ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

(54)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

- (19) **BY** (11) **13528**
- (13) **C1**
- (46) **2010.08.30**
- (51) MПК (2009) C 25F 3/00 H 01L 21/02

СПОСОБ ТРАВЛЕНИЯ КРЕМНИЕВОЙ ПОДЛОЖКИ

- (21) Номер заявки: а 20060701
- (22) 2006.07.10
- (43) 2008.02.28
- (71) Заявитель: Учреждение образования "Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники" (ВҮ)
- (72) Авторы: Баранов Игорь Ливерьевич; Табулина Людмила Васильевна; Русальская Тамара Георгиевна; Звонова Ольга Сергеевна (ВҮ)
- (73) Патентообладатель: Учреждение образования "Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники" (ВУ)
- (56) US 5650043 A, 1997. RU 2018818 C1, 1994. RU 2098887 C1, 1997. RU 2217840 C1, 2003. SU 1756827 A1, 1992. JP 2004134428 A, 2004. JP 61127132 A, 1986. JP 6333912 A, 1994.

(57)

Способ травления кремниевой подложки, при котором погружают кремниевую подложку в разбавленный водный раствор, содержащий 0,5-1,1~% NH₄F, 1,0-1,75~% HF и 0,07-0,14~% смачивающей добавки CB-1017, и пропускают через кремниевую подложку анодный ток плотностью $50-75~\text{MA/cm}^2$.

Изобретение относится к технологии травления кремния и может быть использовано при создании миниатюрных чувствительных, исполнительных и энергообеспечивающих устройств в микроэлектромеханических системах (МЭМС).

Известен способ травления кремниевой подложки в травителе EDP [1]. К недостаткам способа относится высокая температура травления, которая не позволяет поддерживать постоянным кипящий состав травителя и приводит к изменению условий травления и нестабильности результатов. Кипение травителя приводит также к появлению в воздухе производственного помещения веществ, высокотоксичных и опасных для здоровья человека, что вызывает необходимость в создании дорогостоящего оборудования для его защиты. Создание р⁺-слоя, как средства остановки травления, требует проведения дополнительной дорогостоящей операции ионной имплантации и многочасовых отжигов, приводящих к повышению стоимости получаемых микромеханических структур и уменьшению процента выхода годных образцов из-за размывания параметров электронных составляющих микромеханических устройств.

Известен также способ травления кремниевой подложки в растворе КОН [2]. К недостаткам способа относится критичность к толщине (больше 3 мкм) и плотности слоя двуокиси кремния SiO_2 , используемой для маскирования подложки (скорость травления двуокиси кремния в используемом травителе составляет 30-60 А/мин), что вызывает усложнение и удорожание процесса подготовки структур, а также создает сильные механические напряжения, способные разрушить структуру после травления. К недостаткам

способа также относится высокая температура травления, которая не позволяет поддерживать постоянным состав травителя, что приводит к невоспроизводимости длительности процесса травления и в связи с этим усложняет контроль его завершения. Испарение травителя приводит также к изменению состояния воздушной атмосферы в производственном помещении, что отрицательно влияет на здоровье человека и вызывает необходимость создания оборудования для его защиты. Термостатирование процесса травления и изготовление системы защиты кремниевой подложки и электрических контактов от воздействия щелочи при долговременном (4-6 ч) пребывании в реакторе с горячей концентрированной щелочью также вызывают необходимость в использовании сложного технологического оборудования для осуществления данного процесса.

Ближайшим аналогом заявляемого технического решения является способ [3], включающий погружение кремниевой подложки в водный раствор, содержащий NH₄F, и приложение в темноте к указанной подложке потенциала более отрицательного, чем потенциал открытой цепи (ПОЦ). ПОЦ измеряется на кремниевой подложке, погруженной в предлагаемый раствор, при этом она не соединена с цепью, задающей потенциал. В представленном способе травления концентрация NH₄F в растворе не превышает 10 М и приложенный к кремниевой подложке потенциал находится в диапазоне от ПОЦ до отрицательного потенциала 1,5 В по отношению к потенциалу насыщенного каломельного электрода.

