



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 084 285 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
06.08.2003 Patentblatt 2003/32

(21) Anmeldenummer: **99929077.8**

(22) Anmeldetag: **03.05.1999**

(51) Int Cl.7: **C25F 3/12**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/DE99/01292

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 99/058746 (18.11.1999 Gazette 1999/46)

(54) **PERFORIERTE SILIZIUM-MEMBRAN, HERGESTELLT MITTELS EINES ELEKTROCHEMISCHEN ÄTZVERFAHRENS**

PERFORATED SILICON MEMBRANE PROVIDED BY AN ELECTROCHEMICAL ETCHING METHOD

MEMBRANE EN SILICIUM PERFOREE PRODUITE SELON UN PROCEDE D'ATTAQUE ELECTROCHIMIQUE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT NL

(30) Priorität: **08.05.1998 DE 19820756**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.03.2001 Patentblatt 2001/12

(73) Patentinhaber: **Infineon Technologies AG**
81669 München (DE)

(72) Erfinder:
• **LEHMANN, Volker**
D-80689 München (DE)
• **REISINGER, Hans**
D-82031 Grünwald (DE)

- **WENDT, Hermann**
D-85630 Grasbrunn (DE)
- **STENGL, Reinhard**
D-86391 Stadtbergen (DE)
- **LANGE, Gerrit**
D-81373 München (DE)
- **OTTOW, Stefan**
D-01109 Dresden (DE)

(74) Vertreter: **Zimmermann & Partner**
Postfach 33 09 20
80069 München (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
DE-A- 4 426 507 **US-A- 5 139 624**
US-A- 5 403 752

EP 1 084 285 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Für verschiedene technische Anwendungen werden perforierte Werkstücke, insbesondere als preiswerte optische oder mechanische Filter mit Porendurchmessern im Mikrometer oder Submikrometer-Bereich benötigt. Solche Anwendungen sind unter anderem isoporöse Membranen, rückspülbare Filter, Laminatoren, Katalysatorträger, Reagenzenträger, Elektroden für Batterien und Brennstoffzellen, Düsenplatten, Röhren- gitter oder Filter für elektromagnetische Wellen wie zum Beispiel Licht oder Mikrowellen.

[0002] Aus DE-PS 42 02 454 ist ein Verfahren zur Herstellung eines perforierten Werkstückes bekannt, mit dem Porendurchmesser in diesem Bereich herstellbar sind. Bei diesem Verfahren wird in einer ersten Oberfläche eine Substratscheibe aus n-dotiertem ein- kristallinem Silizium durch elektrochemisches Ätzen Löcher senkrecht zur ersten Oberflächen gebildet, so daß eine strukturierte Schicht entsteht. Das elektrochemische Ätzen erfolgt in einem fluoridhaltigen Elektrolyten, in dem das Substrat als Anode verschaltet ist. Bei Erreichen einer Tiefe der Löcher, die im wesentlichen der Dicke des fertigen Werkstücks entspricht, werden die Prozeßparameter so geändert, daß der Querschnitt der Löcher wächst und die strukturierte Schicht als Plättchen, aus dem das Werkstück gebildet wird, abgelöst wird.

[0003] Da zur Herstellung erforderlich ist, daß benachbarte Löcher zusammenwachsen, entspricht die Form des hergestellten perforierten Werkstücks der Form der Substratscheibe. Das perforierte Werkstück ist dabei durchgehend bis zum Rand mit Poren durch- setzt. Dadurch wird die mechanische Festigkeit des per- forierten Werkstücks begrenzt.

[0004] Der Erfindung liegt das Problem zugrunde, ein perforiertes Werkstück sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung anzugeben, das eine erhöhte mechanische Festigkeit aufweist.

[0005] Dieses Problem wird erfindungsgemäß gelöst durch ein perforiertes Werkstück gemäß Anspruch 1 so- wie ein Verfahren zu dessen Herstellung gemäß An- spruch 4. Weitere Ausgestaltungen der Erfindung ge- hen aus den übrigen Ansprüchen hervor.

