

УДК 621.315.5

PACS: 42.79.Pw, 85.60.Gz,
07.57.Kp, 85.60.Dw

Микроструктурирование поверхности высокоомного монокристаллического кремния химическим травлением

А. С. Кашуба, Е. В. Пермикина, С. В. Головин, М. Р. Лакманова, А. В. Погожева

В работе приведены результаты исследований воздействия различных способов травления на поверхность монокристаллического кремния ориентации (100) для получения фигур травления заданной конфигурации. Установлено что микроструктурирование поверхности высокоомного монокристаллического кремния в щелочных растворах целесообразно проводить электролитическими методами при температуре не менее 80 °С. Фигуры травления с более четкими боковыми гранями получаются в результате анизотропного травления при добавлении перекиси водорода.

Ключевые слова: микроструктурирование поверхности, анизотропное травление, монокристаллический кремний.

Введение

Монокристаллический кремний продолжает оставаться высоконадежным и наиболее дешевым материалом для микроэлектронной техники. Он применяется для изготовления как прецизионных микромеханических датчиков ускорения и давления, так и для больших интегральных схем считывания и фоточувствительных элементов [1–4].

В настоящее время широко применяется химическое микроструктурирование поверхности фоточувствительных элементов с целью увеличения оптического сигнала. Оптическое излучение, принимаемое фоточувствительным элементом, многократно отражается от поверхности с заданной конфигурацией, и, таким образом, поступающий сигнал возрастает. Задачи микроструктурирования поверхности монокристаллического кремния решаются путем сочетания различных способов и типов анизотропного травления. Получение профиля поверхности заданной конфигурации определяется рядом факторов, а именно: кристалло-

графической ориентацией пластины, формой и ориентацией маски, типом анизотропного травителя, концентрацией компонентов травителя, температурой и временем травления. В результате локального анизотропного травления образуются фигуры определенной конфигурации.

Огранка фигуры травления зависит от соотношения скоростей травления в разных кристаллографических направлениях. Скорость травления плоскостей с малыми индексами Миллера в монокристаллическом кремнии определяется числом свободных связей. Так как для плоскости (100) характерно большее число свободных связей, чем для плоскостей (110) и (111), то и скорость травления в данной плоскости будет наибольшей [5]. Плоскость (100) пересекается с четырьмя плоскостями (111), поэтому в результате анизотропного травления получают фигуры пирамидальной формы с боковыми стенками, ограниченными плоскостями (111), и дном, ограниченным плоскостью (100).

В данной работе представлены результаты исследования воздействия на поверхность монокристаллического высокоомного кремния ориентации (100) растворов различных составов, причем с применением электролитического способа анизотропного травления.

Методика исследования

Исследовались пластины высокоомного монокристаллического кремния (далее, пластины) кристаллографической ориентации (100) в процессе анизотропного травления. Для формирования

Кашуба Алексей Сергеевич, ведущий инженер-технолог.
Пермикина Елена Вячеславовна, ведущий инженер.
Головин Сергей Вадимович, старший научный сотрудник, к.ф.-м.н.
Лакманова Медина Рефатовна, ведущий инженер-технолог.
Погожева Анна Владимировна, инженер 1 кат.
АО «НПО «Орион».
Россия, 111538, Москва, ул. Косинская, 9.
E-mail: ORION_KASHUBA@mail.ru

Статья поступила в редакцию 29 сентября 2017 г.

© Кашуба А. С., Пермикина Е. В., Головин С. В., Лакманова М. Р., Погожева А. В., 2017

рисунка поверхность каждой пластины защищалась маской из диоксида кремния или маской из нитрида кремния.

Процесс формирования маски состоял из следующих операций: нанесение на поверхность пластины слоя диоксида или нитрида кремния, фотолитография, травление «окон» в маскирующем слое, удаление фоторезиста N,N-диметилформамидом с последующей отмывкой в деионизованной воде и сушкой на центрифуге. Формирование «окон» в слое диоксида кремния проводилось путем обработки пластин в буферном травителе (фториде аммония, подкисленного плавиковой кислотой). В слое нитрида кремния «окна» формировались при помощи плазмохимического травления.

