

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **20182**

(13) **С1**

(46) **2016.06.30**

(51) МПК

C 25F 3/12 (2006.01)

H 01L 21/3063 (2006.01)

(54) **СПОСОБ ТРАВЛЕНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ КРЕМНИЕВОЙ ПОДЛОЖКИ**

(21) Номер заявки: а 20130017

(22) 2013.01.08

(43) 2014.08.30

(71) Заявитель: Учреждение образования "Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники" (ВУ)

(72) Авторы: Баранов Игорь Ливерьевич; Табулина Людмила Васильевна; Русальская Тамара Георгиевна (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение образования "Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники" (ВУ)

(56) ВУ 13528 С1, 2010.

Практикум по химии и технологии полупроводников. - М.: Высшая школа, 1978. - С. 105.

SU 1728900 А1, 1992.

JP 6-333912 А, 1994.

US 5518966 А, 1996.

ВУ 11821 С1, 2009.

(57)

Способ травления полупроводниковой кремниевой подложки, включающий погружение кремниевой подложки в водный раствор, содержащий 1,0-1,75 % HF, 0,5-1,1 % NH₄F и 0,07-0,14 % смачивающей добавки СВ-1017, и пропускание через нее анодного тока, отличающийся тем, что используют водный раствор, дополнительно содержащий 0,0025-0,01 % неионогенного гидрофильного высокомолекулярного поверхностно-активного вещества полиоксиэтилена, а через подложку пропускают анодный ток плотностью 100-120 мА/см².

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

Известен способ травления полупроводниковой кремниевой подложки в травителе Дэша [1], содержащем азотную, плавиковую и уксусную кислоты в соотношении 3:1:8-12. Этот травитель относится к травящим растворам типа (HNA). К достоинствам способа травления полупроводникового кремния в травящих растворах этого типа относится высокая скорость, которая не зависит от типа проводимости, степени легирования и кристаллографической ориентации кремниевых подложек [2].

К недостаткам этого способа относится высокая селективность растворов HNA по отношению к дефектам подложки кремния, в частности к дислокациям, что приводит к их выявлению на ее поверхности, т.е. непредсказуемому развитию шероховатости в процессе ее травления, особенно при длительном его проведении. К недостаткам этого способа относится и быстрое изменение состава травящего раствора из-за интенсивного протекания окислительно-восстановительных процессов между его компонентами с образованием та-

ких летучих продуктов, как NO₂, NO, CO₂, летучести HF, концентрация которой в нем высока, а также SiF₄ - основного продукта травления кремния в растворах HNA. Это приводит к непредсказуемому изменению условий травления и нестабильности результатов. Кроме того, интенсивное образование газообразных веществ, образующихся в растворе HNA, являющихся высокотоксичными и опасными для здоровья человека, вызывает необходимость использования дорогостоящих методов экологической защиты производственных помещений и оборудования с высокой коррозионной стойкостью.

Известен также способ травления кремниевой подложки в водном растворе, содержащем NH₄F, при приложении к указанной подложке потенциала отрицательнее, чем потенциал открытой цепи (ПОЦ) [3]. В представленном способе травления приложенный к кремниевой подложке потенциал находится в диапазоне от ПОЦ до отрицательного потенциала 1,5 В по отношению к потенциалу насыщенного каломельного электрода.