[0006] Das Werkstück weist ein Substrat aus Silizium auf, in dem ein erster Bereich und ein zweiter Bereich vorgesehen sind. In dem ersten Bereich durchqueren Poren das Substrat von einer ersten Hauptfläche zu einer zweiten Hauptfläche. In dem ersten Bereich ist das Werkstück perforiert. In einem zweiten Bereich sind Po- ren vorgesehen, die ausgehend von der ersten Haupt- fläche sich in das Substrat hinein erstrecken, das Sub- strat jedoch nicht durchqueren. Dadurch ist unterhalb der Poren in dem zweiten Bereich massives Substrat- material vorhanden, das die Stabilität des perforierten Werkstücks erhöht. Dadurch ist das perforierte Werk- stück mit geringerer Gefahr der Zerstörung montierbar.

[0007] Die Dicke des Substrats in Richtung der Tiefe

der Poren ist vorzugsweise in dem zweiten Bereich grö- ßer als in dem ersten Bereich.

[0008] Durch Vorsehen mehrerer erster Bereiche las- sen sich insbesondere für die Anwendung als Katalysa- tor oder Reagenzenträger verschiedene Filterbereiche definieren.

[0009] Für die Montage des perforierten Werkstücks ist es vorteilhaft, den zweiten Bereich ringförmig vorzu- sehen und den ersten Bereich innerhalb des zweiten Bereichs anzuordnen. In diesem Fall wirkt der massive Rand im zweiten Bereich als Rahmen für das perforiert Werkstück.

[0010] Vorzugsweise wird das perforierte Werkstück unter Verwendung elektrochemischen Ätzens herge- stellt. Dazu werden in einer ersten Hauptfläche eines Substrats aus Silizium durch elektrochemisches Ätzen Poren erzeugt, deren Tiefe geringer als die Dicke des Substrats ist. Die erste Hauptfläche und die Oberfläche der Poren sowie eine zweite Hauptfläche, die der ersten Hauptfläche gegenüberliegt wird mit einer Masken- schicht versehen. Die Maskenschicht wird im Bereich der zweiten Hauptfläche so strukturiert, daß die zweite Hauptfläche in dem ersten Bereich freigelegt wird. Unter Verwendung einer strukturierten Maskenschicht als Ätz- maske wird das Substrat anschließend im Bereich der freigelegten zweiten Hauptfläche mindestens bis zum Boden der Poren geätzt. Anschließend wird die Mas- kenschicht entfernt, so daß die im ersten Bereich ange- ordneten Poren das Substrat von der ersten Hauptflä- che zur zweiten Hauptfläche durchqueren.

[0011] Die Maskenschicht wird vorzugsweise aus Si_3N_4 oder SiO_2 gebildet.

[0012] Das Ätzen des Substrats zur Bildung der durchgehenden Poren im ersten Bereich erfolgt vor- zugsweise mit KOH. Dadurch ergibt sich für den zweiten Bereich im Bereich der zweiten Hauptfläche ein Rand- bereich mit einer Oberfläche mit einer <111>-Orientie- rung.

[0013] Die elektrochemische Ätzung erfolgt vorzugs- weise in einem fluoridhaltigen, sauren Elektrolyten, wo- bei das Substrat als Anode einer Elektrolysezelle ver- schaltet ist. Da das Substrat als Anode geschaltet ist, bewegen sich Minoritätsladungsträger in dem Silizium zu der mit dem Elektrolyten in Kontakt stehenden ersten Hauptfläche. Dort bildet sich eine Raumladungszone aus. Da die Feldstärke im Bereich von Vertiefungen in einer Oberfläche stets größer ist als außerhalb davon, bewegen sich die Minoritätsladungsträger bevorzugt zu solchen Vertiefungen, die mit statistischer Verteilung in jeder Oberfläche vorhanden sind. Dadurch kommt es zu einer Strukturierung der ersten Hauptfläche. Je tiefer eine anfänglich kleine Unebenheit durch die Ätzung wird, desto mehr Minoritätsladungsträger bewegen sich we- gen der vergrößerten Feldstärke dorthin und desto stär- ker wird der Ätzangriff an dieser Stelle. Die Löcher wachsen im Substrat in der kristallographischen <100>-Richtung.