Когда потенциал на кремниевой подложке больше ПОЦ, в цепи течет анодный ток и на всей поверхности идет как окисление, так и растворение. Как результат, на всей поверхности кремниевой пластины появляются углубления и она становится сильно шероховатой. Когда же на кремниевой подложке устанавливается потенциал более отрицательный, чем ПОЦ, окислительная реакция кремния подавляется, а ионы F, H, OH подходят к кремниевой поверхности и адсорбируются на атомах поверхностного крайнего слоя, отрывая их от ближайших к ним соседей. Так как количество связей между атомами кремния определяется кристаллографической ориентацией кремния, то и степень адсорбированных на поверхности ионов будет также зависеть от нее. Предполагается, что кремниевые подложки при этом будут травиться послойно на величину атомного порядка. Величина ПОЦ определяется концентрацией NH_4F травящего раствора, а также типом кремниевой подложки, участвующей в травлении.

Когда концентрация NH_4F превышает 11~M, процесс травления активизируется, и такие продукты травления, как $(NH_4F)_2SiF_6$, быстро накопившись в растворе в чрезмерном количестве, останавливают процесс травления. С другой стороны, при чрезмерно отрицательных потенциалах кремниевой подложки ее поверхность покрывается восстанавливающимся на ней водородом, который, в свою очередь, препятствует взаимодействию между кремнием и травящим раствором. Из-за неравномерности выделения водорода на поверхности кремния травление идет неравномерно и формируется деформированная поверхность травления. Вредное влияние образующегося водорода ослабляется приложением к кремниевой подложке потенциала в пределах от ПОЦ до (ПОЦ-1,5 В).

К недостаткам описанного способа стоит отнести необходимость строгого контроля потенциала кремниевой подложки в пределах от ПОЦ до (ПОЦ-1,5 В). Для травления кремния в указанном узком интервале потенциалов проводят предварительные точные замеры ПОЦ в каждом новом травящем растворе, отличающемся концентрацией NH₄F. Каждая кремниевая подложка также требует индивидуального подхода в определении ПОЦ, что осуществляется точными замерами потенциала двойного электрического слоя при помощи электрода сравнения и вносит дополнительные сложности в процесс подготовки подложек кремния к травлению. Изменение состава травителя в процессе длительного травления может привести к выходу связанных с ним потенциалов травления из строго определенных пределов и, в результате этого, к нежелательным реакциям на поверхности кремниевой подложки и ухудшению ее качества. Из-за существующей вероят-

ности спонтанного восстановления водорода на кремниевой подложке, а также образования на ней неравномерной окисной пленки ухудшается воспроизводимость равномерного травления поверхности кремния, поэтому возникает необходимость введения дополнительных, усложняющих технологический процесс операций. Для поддержания потенциала травления подложки в строго определенных пределах используются прецизионные источники питания, что трудноосуществимо в массовом промышленном производстве микромеханических структур.

В описанном способе [3] стравливаются кремниевые слои толщиной порядка атомного размера кремния, и их скорость травления составляет 1-100 А/мин, что значительно удлиняет во времени процесс изготовления прецизионных микромеханических устройств и делает невозможным, из-за чрезмерной длительности процесса, стравливание кремниевых слоев порядка 30-50 мкм. Кроме того, из-за бокового потрава маскирующих слоев в результате длительного контакта кремниевой пластины (с элементной электронной базой) с травящим раствором трудно сохранять ранее сформированный микрорельеф электронного устройства.

Поставлена техническая задача быстрого воспроизведения полированной поверхности кремния на кремниевой подложке в легко осуществимом, малотоксичном процессе травления с высокой избирательностью воздействия на кремний.

Эта задача достигается тем, что в способе травления кремниевой подложки, включающем погружение кремниевой подложки в водный раствор NH₄F с величиной концентрации меньше 41 % и пропускание через кремниевую подложку катодного тока при потенциале на ней более отрицательном на 1,5 B, чем предварительно измеренный в темноте потенциал открытой цепи, погружение кремниевой подложки осуществляют в низко-концентрированный раствор NH₄F, HF и смачивающей добавки CB-1017 и через кремниевую подложку пропускают анодный ток. Способ травления отличается тем, что содержание в низкоконцентрированном водном растворе NH₄F, HF и смачивающей добавки CB-1017 находится соответственно в интервалах концентраций 0,5-1,1, 1,0-1,75 и 0,07-0,14 % и значение плотности анодного тока находится в интервале 50-75 мА/см².