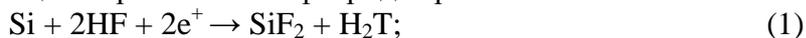
К недостаткам описанного способа следует отнести необходимость строгого контроля потенциала кремниевой подложки в пределах от ПОЦ до ПОЦ-1,5 В, так как в указанном диапазоне ослабляется вредное влияние образующегося на кремниевой подложке водорода. При этом каждая кремниевая подложка требует дополнительных измерений ПОЦ. Изменение состава электролитического раствора в процессе длительного травления может привести к выходу связанного с ним потенциала травления из строго определенного интервала и, в результате этого, к увеличению шероховатости на поверхности кремниевой подложки, то есть к ухудшению ее качества. Вследствие этого при использовании способа [3] возникает необходимость введения дополнительных, усложняющих технологический процесс операций, а также оборудования для поддержания потенциала травления подложки в строго определенных пределах. Для этого используются прецизионные источники питания, что трудноосуществимо в массовом промышленном производстве микромеханических структур. В описанном способе [3] скорость травления составляет 1-100 Å/мин. Из-за чрезмерной длительности процесса травления значительно удлиняется во времени изготовление прецизионных микромеханических устройств, для которых возникает необходимость вытравливания в кремнии канавок на глубину до 30-50 мкм. Кроме того, длительный контакт травящего раствора с элементной базой, предварительно сформированной на полупроводниковой кремниевой подложке, не позволяет сохранять ее микрорельеф. В этом случае из-за бокового подтравки возникают проблемы с адгезией используемых покрытий на кремниевой подложке.

Качество травления полупроводниковой кремниевой подложки при использовании способа [3] зависит и от типа проводимости полупроводникового кремния. В частности, травление кремния n-типа проводимости необходимо проводить при световой экспозиции.

Ближайшим аналогом заявляемого технического решения является способ [4], включающий погружение кремниевой подложки n- или p-типа в электролитический раствор, содержащий 1,0-1,75 % HF, 0,5-1,1 % NH₄F и 0,07-0,14 % СВ-1017, и подключение ее к электрической цепи с плотностью протекающего через подложку анодного тока в интервале 50-75 мА/см².

При анодной обработке в электролитических растворах, содержащих плавиковую кислоту, на поверхности кремниевой подложки протекают следующие реакции [5]:

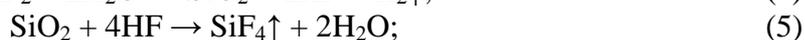
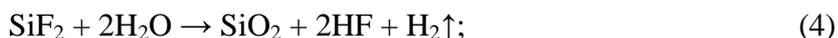
электрохимическая реакция образования бифторида кремния:



химическое восстановление кремния из бифторида кремния:



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





При концентрации HF и NH₄F в растворе меньше оптимального интервала концентрации в травящем растворе создается дефицит молекул плавиковой кислоты, участвующих в реакции химического травления образующегося по реакции (4) плотного окисла кремния. В этих условиях энергетически более выгодно прохождение процесса интенсивного газовыделения на электродах, которое создает дополнительное препятствие протеканию на полупроводниковой кремниевой пластине химических реакций плотного окисления и травления (реакции 4, 5). Недостаток молекул плавиковой кислоты, а также интенсивное газовыделение вызывает неравномерное по глубине травление на поверхности кремниевой подложки, что сопровождается возрастанием ее шероховатости. На ней появляются многочисленные выступы и углубления, и она приобретает молочно-матовый цвет. Класс полировки кремниевой подложки при этом по отношению к первоначальному значению существенно снижается.

При концентрациях HF и NH₄F в растворе выше оптимальных интервалов концентраций реакции на кремниевой подложке активизируются, быстро накапливающиеся такие продукты реакции, как (NH₄)₂SiF₆, H₂SiO₃, мешают дальнейшему прохождению реакций, связанных с травлением кремния. Трудности, обусловленные взаимодействием поверхностных атомов кремния с гидроксильными группами в местах образования критического избытка этих продуктов на поверхности кремниевой подложки, вызывают формирование на ней неравномерных по плотности и толщине слоев пористого кремния (реакции 2, 3). Вследствие этого воспроизведение начального качества полированной поверхности кремниевой подложки в процессе травления не наблюдается. Кроме того, высокие величины концентрации HF и NH₄F в растворе не позволяют избирательно осуществлять травление поверхности кремниевой подложки, так как оно воздействует на материалы масок, применяющиеся для создания рисунка структур на поверхности подложки.

