geätzten Probe liegt R_a bei etwa 150 nm, mit Brom beträgt R_a weniger als 10 nm.

Um sphärische Vertiefungen in Silicium zu erzeugen, muß ein kreisförmiger Ausschnitt in der SiO_2 -Maske nur ausreichend lange unterätzt werden. Da die Ätzgeschwindigkeit in alle Richtungen des Siliciumkristalls gleich ist, entstehen bei geringer Äztiefe zunächst flache Gruben mit abgerundeten Kanten (vgl. z.B. Abb. 6.4). Mit wachsender Äztiefe nimmt auch die Unterätzung unter die SiO_2 -

Maske zu, bis näherungsweise ein Sphäroid entsteht. Eine Abweichung von der Kugelgeometrie ist nur noch durch eine Abflachung am Boden der Struktur in der Größe der Maskenöffnung gegeben. Wählt man die Größe der Maskenöffnung möglichst klein gegenüber der gewünschten Strukturgröße, erreicht man sehr geringe Abweichungen von der Idealform. Bei geeigneter Maskenwahl lassen sich auf einem Substrat ganze Arrays mit linsenförmigen Vertiefungen in einem Ätzschritt herstellen.

Nach dem Entfernen der SiO_2 -Maske mit gepufferter HF wird die Siliciumstruktur zur mechanischen Stabilisierung auf einen Stahlträger geklebt. In dieser Form läßt sich die Struktur dann z. B. in PMMA abformen. Das erhaltene Sphäroid aus PMMA kann für optische Zwecke eingesetzt werden. Abbildung 7.4 zeigt die REM-Aufnahme einer Mikrolinse aus PMMA mit einem Durchmesser von etwa 60 μm . Die noch sichtbaren Reistrauhigkeiten und Verunreinigungen sollten jedoch für mikrooptische Anwendungen weiter reduziert werden. Mit dem Brom-Fluor-Ätzverfahren kann die Grundform der Linse in fast beliebiger Größe zwischen ca. 30 μm und 500 μm Durchmesser hergestellt werden, wobei die maximale Größe von der Dicke des Siliciumwafers abhängt.

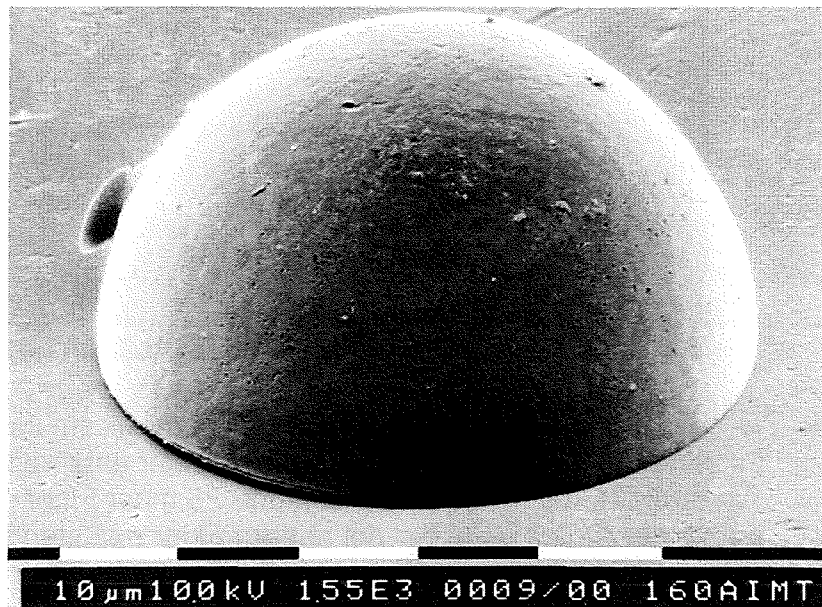


Abb. 7.4 REM-Aufnahme einer in PMMA abgeformten Mikrolinse. Der Durchmesser beträgt etwa 50 μm . Die Ätzzeit für die Siliciumform beträgt etwa 1 Stunde.