[0014] Vorzugsweise wird ein Elektrolyt mit einer Kon-

zentration zwischen 2 Gewichtsprozent HF und 10 Gewichtsprozent HF verwendet. Bei der elektrochemischen Ätzung wird dann eine Spannung zwischen 1,5 Volt und 3 Volt angelegt. Dadurch ergeben sich Poren 20 μm . Bei einer Substrate Dotierung von 5 $\Omega\text{ cm}$ beträgt der Durchmesser der Löcher vorzugsweise 2 μm .

[0015] Zur Einstellung der Stromdichte im Substrat ist es vorteilhaft, die zweite Hauptfläche des Substrats beim elektrochemischen Ätzung zu beleuchten.

[0016] Im folgenden wird die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels, das in den Figuren dargestellt ist, näher erläutert.

Figur 1 zeigt einen Schnitt durch ein Substrat, das von einer ersten Hauptfläche ausgehende Poren aufweist.

Figur 2 zeigt den Schnitt durch das Substrat nach Strukturierung einer Maskenschicht zur Definition von ersten Bereichen und zweiten Bereichen.

Figur 3 zeigt den Schnitt durch das Substrat nach Ätzung des Substrates bis zum Boden der Poren.

Figur 4 zeigt den Schnitt durch das Substrat nach Entfernen der Maskenschicht.

Figur 5 zeigt eine Aufsicht auf das in Figur 4 dargestellte Werkstück. Der in Figur 4 dargestellte Schnitt ist in Figur 5 mit IV-IV bezeichnet.

[0017] Ein Substrat 1 aus n-dotiertem, einkristallinem Silizium mit einem spezifischen Widerstand von 5 Ohm cm ist an einer ersten Hauptfläche 2 mit einer Oberflächentopologie versehen. Die Oberflächentopologie umfaßt in regelmäßigen Abständen angeordnete Vertiefungen, die unter Verwendung photolithographischer Prozessschritte durch eine alkalische Ätzung hergestellt werden. Alternativ kann die Oberflächentopologie durch lichtinduzierte, elektrochemische Ätzung gebildet werden.

[0018] Die erste Hauptfläche 2 des Substrats 1 wird mit einem fluoridhaltigen, sauren Elektrolyten in Kontakt gebracht. Der Elektrolyt weist eine Flußsäurekonzentration von 2 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise 5 Gewichtsprozent auf. Dem Elektrolyten kann ein Oxidationsmittel, zum Beispiel Wasserstoffsuperoxid, zugesetzt werden, um die Entwicklung von Wasserstoffbläschen auf der ersten Hauptfläche 2 des Substrats 1 zu unterdrücken.

[0019] Das Substrat 1 wird als Anode verschaltet. Zwischen das Substrat 1 und den Elektrolyten wird eine Spannung von 1,5 bis 5 Volt, vorzugsweise 3 Volt, angelegt. Das Substrat 1 wird von einer zweiten Hauptfläche 3, die der ersten Hauptfläche 2 gegenüberliegt, her mit Licht beleuchtet, so daß eine Stromdichte von 10

mA pro cm^2 eingestellt wird. Ausgehend von den Vertiefungen werden bei der elektrochemischen Ätzung Poren 4 erzeugt, die senkrecht zur ersten Hauptfläche 2 verlaufen (siehe Figur 1). Nach einer Ätzzeit von 4,5 Stunden erreichen die Poren 4 eine Tiefe von 300 μm gemessen von der ersten Hauptfläche 2 in Richtung der Porentiefe und einen Durchmesser von 2 μm . Der Abstand benachbarter Poren 4 beträgt 4 μm .