Роль смачивающей добавки СВ-1017, обеспечивающей равномерную доставку к гидрофобной поверхности кремниевой подложки участвующих в ее окислении гидроксильных групп и не допускающей образования 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 анионогенного вещества. Это не предотвращает образования на ней больших пузырьков выделяющегося водорода. При концентрации в растворе, превышающей оптимальный интервал, СВ-1017, органическая составляющая которого имеет отрицательный заряд, адсорбируясь на поверхности полупроводниковых кремниевых пластин, тормозит протекание процессов массообмена с участием ионов фтора на границе кремниевый электрод/раствор. Это снижает скорость травления полупроводниковой кремниевой подложки.

Анодный ток, обеспечивающий доставку к поверхности кремниевого электрода необходимых для его травления дырочных носителей тока из полупроводникового кремния и анионов из раствора, при значении плотности тока, меньше оптимального интервала, не обеспечивает возникновения в электродном пространстве достаточного количества токопроводящих частиц. Процесс травления на поверхности полупроводниковой кремниевой подложки развивается неравномерно, и это увеличивает ее шероховатость. При плотности тока, превышающей оптимальный интервал, на поверхности полупроводниковой кремниевой пластины, как и в случае высокой концентрации HF и NH₄F, накапливаются излишки продуктов реакций травления: (NH₄)₂SiF₆, H₂SiO₃, которые мешают их протеканию. Это вызывает образование на поверхности кремниевого анода слоев пористого кремния.

К недостаткам описанного способа следует отнести необходимость проведения световой экспозиции на поверхности подложки полупроводникового кремния n-типа проводимости для создания в ее поверхностной области носителей акцепторного типа проводимости (дырочных носителей тока), образующихся вследствие разрыва связей между атомами кремния. Это усложняет конструкцию используемой электрохимической ячейки. Кроме того, интенсивность световой экспозиции в процессе травления необходимо варьировать, чтобы исключить нагревание электролитического раствора, кремниевого электрода и непредсказуемое из-за этого развитие массопереноса в приэлектродной области в процессе длительного травления (больше 10 мин). Эффективность воздействия световой экспозиции на протекание процесса травления на полупроводниковом кремнии n-типа проводимости сильно снижается при возникновении протравленных канавок в используемых подложках (при длительности травления ≥ 10 мин) из-за объемных препятствий в осуществлении равномерной освещенности углубленной травящейся поверхности. Это также усложняет проведение процесса травления подложек из полупроводникового кремния n-типа проводимости по способу [4]. Кроме того, при травлении кремниевой подложки n-типа проводимости использование световой экспозиции не позволяет формировать структурные элементы микроэлектромеханических систем типа консольных балок, так как при этом невозможно осуществить равномерное освещение кремния, расположенного под консольными балками, при формировании канавок в подложках. При этом в случае использования полупроводникового низкоомного кремния n-типа проводимости, когда световая экспозиция должна обеспечивать на границе электрод/раствор высокую концентрацию дырочных носителей тока, трудности в обеспечении благоприятных условий для равномерного протекания электрохимических окислительных реакций на поверхности кремния значительно возрастают. Это не позволяет получать при травлении соответствующих подложек блестящие поверхности со значениями шероховатости, не отличающихся от исходных величин.

Далее, скорость травления полированной поверхности кремниевой подложки (в среднем 1,2 мкм/мин) при заявленном оптимальном периоде обработки (длительность ≤ 60 мин) не позволяет формировать на полупроводниковых кремниевых подложках канавки с глубиной ≥ 80 мкм, что снижает возможности использования способа [4] в процессах изготовления прецизионных микромеханических систем с мембранными устройствами. В способе [4] применяются плотности тока не более 75 мА/см². Это не дает возможность увеличить скорость электрохимических реакций, обеспечивающих травление кремния, а также получать достаточное количество газообразных веществ (реакции 1, 4), диффузия которых могла бы удалить с травящейся поверхности остатки твердых продуктов реакций и тем самым способствовать воспроизведению полированной поверхности полупроводникового кремния.