8. Diskussion und Ausblick

Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zum laserinduzierten Ätzen von Silicium brachten neue Erkenntnisse auf dem Gebiet des plasmalosen Ätzens und bestätigten zum Teil aus der Literatur bekannte Ergebnisse zum laserinduzierten Ätzen. Beim Laserätzen wurde erstmals elementares Fluor mit einem Excimer-Laser bei den Wellenlängen 248 nm und 308 nm angeregt und dissoziiert und zur Mikrostrukturierung eingesetzt. Damit konnte die Reaktivität des Fluors gegenüber Silicium um mindestens eine Größenordnung gesteigert werden. Durch den Versuchsaufbau mit abgeschlossener Reaktionskammer, die gleichzeitig als IR-Meßzelle diente, wurde erreicht, daß fast alle in den Experimenten auftretenden Reaktionsprodukte durch FTIR-Spektroskopie erfaßt und ausgewertet werden konnten. In den statisch ablaufenden Versuchen konnte z. B. der Einfluß von Fluorresten auf den Küvettenwänden auf die SiCl_4 -Bildung in der Küvette nachgewiesen werden. Die Untersuchungen führten schließlich bei der Umstellung von Fluor- auf Chlorchemie zum mehrmaligen Spülen mit SiCl_4 , um diesen Effekt zu reduzieren. Beim laserinduzierten Ätzen mit Chlor bei einer Wellenlänge von 308 nm wurde das anisotrope Ätzverhalten bei niedrigen Energiedichten, so wie es in der Literatur beschrieben wird, bestätigt.

Versuche mit Mischungen aus Fluor und Chlor und Laserunterstützung führten zur Bildung der Interhalogenverbindungen ClF , ClF_3 und ClF_5 . Dabei stellte sich heraus, daß ClF die Ätzreaktion mit Silicium behindert, während ClF_3 , das ausschließlich mit Laseranregung gebildet wird, die Siliciumätzrate beschleunigt. Dadurch kommt es zu einer stärkeren Verlagerung der Reaktion auf den Bereich des Laserstrahls als bei den Versuchen mit reinem Fluor. Für ein maskenloses Verfahren könnte dies vorteilhaft sein. Allgemein läßt sich zum laserinduzierten Ätzen sagen, daß die Anwendbarkeit der Ergebnisse unmittelbar mit dem optischen Aufbau der Ätzanlage zusammenhängt. Um die hier erarbeiteten Grundlagen prozeßtechnisch auszunutzen, muß eine UV-Optik zur Strahlbegrenzung und zur optischen Abbildung von Masken zur Verfügung stehen.

Bei den Versuchen zum plasmalosen Ätzen erwiesen sich die Gase Fluor, ClF_3 , BrF und BrF_3 als besonders geeignet. Die Interhalogenverbindungen sind wesentlich reaktiver als elementares Fluor. Basierend auf Vorversuchen mit Mischungen aus Brom und Fluor wurde ein Ätzprozeß entwickelt, bei dem Brom als Katalysator eingesetzt wird. Dabei wurde eine Mischung aus einem Teil Brom und drei Teilen Fluor angesetzt. Das entstehende BrF_3 reagiert sehr schnell mit

Silicium unter Bildung von SiF_4 und Brom. Durch erneute Fluorzugabe läßt sich der Vorgang beliebig oft wiederholen. So konnte eine sehr hohe Ätzrate bei vergleichsweise glatten Oberflächen erreicht werden (Rauhtiefe $R_a < 10\text{nm}$).

Tab. 1 Übersicht der wichtigsten Ergebnisse zum plasmalosen und laserinduzierten Ätzen

Gas	Ätzrate R^1		Bemerkungen
	plasmalos	laserinduziert	
F_2	geringe Ätzrate, $R < 0,2 \mu\text{m/h}$	$R > 10\mu\text{m/h}$	isotrop
Cl_2	kein Effekt	$R < 3\mu\text{m/h}$	anisotrop; nur bei 308 nm
Br_2	kein Effekt	kein Effekt	
ClF	sehr geringe Ätzrate	kein zusätzlicher Effekt	isotrop
ClF_3	hohe Ätzrate, $R > 10 \mu\text{m/h}$	kein zusätzlicher Effekt	isotrop
ClF_5	geringe Ätzrate	kein zusätzlicher Effekt	isotrop
BrF	hohe Ätzrate, $R > 10 \mu\text{m/h}$	kein zusätzlicher Effekt	isotrop
BrF_3	sehr hohe Ätzrate, $R > 30 \mu\text{m/h}$	kein zusätzlicher Effekt	isotrop
BrF_5	sehr geringe Ätzrate	kein zusätzlicher Effekt	isotrop
Cl_2 / F_2	geringe Ätzrate $R < 0,1 \mu\text{m/h}$	$R > 10 \mu\text{m/h}$	isotrop; ClF - und ClF_3 -Bildung durch Laser
Br_2 / F_2	sehr hohe Ätzrate durch BrF_3 -Bildung $R > 30 \mu\text{m/h}$	geringer zusätzlicher Effekt	isotrop; BrF und BrF_3 -Bildung; geringe Rauigkeit

Tabelle 1 zeigt in einer Übersicht die wichtigsten Ergebnisse, die bei den verschiedenen Gasen und Gasmischungen gefunden wurden. Die angegebenen Ätzraten gelten nur für die in dieser Arbeit verwendeten Siliciumproben und für statische Versuchsführung. Sie geben aber sehr gut die relativen Verhältnisse

¹Die Angabe der Ätzrate R erfolgt mit den in Kapitel 2.2 gemachten Einschränkungen

zwischen den einzelnen Experimenten und die damit verbundene Reaktivität der Ätzgase wieder. Im Falle einer technischen Anwendung muß zunächst die zu ätzende Fläche des Siliciums und die Äztiefe bestimmt werden. Daraus ergibt sich die Menge des benötigten Ätzgases.