Существенными признаками заявляемого технического решения являются: использование при высокоскоростном избирательном воспроизведении в процессе травления полированной поверхности кремниевой подложки анодного электорохимического процесса в низкоконцентрированном электролитическом растворе NH₄F, HF и смачивающей добавки, обеспечивающем высокую избирательность взаимодействия с поверхностью кремния; электролитический раствор готовится в виде водного раствора с определенным сочетанием концентрации фторида аммония, плавиковой кислоты и смачивающей поверхность кремния добавки в интервалах концентрации 0,5-1,1, 1,0-1,75 и 0,07-0,14 % соответственно; интервал величины плотности анодного тока выбирается также с учетом необходимости воспроизведения полированной поверхности кремниевой подложки, высокой скорости (1,1-1,3 мкм/мин) процесса травления и высокой избирательности взаимодействия с поверхностью кремния.

Сущность предлагаемого способа состоит в том, что травление кремниевой подложки осуществляют путем одновременного протекания на ней процессов плотного электрохимического окисления кремния и растворения образующегося окисла. Регулирование количественного и качественного состояния протекающих на ней процессов осуществляют величинами концентрации NH₄F, HF и смачивающей ее поверхность добавки CB-1017 в используемом для травления электролитическом растворе, а также плотностью протекающего через подложку анодного тока при погружении ее в этот раствор и подключении к электрической цепи. Известно, что в водных растворах с низкими концентрациями фторида аммония и плавиковой кислоты образовавшиеся в результате диссоциации воды гидроксильные группы ОН обеспечивают плотное анодное окисление поверхности кремниевой подложки. Кроме того, в низкоконцентрированных электролитических растворах,

используемых в способе, проходит избирательное травление поверхности кремния, так как эти растворы не являются агрессивными по отношению к ряду традиционных масок и слоев, нанесенных на кремний на предшествующих травлению операциях. Плавиковая кислота производит быстрое равномерное стравливание образовавшихся окисных слоев, освобождая поверхность кремниевой подложки для ее дальнейшего окисления. Фторид аммония способствует сохранению концентрации активных анионов F у поверхности кремниевой подложки и уменьшению образования на ней пузырьков водорода, препятствующих равномерному по поверхности воспроизведению механических свойств исходной полированной поверхности кремния. Смачивающая добавка выполняет роль анионогенного поверхностно-активного вещества, обеспечивающего равномерную доставку к гидрофобной поверхности кремниевой подложки окисляющих ее гидроксильных групп и, благодаря присутствию на поверхности своих крупных анионов, не допускающего образования на ней больших пузырьков водорода. Плотность анодного тока, обеспечивающего доставку к поверхности кремниевой подложки необходимых для травления дырок, гидроксильных групп и ионов фтора, определяет скорость и равномерность протекания процессов окисления и растворения на поверхности кремниевой подложки и, в результате, ее качество после травления.

Предлагаемый способ осуществляется следующим образом. Кремниевую подложку n- или p-типа погружают g электролитический раствор, содержащий g 0,5-1,1 % g NH₄F, 1,0-1,75 % HF и 0,07-0,14 % CB-1017, и подключают ее g электрической цепи g плотностью протекающего через подложку анодного тока g интервале 50-75 g MA/g g .