Исследования проводились на семи пластинах (образцах). Все пластины во время анизотропного травления располагались вертикально для того, чтобы легче проходило отведение от поверхности пузырьков водорода, образующихся в процессе химических реакций. Травление каждого образца осуществлялось при температуре раствора 80 ± 2 °С, при этом емкость с раствором для травления помещалась в «водяную баню». После травления образцы промывались деионизованной водой. Перед процессом анизотропного травления на поверхности образцов 1–6 формировалась маска из диоксида кремния, а на поверхности образца 7 – маска из нитрида кремния.

Образец 1 обрабатывался в 45 % растворе гидроксида калия в течение двадцати минут.

Образцы 2–4 протравливались электролитическим способом в 45%-растворе гидроксида калия. Время травления образцов 2, 3 составляло пять

минут, а продолжительность травления образца 4 было увеличено до 20 минут. Напряжение задавалось с помощью блока питания АКПП-1117, ограничение по току составляло 40 мА. Перед проведением процесса травления образцы 2–4 обрабатывались в буферном травителе, затем к каждому образцу припаивался электрод индием, и образцы погружались в горячий электролит. На образцы 2 и 4 подавался положительный потенциал равный «+1 В», а на образец 3 – отрицательный потенциал – «–1 В».

Анизотропное травление образцов 5–7 осуществлялось в растворе гидроксида калия и перекиси водорода в различных массовых соотношениях [6]. Образцы 5 и 7 обрабатывались в течение 30 минут раствором для травления, который содержал 15 масс. % КОН и 4 масс. % перекиси водорода. Образец 6 протравливался 30 минут в растворе, содержащем 2,5 масс. % КОН и 0,4 масс. % перекиси водорода.

Поверхность всех образцов контролировалась оптическими методами при помощи дифференциально-интерференционно контрастного микроскопа с призмой Номарского и профилометра.

Результаты и обсуждение

Исследования показали, что на всех образцах (за исключением образца 1, обработанного неэлектролитическим способом в 45%-растворе гидроксида калия при 80 °С) в результате травления образуются пирамидальные фигуры (см. рис. 1). Образование пирамидальных фигур подтверждает анизотропный характер травления образцов 2–7 теми способами, которые описаны в данной работе.

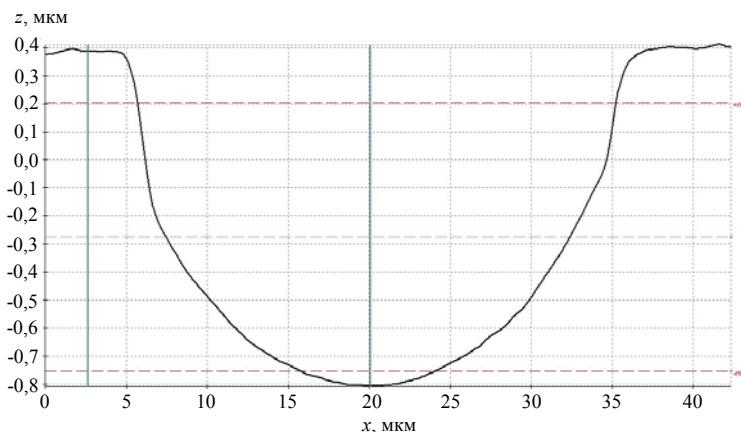
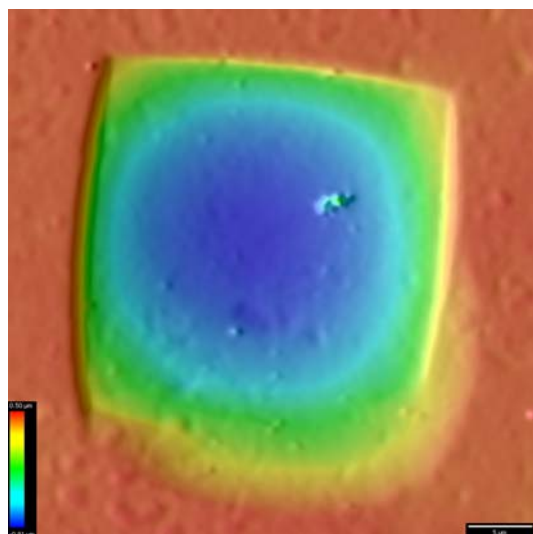
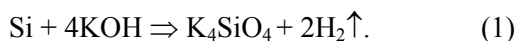