Mit den teilweise sehr hohen Ätzraten können in relativ kurzer Zeit große Strukturiefen erreicht werden wie sie z.B. bei Membranen oder beim Unterätzen von freitragenden Mikrostrukturen erforderlich sind. Durch die Isotropie der Prozesse eignen sich diese sehr gut zum Unterätzen von eng zusammenliegenden Strukturen und durch die hier verwendeten stabilen SiO_2 -Masken sind teilweise sehr lange Ätzzeiten möglich. Für zwei Anwendungen hat sich gezeigt, daß gerade ein isotropes Ätzverfahren von Vorteil sein kann. Das plasmalose Ätzverfahren mit Brom und Fluor hat als trockenchemischer Prozeß gegenüber der üblichen Naßchemie zusätzlich den Vorteil der größeren Diffusionsgeschwindigkeit. Gerade für das Unterätzen in einem Opferschichtverfahren bietet sich diese Technik an. Als Opferschicht, die gleichzeitig für das LIGA-Verfahren als Galvanikstartschicht geeignet wäre, könnte sich beispielsweise hochdotiertes Polysilicium eignen.

Beim Unterätzen von LIGA-Strukturen auf einem Siliciumwafer hat sich der in dieser Arbeit entwickelte Brom-Fluor-Ätzprozeß ebenfalls bewährt. Die Kombination von LIGA-Technik mit den typischen Materialien Titan und PMMA und der Siliciumtechnik erforderte einen Ätzprozeß, der einerseits keine LIGA-Elemente zerstören darf und andererseits schnell und reproduzierbar das Siliciumsubstrat selektiv strukturieren muß. Dies konnte mit den Gemischen aus einem Teil Brom und drei Teilen Fluor jederzeit gewährleistet werden. Mit demselben Prozeß konnte durch isotropes Ätzen von Silicium eine Matrixstruktur hergestellt werden, die für die Abformung von PMMA Mikrolinsen verwendet werden kann. Durch die relativ hohe Temperaturstabilität des Siliciums, besteht damit auch die Möglichkeit mit der gleichen Methode Linsen aus optischen Gläsern herzustellen. Mit der hier entwickelten Brom-Fluor-Ätzmethode steht somit ein wirtschaftliches Ätzverfahren für die Mikrosystemtechnik zur Verfügung, mit dem Strukturen erzeugt werden können, die sich durch große Äztiefe bei gleichzeitig guter Oberflächenqualität auszeichnen.

9. Literaturverzeichnis

- [1] D. Widmann, H. Mader, H. Friedrich:
Technologie hochintegrierter Schaltungen. Springer Verlag Berlin,
Heidelberg, New York 1988
- [2] M. Esashi, S. Shoji, A. Nakano:
Normally Close Microvalve and Micropump Fabricated on a Silicon Wafer.
Proceedings of IEEE Micro Electro Mechanical Systems, Salt Lake City, USA
1989, pp 29-34
- [3] L. Sh. Fan, Y. Ch. Tai, R. S. Muller:
IC-Processed Electrostatic Micro-motors. Proceedings of IEEE International
Electron Devices Meeting, San Francisco, USA 1988, pp 666-669
- [4] W. Menz, P. Bley:
Mikrosystemtechnik für Ingenieure. VCH Verlagsgesellschaft mbH
Weinheim, New York, Basel, Cambridge 1993
- [5] W. Bier, A. Guber, G. Linder, Th. Schaller, K. Schubert:
Mechanische Mikrofertigung-Verfahren und Anwendungen. 1. Status-
kolloquium des Projektes Mikrosystemtechnik, Kernforschungszentrum
Karlsruhe (1993), S. 134-139, KfK-Bericht Nr. 5375
- [6] A. Heuberger:
Mikromechanik. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1988
- [7] D. E. Ibbotson, J.A. Mucha, D. L. Flamm, J. M. Cook:
Plasmaless dry etching with fluorine-containing compounds. Journal of
Applied Physics (1984) Vol. 56, pp 2939
- [8] Th. A. Znotins:
Excimer Lasers: An Emerging Technology in Semiconductor Processing.
Solid State Technology (Sep. 1986), pp 99-104
- [9] W. Spieß:
Excimerlasergestützte Technologien für die Mikroelektronik.
Fortschrittberichte VDI, Dissertation an der TH Darmstadt (1989) Vol. 9/96
- [10] D. Bäuerle:
Chemical Processing with Lasers. Springer Series in Materials Science 1
(1986)
- [11] R. K. Steuenberg, R. C. Vogel:
UV-Absorption of molecular Fluorine. Journal of the American Chemical
Society (1956) Vol 78, pp 901
- [12] G. E. Gibson, N. S. Bayliss:
Variation with Temperature of the Continuous Absorption Spectrum of
Diatomic Molecules. Physical Review (1933) Vol. 44, pp 188