При анодной обработке в электролитических растворах, содержащих плавиковую кислоту, на поверхности кремниевой подложки протекают следующие реакции:

электрохимическая реакция образования бифторида кремния:

$$Si + 2HF + 2e^+ \rightarrow SiF_2 + H_2\uparrow; \tag{1}$$

химическое восстановление кремния из бифторида кремния:

$$2\operatorname{SiF}_2 \to \operatorname{Si} + \operatorname{SiF}_4 \uparrow;$$
 (2)

$$SiF_4 + 2HF \rightarrow H_2SiF_6;$$
 (3)

химическое окисление бифторида кремния до двуокиси кремния и ее растворение в плавиковой кислоте:

$$SiF_2 + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 2HF + H_2\uparrow; \tag{4}$$

$$SiO_2 + 4HF \rightarrow SiF_4 \uparrow + 2H_2O; \tag{5}$$

$$SiF_4 + 2HF \rightarrow H_2SiF_6; \tag{6}$$

$$SiF_4 + 3H_2O \rightarrow H_2SiO_3 + 4HF. \tag{7}$$

Анализ реакций на кремниевой подложке, подвергнутой анодной электрохимической обработке в водных растворах плавиковой кислоты, показывает, что на ней могут проходить процессы, приводящие к воспроизведению в процессе травления полированной поверхности кремниевой подложки: это процессы (1); (4); (5); (6), связанные с электрохимической реакцией образования бифторида кремния, его химического окисления водой до получения плотного анодного окисла кремния и удаления полученного окисла с поверхности кремниевой подложки плавиковой кислотой. Кроме того, на поверхности кремниевой подложки, подвергнутой анодной электрохимической обработке в водных растворах плавиковой кислоты, в определенных условиях проходят процессы (1); (2); (3) электрохимического образования бифторида кремния, химического восстановления из бифторида кремния рыхлого пористого кремния, в котором образуются поры в результате взаимодействия фторида кремния и плавиковой кислоты с последующим образованием хорошо растворимой в воде комплексной гексафторокремниевой (кремнефтороводородной) кислоты.

Чтобы успешно решалась поставленная нами задача, необходимо создать благоприятные условия для протекания процессов, приводящих к равномерному по поверхности, воспризводимому травлению кремниевой подложки. Для протекания процесса плотного

анодного окисления кремния (4) электролитические растворы должны, в первую очередь, иметь достаточное количество воды, поэтому используемые с этой целью водные растворы являются разбавленными. С другой стороны, используемая в представленном способе концентрация растворенных в воде веществ: 0,5-1,1 % NH₄F, 1,0-1,75 % HF и 0,07-0,14 % СВ-1017 - обеспечивает ионную проводимость электролитических растворов, достаточную для протекания быстрого травления. Кроме того, в низкоконцентрированных используемых в способе электролитических растворах проходит избирательное травление поверхности кремния, так как эти растворы не являются агрессивными по отношению к ряду традиционных масок и слоев, нанесенных на кремний на предшествующих травлению операциях.

Вместе с тем плавиковая кислота является слабой кислотой и в разбавленных растворах плавиковой кислоты происходит увеличение ее диссоциации:

$$HF \leftrightarrow H^+ + F^-.$$
 (8)

В то же время для снятия плотной окисной пленки необходимы молекулы плавиковой кислоты (5), поэтому для сдвига реакции диссоциации (7) в сторону образования молекул плавиковой кислоты в электролитический раствор вводится фторид аммония, обеспечивающий появление в растворе дополнительных анионов фтора и тем самым способствующий образованию молекул HF:

$$NH_4F \leftrightarrow NH_4^+ + F^-. \tag{9}$$

Таким образом, введение в раствор добавки NH₄F оказывает приблизительно такое же влияние на процесс электротравления как и HF, и ее воздействие на процесс электрохимического окисления и травления кремния сходен с HF.

При концентрации NH₄F и HF в растворе меньше оптимальных интервалов концентрации не хватает молекул плавиковой кислоты, участвующих в реакции химического стравливания (4) образующегося плотного окисла кремния. В этих условиях энергетически более выгодно прохождение процесса интенсивного газовыделения на электродах, которое создает дополнительное препятствие проведению на кремниевой пластине химических реакций плотного окисления и травления (4, 5). Недостаток молекул плавиковой кислоты, а также интенсивное газовыделение вызывает неравномерное по глубине травление на поверхности кремниевой подложки, увеличение ее шероховатости. На ней появляются многочисленные выступы и углубления, и поверхность приобретает молочный, матовый цвет. Класс точности полировки подложки кремния снижается по отношению к первоначальному.