[0020] Durch CVD-Abscheidung wird eine Maskenschicht 5 aus Siliziumnitrid in einer Dicke von 100 nm gebildet. Die Maskenschicht 5 bedeckt sowohl die erste Hauptfläche 2 als auch die zweite Hauptfläche 3 als auch die Oberfläche der Poren 4.

[0021] Mit Hilfe einer photolithographisch erzeugten Maske (nicht dargestellt) und einer Plasmaätzung mit CF_4 , O_2 wird die Maskenschicht 5 im Bereich der zweiten Hauptfläche 3 strukturiert (siehe Figur 2). Dadurch werden erste Bereiche 6 und zweite Bereiche 7 definiert. In den ersten Bereichen 6 wird die zweite Hauptfläche 3 freigelegt. In den zweiten Bereichen 7 ist die zweite Hauptfläche 3 von der Maskenschicht 5 weiterhin bedeckt. Die erste Hauptfläche 2 und die Oberfläche der Poren 4 ist ebenfalls von der Maskenschicht 5 vollständig bedeckt.

[0022] Durch eine Ätzung mit KOH mit einer Konzentration von 50 Gewichtsprozent wird anschließend das Substrat 1 mindestens bis zum Boden der Poren 4 geätzt. Die Ätzung des Substrats 1 erfolgt bis in eine Tiefe gemessen von der zweiten Hauptfläche 3 von 350 μm bei einer Substratdicke von 625 μm . Dadurch wird in den ersten Bereichen 6 im Bereich des Bodens der Poren 4 die Oberfläche der Maskenschicht 5 freigelegt (siehe Figur 3). Bei der Ätzung mit KOH erfolgt der Ätzangriff entlang kristallographischen Vorzugsrichtungen, so daß sich am Rand der zweiten Bereiche 7 Randbereiche 71 bilden, die eine Oberfläche mit $\langle 111 \rangle$ -Orientierung aufweisen.

[0023] Durch Entfernen der Maskenschicht 5 mit 50 Gewichtsprozent HF entsteht ein perforiertes Werkstück, das in den ersten Bereichen 6 durchgehende Poren 4 aufweist (siehe Figur 4). Dem ersten Bereich 6 benachbart sind die zweiten Bereiche 7, in denen die Poren das Substrat 1 nicht durchqueren. Die zweiten Bereiche 7 geben dem perforierten Werkstück Stabilität.

[0024] In unterschiedlichen Bereichen des perforierten Werkstücks weisen die ersten Bereiche 6 unterschiedliche Formen auf (siehe Aufsicht in Figur 5). Die ersten Bereiche 6 können großflächig, zum Beispiel rechteckig oder quadratisch, mit einer Vielzahl von Poren, länglich mit einer Reihe Poren oder quadratisch mit nur einer Pore gestaltet sein. Der erste Bereich 6 ist dabei bedingt durch die Ätzung mit KOH zur Freilegung der Böden der Poren 4 im ersten Bereich 6 von dem Randbereich 71 eines der zweiten Bereiche 7 umgeben. Die geometrische Form der zweiten Bereiche 7 wird entsprechend den Anforderungen an die Stabilität gewählt. Sie entspricht insbesondere Stegen, einem Gitter, einzelnen Fenstern, einem Ritzrahmen oder Identifizie-

rungsmerkmalen.

[0025] Die Maskenschicht 5 kann alternativ durch thermische Oxidation aus SiO₂ gebildet werden.