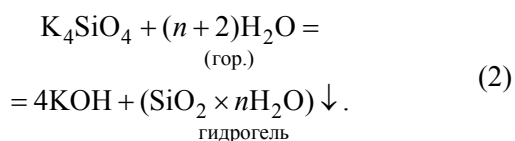
Рис. 1. Микроскопическое изображение и профиль фигуры травления на образце 4.

Фигуры с прямоугольной симметрией (пирамиды) образуются при пересечении плоскости (100) с плоскостями (110), (111), (100) и (211). Поэтому при изготовлении приборов с использованием методов анизотропного травления отдается предпочтение пластинам с кристаллографической ориентацией плоскости (100). Плоскость (100) пересекается четырьмя плоскостями (111) под углом $54^{\circ}74'$. При ориентации сторон вдоль направления (110) или перпендикулярно ему (параллельно следу плоскости (111) получают фигуры травления пирамидальной формы с боковыми стенками, ограниченными плоскостями (111) и дном, ограниченным плоскостью (100)). Анизотропный травитель растворяет кремний в плоскости (100) до тех пор, пока травление не дойдет до плоскостей (111), начинающихся у края маски и ограничивающих травящуюся поверхность (100). При правильной ориентации маски в результате анизотропного травления получают геометрические фигуры, четко ограниченные кристаллографическими плоскостями. Достигнутые скорости травления различных образцов представлены далее на гистограмме 1.

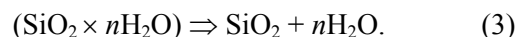
Образец 1 обрабатывался в 45%-растворе гидроксида калия в течение двадцати минут при 80°C . В процессе обработки образца 1 наблюдались маленькие пузырьки, так как проходила химическая реакция между кремнием и гидроксидом калия [8] с образованием соли ортосиликата калия и газообразного водорода по формуле:



Ортосиликат калия (K_4SiO_4) не устойчив и в горячей воде разлагается на гидроксид калия и гидрогель по формуле:



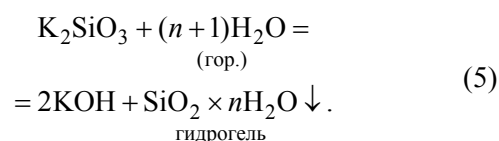
Гидрогель – это коллоидный раствор диоксида кремния, который разлагается на диоксид кремния и воду:



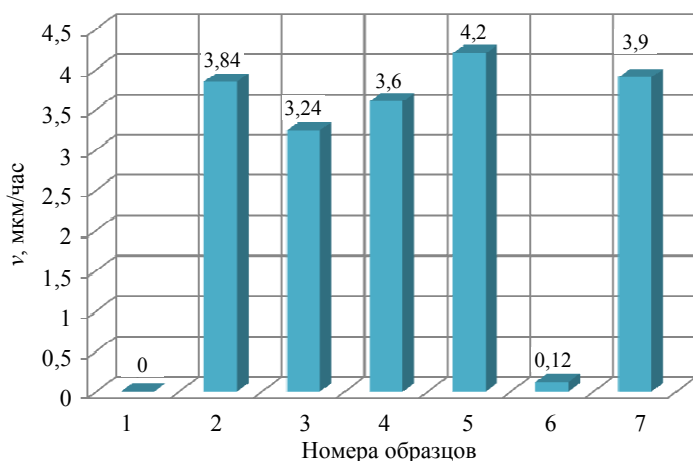
Затем диоксид кремния взаимодействует с гидроксидом калия с образованием метасиликата калия и воды:



Образовавшийся метасиликат калия при нагреве разлагается на гидрогель и гидроксид калия:



Уравнения реакций (1)–(5) показывают, что процесс растворения кремния в насыщенном растворе гидроксида калия протекает с образованием на поверхности образца конечных продуктов в виде гидрогеля и диоксида кремния. Диоксид кремния, участвуя в реакции с гидроксидом калия, покрывает поверхность кремния коллоидным раствором гидрогеля. Таким образом, химическая реакция кремния с гидроксидом калия замедляется и прекращается, на поверхности образуется коллоидный раствор гидрогеля и SiO_2 . При визуальном контроле поверхности образца 1 фигуры травления не наблюдались, и скорость травления поверхности была близка к «0» (гистограмма 1). Явления, происходящие на поверхности кристалла кремния, погруженного в раствор гидроксида калия, в разомкнутой цепи без приложения электрического смещения рассмотрены в работе Сейдела [7].

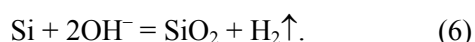


Гистограмма 1. Скорости v в анизотропного травления различных образцов.

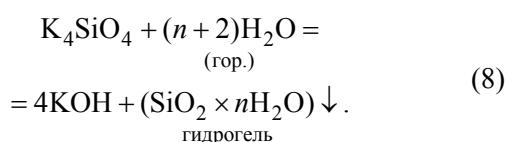
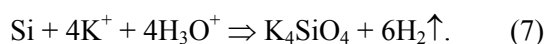
Выводы

Для того чтобы улучшить прохождение процесса анизотропного травления кремния в растворе гидроксида калия, близком к насыщению (45%-раствор КОН), обработка образцов 2–4 проводилась электролитическим способом. На образцы 2 и 4 подавался положительный потенциал, равный «+1 В», а на образец 3 подавался отрицательный потенциал, равный «–1 В».

Электролитический способ травления позволяет разделить ионы электролита на анионы и катионы. Таким образом, большее число анионов OH^- направляется к поверхности образцов, имеющих положительный потенциал, и вступает в реакцию с кремнием:



При увеличении времени окисления образца средняя скорость травления понижается вследствие накопления продуктов реакции в растворе и у поверхности пластины. Поэтому скорость травления, которая в среднем составляла 3,84 мкм/час (образец 2), при увеличении времени травления в среднем составила 3,6 мкм/час (образец 4), как показано на гистограмме 1. Скорость травления образца 3 уменьшилась до 3,24 мкм/час (гистограмма 1), так как на образец 3 подавался отрицательный потенциал, и проходили следующие реакции:



Процессы (уравнения реакций (7) и(8)) проходили с выделением большого количества водо-

рода и образованием диоксида кремния. Эти продукты реакций замедляют процесс окисления кремния, поэтому для прохождения реакций (7) и (8) потребуется больше времени, чем для реакции 6. Этим объясняется снижение скорости на образце 3.

Поверхность образцов кремния по окончании анизотропного травления в растворе щелочи становится шероховатой, так как реакции травления сопровождаются образованием на поверхности множества пузырьков водорода. На рис. 2 для примера представлено микроскопическое изображение поверхности образца 4 после травления.

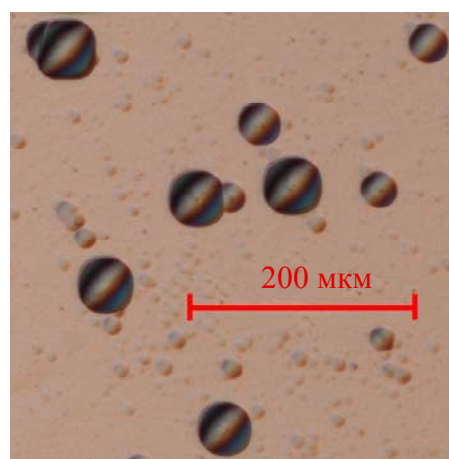


Рис. 2. Микроскопическое изображение поверхности образца 4 после обработки в 45%-растворе КОН при $T = 80^\circ\text{C}$.

Для получения фигур травления с более четкими боковыми гранями к раствору гидроксида калия добавляли перекись водорода в различных соотношениях. При обработке образца 5 в растворе, содержащем 15 масс. % КОН и 4 масс. % перекиси водорода, получили пирамидальные фигуры травления, с четко очерченными гранями (см рис. 3). Скорость травления данного образца составила 4,2 мкм/час (гистограмма 1).