При концентрациях NH_4F и HF в растворе выше оптимальных интервалов концентраций реакции на кремниевой подложке активизируются и быстро накапливающиеся продукты реакции, такие как $(NH_4F)_2SiF_6$ [3], H_2SiO_3 и др., мешают дальнейшему прохождению реакций, связанных с травлением кремния. Из-за затрудненности подхода к поверхности гидроксильных групп в местах образования критического избытка таких продуктов начинают проходить реакции образования неравномерного по плотности и толщине пористого кремния (2, 3), поэтому при таких условиях нельзя говорить о воспроизводимости начальной полированной поверхности кремниевой подложки. Кроме того, высокие величины концентрации NH_4F и HF в растворе не позволяют избирательно воздействовать на поверхность кремниевой подложки в процессе травления, а приводят к активному взаимодействию материалов масок, используемых для создания рисунка структур на поверхности подложки, с травящими растворами.

Роль смачивающей добавки СВ-1017, обеспечивающей равномерную доставку к гидрофобной поверхности кремниевой подложки окисляющих ее гидроксильных групп и не допускающей образование на ней больших пузырьков водорода, оптимально осуществляется в интервале концентраций 0,07-0,14 %.

При концентрации СВ-1017 в растворе ниже оптимального интервала на поверхности подложки присутствует недостаточное количество крупных анионов смачивающего анио-

ногенного вещества. Это количество анионов не позволяет предупредить на ней образование больших пузырьков выделяющегося водорода. При концентрации в растворе, превышающей оптимальный интервал, СВ-1017 вызывает затруднение прохождения реакции травления кремниевой поверхности из-за избыточного количества на ней крупных органических анионов, что снижает скорость травления кремния.

Анодный ток, обеспечивающий доставку к поверхности кремния необходимых для травления ионов и дырок (1), при значении плотности тока меньше оптимального интервала не подводит к ней достаточное количество гидроксильных групп и ионов фтора, а также дырок, что вызывает неравномерность протекания процессов травления на поверхности кремниевой подложки и увеличение ее шероховатости. При плотности тока, превышающей оптимальный интервал, как и в случае высокой концентрации NH_4F и HF, накапливаются излишки продуктов реакции: $(NH_4F)_2SiF_6$ [3], H_2SiO_3 , которые мешают дальнейшему прохождению травления кремния и способствуют образованию пористого кремния.

Пример 1.

Травление кремниевой подложки р-типа с удельным сопротивлением 12 Ом·см, ориентацией (100) осуществляют в электрохимической ячейке. Подложку погружают в электролитический раствор, содержащий 0,4 % NH₄F, 0,5 % HF, без CB-1017 и подключают в электрическую цепь с плотностью протекающего через подложку анодного тока 40 мА/см². Время анодной обработки 10 минут. Процесс электрохимического травления протекает при комнатной температуре. На поверхности кремниевой подложки протекает интенсивное газовыделение. Образующиеся пузырьки газа ограничивают доступ молекул воды к поверхности, что мешает в дальнейшем прохождению равномерного процесса анодного окисления кремния. В используемом сильно разбавленном электролитическом растворе также проявляется недостаток молекул плавиковой кислоты у анода при малой плотности анодного тока. Вышеуказанные процессы вызывают неравномерность травления поверхности кремния по глубине, тем самым увеличивая шероховатость дна канавок. Шероховатость травленной поверхности кремния R_а превышает 0,03, и она становится матовой. Скорость травления кремния в указанных условиях не превышает 0,8 мкм/мин.

Пример 2.

Кремниевую подложку р-типа с удельным сопротивлением 12 Ом-см, ориентацией (100), с рисунком на маскирующем покрытии из термического окисла (толщиной 0,13 мкм) погружают в электролитический раствор, содержащий 1,5 % NH₄F, 2,0 % HF, СВ-1017 с концентрацией, превышающей 0,2 %, и подключают ее к электрической цепи с плотностью протекающего через подложку анодного тока 85 мА/см². Процесс электрохимического травления протекает при комнатной температуре. Время анодной обработки 10-60 минут. Скорость травления - в среднем 1,5 мкм/мин. Поверхность кремниевой пластины приобретает золотисто-коричневый оттенок из-за образования на ней неравномерного по глубине пористого кремния (2, 3), не позволяющего получать стабильные параметры механических составляющих микромеханических структур и высокий процент выхода годных структур. Шероховатость поверхности кремниевой пластины R_a превышает 0,11. Кроме того, в примере 2 не решается поставленная задача достижения высокой избирательности воздействия на кремний, так как значительно увеличивается скорость химического травления маскирующего покрытия в приготовленном электролитическом растворе с увеличенным содержанием NH₄F, HF (утр. окисла = 120 А/мин) и происходит нарушение ранее сформированного микрорельефа на пластине из-за сильного бокового потрава термического окисла.