Patentansprüche

1. Perforiertes Werkstück,

- bei dem ein Substrat (1) aus Silizium, das einen ersten Bereich (6) und einen zweiten Bereich (7) aufweist, vorgesehen ist, 10
- bei dem in dem ersten Bereich (6) Poren (4) vorgesehen sind, die das Substrat (1) von einer ersten Hauptfläche (2) zu einer zweiten Hauptfläche (3) durchqueren, 15
- bei dem in dem zweiten Bereich (7) Poren vorgesehen sind, die sich ausgehend von der ersten Hauptfläche (2) in das Substrat (1) hinein erstrecken, das Substrat (1) jedoch nicht durchqueren. 20

2. Werkstück nach Anspruch 1,

bei dem der zweite Bereich (7) im Bereich der zweiten Hauptfläche (3) einen Randbereich (71) mit einer Oberfläche mit <111>-Orientierung aufweist. 25

3. Werkstück nach Anspruch 1 oder 2,

- bei dem die Tiefe der Poren (4) im ersten Bereich (6) und im zweiten Bereich (7) im wesentlichen gleich ist, 30
- bei dem das Substrat (1) in dem zweiten Bereich (7) in Richtung der Porentiefe dicker ist als in dem ersten Bereich (6). 35

4. Verfahren zur Herstellung eines perforierten Werkstücks,

- bei dem in einer ersten Hauptfläche (2) eines Substrats (1) aus Silizium durch elektrochemisches Ätzen Poren (4) erzeugt werden, deren Tiefe geringer als die Dicke des Substrats (1) ist, 45
- bei dem die erste Hauptfläche (2), die Oberfläche der Poren (4) und eine der ersten Hauptfläche (2) gegenüberliegende zweite Hauptfläche (3) mit einer Maskenschicht (5) versehen wird, 50
- bei dem die Maskenschicht (5) im Bereich der zweiten Hauptfläche (3) so strukturiert wird, daß die zweite Hauptfläche (3) in einem ersten Bereich (6) freigelegt wird, 55

- bei dem unter Verwendung der strukturierten Maskenschicht als Ätzmaske das Substrat (1) mindestens bis zum Boden der Poren (4) geätzt wird,

- bei dem die Maskenschicht (5) entfernt wird, so daß die im ersten Bereich (6) angeordneten Poren (4) das Substrat (1) von der ersten Hauptfläche (2) zur zweiten Hauptfläche (3) durchqueren.

5. Verfahren nach Anspruch 4,

bei dem die Maskenschicht (5) aus Si₃N₄ gebildet wird.

6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5,

bei dem das Ätzen des Substrats (1) mit KOH erfolgt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6,

bei dem die elektrochemische Ätzung in einem flüoridhaltigen, sauren Elektrolyten erfolgt, wobei das Substrat als Anode einer Elektrolysezelle verschaltet ist.

8. Verfahren nach Anspruch 7,

- bei dem ein flüoridhaltiger, saurer Elektrolyt verwendet wird mit einer Konzentration zwischen 2 Gewichtsprozent Flußsäure und 10 Gewichtsprozent Flußsäure,
- bei dem beim elektrochemischen Ätzen eine Spannung zwischen 1,5 Volt und 3 Volt angelegt wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 8,

bei dem die zweite Hauptfläche (3) des Substrats (1) beim elektrochemischen Ätzen zur Einstellung der Stromdichte im Substrat (1) beleuchtet wird.

Claims

1. Perforated workpiece,

- in which a substrate (1) composed of silicon is provided, and has a first area (6) and a second area (7),
- in which pores (4) are provided in the first area (6) and pass through the substrate (1) from a first main surface (2) to a second main surface (3),
- in which pores are provided in the second area (7) and, starting from the first main surface (2), extend into the substrate (1) but do not pass through the substrate (1).