- [13] U. Köhler, A. Guber, W. Bier:
Laser-Induced Etching of Silicon and Silicon Compounds with Fluorine,
Chlorine and Mixtures of both Gases. Proceedings of Laser 93 (1994), pp
820-823
- [14] Y. Horiike, N. Hayasaka, M. Sekine, T. Arikado, M. Nakase, H. Okano:
Excimer-Laser Etching on Silicon. Applied Physics A (1987) Vol. A44, pp
313-322
- [15] H. Okano, Y. Horiike, M. Sekine:
Poly-Si Etching Employing Cl₂ Under a Hg-Xe Lamp Irradiation.
Electrochemical Society: Extended Abstracts (1983) Vol. 430, pp 673
- [16] A. Guber, U. Köhler, W. Bier:
FTIR Spectroscopy as an Analytical Tool for Etching Investigations of
Silicon. Proceedings of the International Conference on Fourier Transform
Spectroscopy in Calgary, Alberta, Canada (1993), pp 368
- [17] A. Guber:
Reaktion von Uranhexafluoriden mit Fluorelastomeren. Dissertation an der
Universität Karlsruhe (1986), KfK-Bericht Nr. 4029
- [18] A. Maner:
Auffluorierung von UF₆-Zersetzungsprodukten mit einem gasförmigen
Gemisch aus Bromtrifluormethan und Fluor. Dissertation an der Universität
Karlsruhe (1983), KfK-Bericht Nr. 3613
- [19] Gmelin:
Handbuch der anorganischen Chemie; Fluor Ergänzungsband 2. Springer
Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1980
- [20] H. F. Winters, J. W. Coburn:
Surface Science Aspects of Etching Reactions. North Holland, Surface
Science Report (1992) Vol. 14
- [21] A. Guber, U. Köhler:
Some Investigations into Plasmaless Etching of Silicon and its Oxide with
Molecular Fluorine. Journal of Fluorine Chemistry Vol. 54,4 (1991), p 4
- [22] D. H. Hunter, D. J. Shearin
Hypofluorous Acid. Journal of the American Society (1971) Vol. 93, pp 2349
- [23] E. H. Appleman
Nonexistent Compounds: Two Case Histories. Accounts of Chemical
Research (1973) Vol. 6, pp 113
- [24] Gmelin:
Handbuch Chlor Ergänzungsband Teil B. Verlag Chemie GmbH 1969,
Weinheim

- [25] A. Guber, U. Köhler:
Halogen Exchange Reactions of Silicon Tetrachloride with Fluorine and Fluorine Containing Substances. *Journal of Fluorine Chemistry* Vol. 58 (1992), pp 320
- [26] R. Kullmer, D. Bäuerle:
Laser-Induced Chemical Etching of Silicon in Chlorine Atmosphere. *Applied Physics A* (1987/8) Vol. A43, p 227-232
- [27] W. Sesselmann, E. Hudeczek, F. Bachmann
Reaction of silicon with chlorine and ultraviolet laser induced chemical etching mechanisms. *Journal of Vacuum Science & Technology* (1989) Vol. B7, pp 1284
- [28] H. Meinert:
Beiträge zur Chemie der Edelgasverbindungen: Versuche zur Darstellung von Xenonchlorofluoriden. *Zeitschrift für Chemie, Leipzig* (1969) p 349
- [29] Y. Saito, O. Yamaoka, A. Yoshida:
Plasmaless etching of silicon using chlorine trifluoride. *Journal of Vacuum Science & Technology* (1991) Vol. B9, pp 2503
- [30] T. D. Bestwick, G. S. Oehrlein:
Reactive Ion Etching of Silicon Using Bromine Containing Plasmas. *Journal of Vacuum Science & Technology* (1990) Vol. A8, pp 1696
- [31] Gmelin:
Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry; Brom
Ergänzungsband B3: Compounds with Fluorine and Chlorine, Springer Verlag, Berlin 1991
- [32] H. Bürger, P. Schulz, E. Jacob, M. Fähnle:
The Fourier Transform IR Spectra of ClF and BrF. *Zeitung für Naturforschung* (1986) Vol. 41 a, pp 1015-1020
- [33] J. Vollmer:
Miniaturisierte fluidische Strahlelemente in LIGA-Technik mit integrierter elektrischer Steuerung. Dissertation an der Universität Karlsruhe (1994), KfK-Bericht Nr. 5375