Пример 3.

Кремниевую подложку р-типа с удельным сопротивлением 12 Ом·см, ориентацией (100) и рисунком на маскирующем покрытии из термического окисла (толщиной 0,13 мкм) погружают в электролитический раствор, содержащий 0,8 % NH₄F, 1,25 % HF и

СВ-1017 - 0,14 %, и подключают в электрическую цепь с плотностью протекающего через подложку анодного тока 60 мА/см². Время анодной электрохимической обработки 10-60 мин. Процесс травления кремния протекает при комнатной температуре. Толщина стравленного кремния достигает 12-72 мкм, и поверхность кремния имеет полированный вид с шероховатостью поверхности R_a в среднем 0,02 (13-14 классы точности обработки поверхности). Кроме того, в данном примере 3 решена задача избирательности воздействия на кремний, так как в представленном электролитическом растворе скорость химического травления маскирующего покрытия из термического окисла $v_{\text{тр.окисла}} = 60$ А/мин. В данном случае традиционные маскирующие материалы, такие как Si_3N_4 и Nb_2O_5 , также пригодны для процессов травления даже с длительностью травления 10-60 мин и больше, так как скорости их травления в травящем электролитическом растворе $v_{\text{тр}} = 0,01$ А/мин.

Травление кремния в соответствии с представленным способом происходит в электролитическом растворе, содержащем NH₄F, HF и CB-1017, при протекании через кремниевую подложку анодного электрического тока. Анодный ток позволяет формировать на поверхности кремния плотный анодный окисел, который затем легко и равномерно стравливается плавиковой кислотой. Добавка в электролитический раствор фторида аммония обеспечивает постоянную концентрацию молекул плавиковой кислоты у поверхности кремниевой подложки, а также уменьшение образования на ней пузырьков водорода. Смачивающая добавка обеспечивает равномерную доставку к гидрофобной поверхности кремниевой подложки окисляющих ее гидроксильных групп и не позволяет образовываться на ней большим пузырькам водорода. Травление кремниевой подложки происходит в простой и малогабаритной установке для электротравления кремния с использованием стабилизирующего источника питания в легко воспроизводимом процессе с использованием низкоконцентрированных малотоксичных электролитических растворов при комнатной температуре. Процесс просто контролируется по времени и плотности протекающего анодного тока. Поверхность кремния, которая травится представленным способом, имеет воспроизводимый полированный вид с высоким классом точности (13-14 классы), на ней возможно получение глубины травления до 72 мкм с высокой скоростью травления, в среднем 1,2 мкм/мин, а также высокой избирательностью взаимодействия с поверхностью кремния при использовании традиционных маскирующих материалов, таких как термический окисел SiO₂, нитрид кремния Si₃N₄ и окись ниобия Nb_2O_5 .

Источники информации:

- 1. Richard D. Jolly, Richard S. Muller, Miniature Cantilever Beams Fabricated by Anisotropic Etching of Silicon // J. Electrochem. Soc: Solid-State Science and Technology. 1980. V. 127, No 12. P. 2750-2754.
- 2. Иващенко Е.И., Цветков Ю.Б. Исследование процесса электрохимического анизотропного травления кремния // Известия вузов. ЭЛЕКТРОНИКА. 2000. № 1. С. 59-64.
- 3. Kazutoshi Kaji, Shueh Lin Yau, Kingo Itaya, Toshihiko Sakuhara. Etching method using NH₄F solution to make surface of silicon smooth in atomic order, patent 5,650,043. Jul. 22, 1997.