2. Workpiece according to Claim 1, in which the second area (7) has an edge area (71) with a surface with <111> orientation in the area of the second main surface (3). 5
3. Workpiece according to Claim 1 or 2, 5
- in which the depth of the pores (4) is essentially the same in the first area (6) and in the second area (7), 10
 - in which the substrate (1) is thicker in the direction of the pore depth in the second area (7) than in the first area (6).
4. Method for producing a perforated workpiece, 15
- in which pores (4) whose depth is less than the thickness of the substrate (1) are produced by electrochemical etching in a first main surface (2) of a substrate (1) composed of silicon, 20
 - in which the first main surface (2), the surface of the pores (4) and a second main surface (3) which is opposite the first main surface (2) are provided with a mask layer (5), 25
 - in which the mask layer (5) is structured in the area of the second main surface (3) such that the second main surface (3) is exposed in a first area (6), 30
 - in which the substrate (1) is etched at least as far as the base of the pores (4), using the structured mask layer as etching mask, and 35
 - in which the mask layer (5) is removed, so that the pores (4) which are arranged in the first area (6) pass through the substrate (1) from the first main surface (2) to the second main surface (3). 40
5. Method according to Claim 4, in which the mask layer (5) is formed from Si_3N_4 . 45
6. Method according to Claim 4 or 5, in which the etching of the substrate (1) is carried out using KOH. 45
7. Method according to one of Claims 4 to 6, in which the electrochemical etching is carried out in an acidic electrolyte containing fluoride, with the substrate being connected as an anode of an electrolysis cell. 50
8. Method according to Claim 7, 55
- in which an acidic electrolyte containing fluoride is used, with a concentration of between 2% by weight of hydrofluoric acid and 10% by

weight of hydrofluoric acid, and

- in which a voltage of between 1.5 volts and 3 volts is applied during electrochemical etching.

9. Method according to one of Claims 4 to 8, in which the second main surface (3) of the substrate (1) is illuminated during the electrochemical etching in order to adjust the current density in the substrate (1).

Revendications

1. Pièce perforée

- dans laquelle il est prévu un substrat (1) en silicium qui a une première partie (6) et une deuxième partie (7),
- dans laquelle il est prévu dans la première partie (6) des pores (4) qui traversent le substrat (1) d'une première surface (2) principale à une deuxième surface (3) principale,
- dans laquelle il est prévu dans la deuxième partie (7) des pores qui s'étendent à partir de la première surface (3) principale dans le substrat (1), mais qui ne traversent pas le substrat (1) de part en part.

2. Pièce suivant la revendication 1, dans laquelle la deuxième partie (7) a, dans la zone de la deuxième surface (3) principale, une zone (71) marginale ayant une surface à orientation <111>.

3. Pièce perforée suivant la revendication 1 ou 2,

- dans laquelle la profondeur des pores (4) dans la première partie (6) et dans la deuxième partie (7) est sensiblement la même,
- dans laquelle le substrat (1) est plus épais suivant la direction de la profondeur des pores dans la deuxième partie (7) que dans la première partie (6).

4. Procédé de production d'une pièce perforée,

- dans lequel on produit, dans une première surface (2) principale de substrat (1) en silicium, par attaque électrochimique, des pores (4) dont la profondeur est plus petite que l'épaisseur du substrat (1),
- dans lequel on munit la première surface (2) principale, la surface des pores (4) et une deuxième surface (3) principale opposée à la première surface (2) principale d'une couche (5) de masquage,
- dans lequel on structure la couche (5) de masquage dans la zone de la deuxième surface (3) principale, de façon à dénuder la deuxième sur-