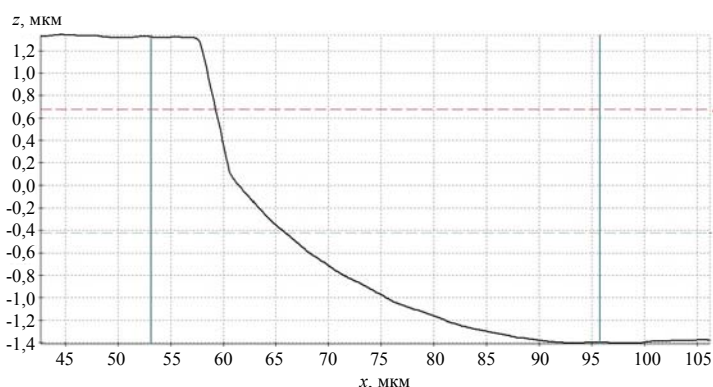
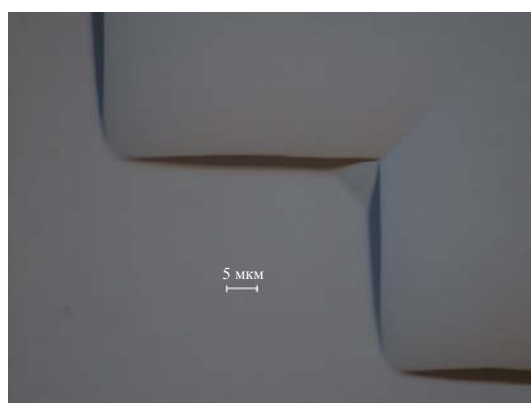


Рис. 3. Микроскопическое изображение и профиль фигуры травления образца 5 после обработки в растворе состава 15 % КОН и 4 % H_2O_2 при $T = 80^\circ\text{C}$.

Образец 6 обрабатывался в растворе с малой концентрацией компонентов (2,5 масс. % гидроксида калия и 0,4 масс. % перекиси водорода). Травление образца также сопровождалось выделением пузырьков водорода. Глубина фигуры травления образца 6 составила всего 60 нм при скорости травления 120 нм/час (рис. 4, гистограмма 1).

При травлении образцов с маской из диоксида кремния скорость травления маски соизмерима со

скоростью травления кремния, поэтому при продолжительном травлении такая маска не может защитить поверхность и сохранить рисунок. В связи с этим поверхность образца 7 была защищена маской из нитрида кремния. Состав раствора и режимы травления образцов 7 и 5 полностью совпадали. Скорость травления на образце 7 составила 3,9 мкм/час, что не противоречит данным для образца 5 (гистограмма 1).

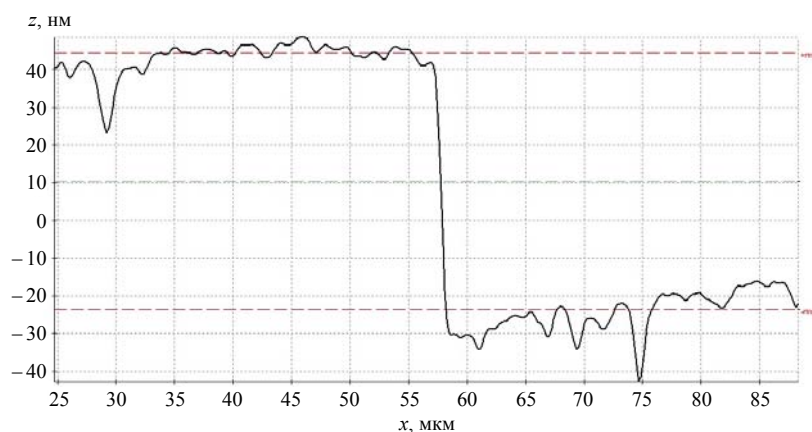


Рис. 4. Профиль фигуры травления образца 6 после обработки в растворе состава 2,5 % КОН и 0,4 % H_2O_2 при $T = 80^\circ C$.