Поставлена техническая задача быстрого воспроизведения полированной поверхности полупроводниковой кремниевой подложки в процессе ее электрохимического травления путем введения в электролитический раствор гидрофильного высокомолекулярного поверхностно-активного вещества неионогенного типа.

Эта задача достигается тем, что в способе травления кремниевой подложки, включающем погружение кремниевой подложки в водный раствор, содержащий 1,0-1,75 % HF, 0,5-1,1 % NH₄F и 0,07-0,14 % смачивающей добавки СВ-1017, и пропускание через нее анодного тока, используют водный раствор, дополнительно содержащий 0,0025-0,01 % неионогенного гидрофильного высокомолекулярного поверхностно-активного вещества полиоксиэтилена, а через подложку пропускают анодный ток плотностью 100-120 мА/см².

Существенными признаками заявляемого технического решения являются: использование для высокоскоростного воспроизведения полированной поверхности полупроводниковой кремниевой подложки со скоростью (2,2-2,6 мкм/мин) анодного электрохимического процесса при плотности анодного тока 100-120 мА/см², проведение его в водном

разбавленном электролитическом растворе, содержащем плавиковую кислоту (HF), фторид аммония (NH₄F), смачивающую добавку (CB-1017) в интервалах концентрации: 1,0-1,75 %, 0,5-1,1 %, 0,07-0,14 % соответственно, и дополнительно гидрофильное неионогенное высокомолекулярное поверхностно-активное вещество - полиоксиэтилен (ПОЭ) с молекулярным весом 10⁶ с концентрацией 0,0025-0,01 %.

Сущность предлагаемого способа состоит в уменьшении гидрофобности полупроводниковой кремниевой подложки вследствие адсорбции на ней при погружении в электролитический раствор гидрофильного неионогенного высокомолекулярного поверхностно-активного вещества - полиоксиэтилена (ПОЭ), молекулы которого имеют структурную формулу (O-CH₂-CH₂-O)_n. Это вещество из-за своего высокого молекулярного веса (10⁶), содержания большого количества групп -CH₂-CH₂- и слабо поляризованных атомов кислорода обладает высокой адсорбционной активностью как к гидрофобным, так и гидрофильным поверхностям. Полиоксиэтилен (ПОЭ) хорошо растворяется в воде, образуя прозрачный раствор с предельной концентрацией 0,1 %, в одноосновных низкомолекулярных спиртах это вещество растворяется с предельной концентрацией на порядок ниже, т.е. его гидрофильные свойства выражены сильнее гидрофобных. Вследствие этого молекулы его покрывают гидрофобную поверхность кремниевой подложки и придают ей гидрофильные свойства. Присутствие слабо поляризованных атомов кислорода, обладающих акцепторными свойствами, на поверхности полупроводникового кремния сдвигают уровень Ферми в его приповерхностном слое к зоне проводимости. От типа проводимости полупроводникового кремния это явление почти не зависит, оно предопределяется наличием на его поверхности слоя из высокомолекулярных молекул ПОЭ, включающих в свою структуру атомы кислорода с акцепторными свойствами [6, 7]. В процессе анодной обработки этот гидрофильный слой способствует равномерному и более интенсивному поступлению из раствора ко всей поверхности подложки необходимых для ее травления молекул воды, HF, гидроксильных групп, анионов фтора и поверхностно-активного вещества CB-1017, вследствие образования водородных связей между ними и молекулами ПОЭ. Он также вызывает образование в ее приповерхностной области дырочных носителей тока. Это создает возможность использовать более высокую при травлении полупроводниковой кремниевой подложки, по сравнению со способом [4], плотность анодного тока, интенсифицирует протекание реакций электрохимического травления кремния (реакции 1, 3, 4-7). Совместное присутствие на поверхности кремниевой подложки ПОЭ и CB-1017 способствует и интенсивному удалению в виде очень мелких пузырьков, образующихся в процессе ее анодного травления газообразных продуктов. Кроме того, диффузия их в виде пузырьков из приэлектродного пространства выполняет и функцию его перемешивания, что увеличивает массоперенос продуктов травления кремния и реагирующих веществ в системе кремниевый анод/раствор и снижает негативное воздействие объемных препятствий на развитие электродных реакций окисления на поверхности полупроводникового кремния, когда она отодвигается вглубь кремниевой подложки. Это же наблюдается и на поверхности вспомогательного электрода (катода). В результате этого диффузионный массообмен у границ электроды/раствор увеличивается, что вызывает увеличение скорости травления полупроводниковой кремниевой подложки, сочетающееся с быстрым воспроизведением ее поверхностного состояния.