- face (3) dans une première partie (6),
- dans lequel, en utilisant la couche structurée de masquage comme masque d'attaque, on attaque le substrat (1) au moins jusqu'au fond des pores (2), 5
 - dans lequel on élimine la couche (5) de masquage de sorte que les pores (4) disposés dans la première partie (6) traversent le substrat (1) de la première surface (2) principale à la deuxième surface (3) principale. 10
5. Procédé suivant la revendication 4, dans lequel la couche (5) de masquage est en Si_3N_4 .
6. Procédé suivant la revendication 4 ou 5, dans lequel on effectue l'attaque de substrat (1) par de la KOH. 15
7. Procédé suivant l'une des revendications 4 à 6, dans lequel on effectue l'attaque électrochimique dans un électrolyte actif contenant du fluorure, le substrat étant monté en anode d'une cellule d'électrolyse. 20
8. Procédé suivant la revendication 7, 25
- dans lequel on utilise un électrolyte acide contenant du fluorure en une concentration comprise entre 2 % en poids d'acide fluorhydrique et 10 % en poids d'acide fluorhydrique, 30
 - dans lequel on applique, lors de l'attaque électrochimique, une tension comprise entre 1,5 V et 3 V.
9. Procédé suivant l'une des revendications 4 à 8, 35
- dans lequel on éclaire la deuxième surface (3) principale du substrat (1) lors de l'attaque électrochimique pour régler la densité de courant dans le substrat (1).