Скорость травления кремния в большинстве анизотропных травителей невысокая, даже для быстро травящегося направления $\langle 100 \rangle$ она составляет не более 4 мкм/час. Замедление и даже прекращение процесса окисления кремния в растворах для травления связано с образованием коллоидного раствора гидрогеля и диоксида кремния. Электролитический способ ускоряет процесс травления кремния в растворе гидроксида калия.

Фигуры травления с более четкими боковыми гранями получаются при добавлении в раствор для анизотропного травления перекиси водорода. Применение маски из нитрида кремния позволяет увеличить время анизотропного травления и сохранить конфигурацию фигур травления.

Заключение

Проведенные исследования показали, что микроструктурирование поверхности высокоомного монокристаллического кремния в щелочных растворах целесообразно проводить электролити-

ческими методами при температуре не менее $80^\circ C$. Для получения фигур травления с четкой огранкой необходимо добавить в раствор для анизотропного травления перекись водорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Козин С. А., Федулов А. В., Пауткин В. Е., Баринов И. Н. // Компоненты и технологии. 2010. № 1. С. 24.
2. Папко А. А., Калинин М. А., Алексеева В. В. / Микро-технологии в космосе: тезисы докладов VIII науч.-техн. конф. (Москва, 6–7 октября 2010 г.). – М., 2010. С. 38–39.
3. Блинов А. В., Козин С. А., Федулов А. В., Акимов И. Г., Пауткин В. Е. // Мир измерений. 2008. № 1. С. 49.
4. Аверин И. А., Пауткин В. Е. // Технические науки. Электроника, измерительная и радиотехника. 2014. № 2 (30). С. 24. Vol. 6. No. 1. P. 47.
5. Kurt E. Petersen // Proceedings of THE IEEE. 1982. Vol. 70. No. 5. P. 420.
6. Карантиров Н. Ф., Клубина З. Д., Михайлов Ю. А. и др. Авторское свидетельство № 557434. 1977.
7. Seidel et al. // J. Electrochem. Soc. 1990. Vol. 137. P. 3612.
8. Лидин Р. А., Молочко В. А., Андреева Л. Л. Химические свойства неорганических веществ / Под ред. проф. Р. А. Лидина. – М.: Химия, 1996.

Investigation of single-crystalline etching for surface microstructurization

A. S. Kashuba, E. V. Permikina, S. V. Golovin, M. R. Lakmanova, and A. V. Pogozeva

Orion R&P Association
9 Kosinskaya str., Moscow, 111538, Russia
E-mail: ORION_KASHUBA@mail.ru

Received September 29, 2017

Results of investigation of single-crystalline etching for surface microstructurization are presented in this article. It has been found that the surface microstructurization of a high-resistance silicon must be done by electrochemical methods at the temperature no less than 80 °C. Given surface figures are received in these processes.

Keywords: microstructurization, surface, anisotropic etching, single-crystalline silicon.

REFERENCES

1. S. A. Kozin, A. V. Fedulov, V. E. Pautkin, and I. N. Barinov, *Komponenty Tekhnologii*, No. 1, 24 (2010).
2. A. A. Papko, M. A. Kalinin, and V. V. Alekseeva, in *Proc. VIII Conf. "Microtechnologies in Space" (Moscow, October 6–7, 2010)*. P. 38–39.
3. A. V. Blinov, S. A. Kozin, A. V. Fedulov, et al., *Mir Izmerenii*, No. 1, 49 (2008).
4. I. A. Averin and V. E. Pautkin, *Tekhnich. Nauki*, No. 2 (30), 24 (2014).
5. Petersen E. Kurt, *Proceedings of IEEE* **70** (5), 420 (1982).
6. N. F. Karantirov et al., *USSR Patent No. 557434* (1977).
7. Seidel et al., *J. Electrochem. Soc.* **137**, 3612 (1990).
8. R. A. Lidin, V. A. Molochko, and L. L. Andreeva, *Chemical Properties of Inorganic Matters* (Khimiya, Moscow, 1996) [in Russian].