40

45

50

55

FIG 1

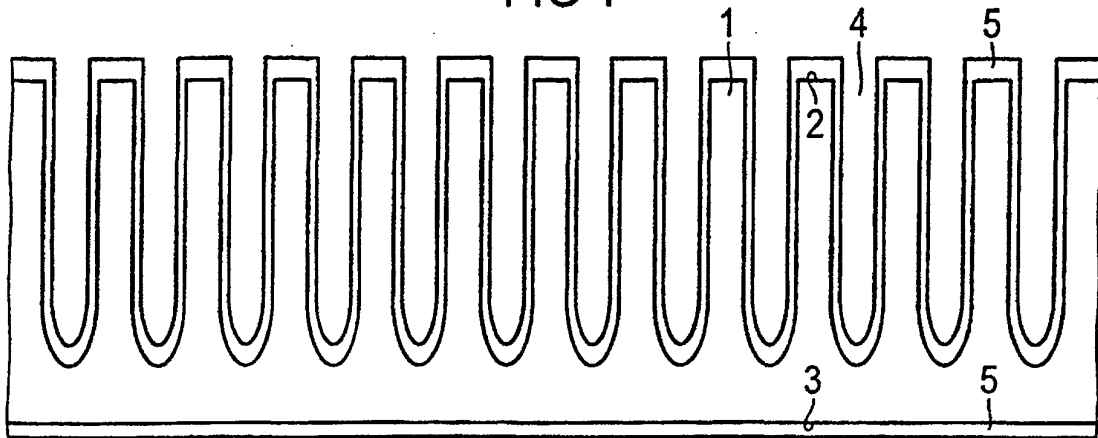


FIG 2

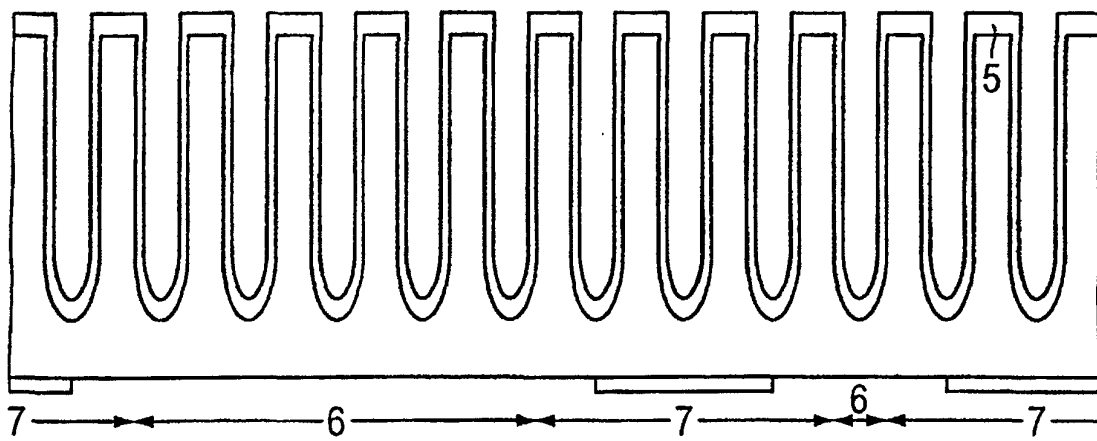


FIG 3

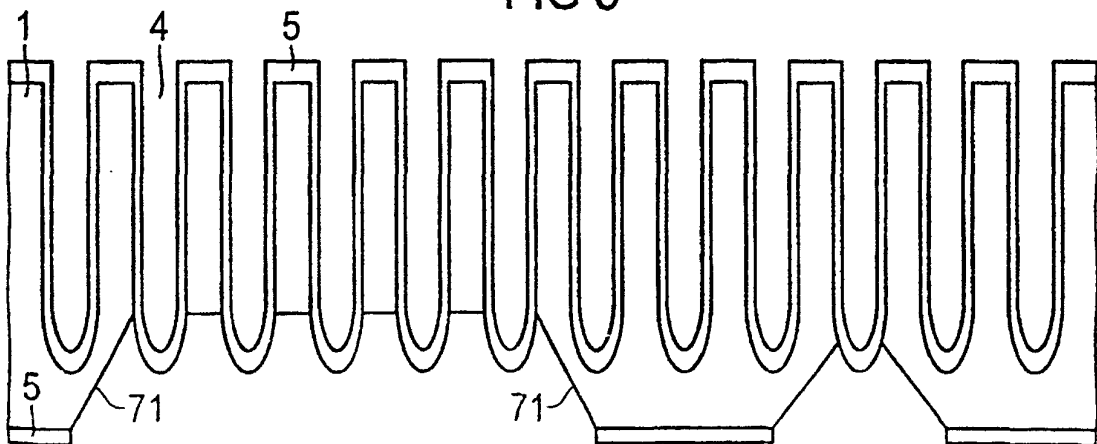


FIG 4

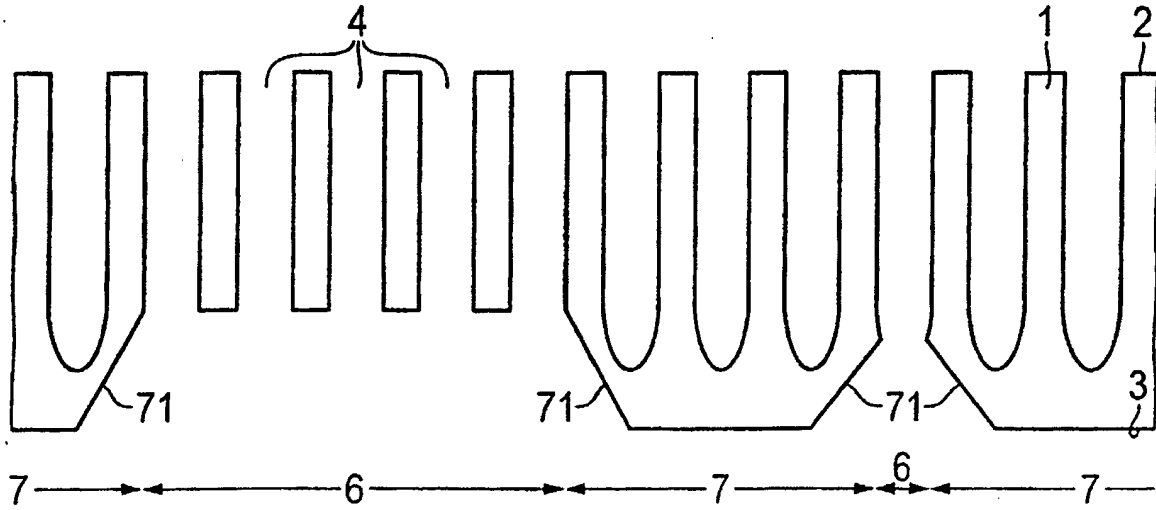


FIG 5