Предлагаемый способ осуществляется следующим образом: полупроводниковую кремниевую подложку погружают в электролитический раствор, содержащий 1,0-1,75 % HF, 0,5-1,1 % NH₄F и 0,07-0,14 % CB-1017, 0,0025-0,01 % ПОЭ, и подключают ее к электрической цепи с плотностью протекающего через подложку анодного тока в интервале 100-120 мА/см².

При значениях концентрации поверхностно-активного вещества - полиоксиэтилена (ПОЭ) - в растворе и плотности анодного тока меньше оптимальных интервалов на поверхности подложки р-типа быстро накапливаются продукты реакции, такие как:

$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, H_2SiO_3 и др., что мешает дальнейшему прохождению реакций, связанных с травлением кремния и быстрому воспроизведению поверхностных, рельефных характеристик подложек.

При недостатке поверхностно-активного вещества - полиоксиэтилена (ПОЭ) - на поверхности кремниевой подложки n-типа проводимости, кроме этого, создается дефицит ловушек для электронов, которые выполняют атомы кислорода в адсорбированных молекулах этого вещества. Из-за недостатка дырочных носителей тока процесс травления подложек кремния этого типа проводимости без световой экспозиции проходит неравномерно, отсутствует воспроизведение степени их полировки, шероховатость их значительно возрастает (вид у них матово-серый).

При значениях концентрации поверхностно-активного вещества - полиоксиэтилена (ПОЭ) - в растворе и плотности анодного тока выше оптимальных интервалов массообмена у поверхностей полупроводникового кремния как p-типа проводимости, так и n-типа способствует формированию на них слоев с высокой шероховатостью. При этих условиях крупные молекулы полиоксиэтилена (с молекулярным весом 10^6) и возрастание концентрации на поверхности полупроводниковых кремниевых пластин анионов из СВ-1017 под воздействием анодного тока оказывают блокирующее воздействие на протекание тока в системах электрод/раствор. Это тормозит развитие электрохимических реакций, протекающих на них, что уменьшает скорость травления полупроводникового кремния.

Пример 1.

Травление кремниевой подложки n-типа проводимости, КЭС, с удельным сопротивлением 0,01 Ом·см, ориентацией (100), имеющей 14 класс полировки (R_a -0,008 мкм) осуществляют в электрохимической ячейке. Подложку погружают в электролитический раствор, содержащий 1,25 % - HF, 0,8 % - NH_4F , СВ-1017 - 0,14 %, 0,001 % - ПОЭ - и подключают в электрическую цепь с плотностью протекающего через подложку анодного тока 75 mA/cm^2 . Процесс электрохимического травления протекает при комнатной температуре. Время анодной обработки 10 мин. Шероховатость травленной поверхности кремниевой подложки, R_a , превышает 0,025, и она становится матовой. Скорость травления кремния в указанных условиях не превышает 1,6 мкм/мин.

Пример 2.

Кремниевую подложку n-типа проводимости, КЭС, с удельным сопротивлением 0,01 Ом·см, ориентацией (100), имеющей 14 класс полировки (R_a -0,008 мкм), погружают в электролитический раствор, содержащий 1,25 % - HF, 0,8 % - NH_4F , СВ-1017 - 0,14 %, 0,15 % - ПОЭ и подключают к электрической цепи с плотностью протекающего через подложку анодного тока 140 mA/cm^2 . Процесс электрохимического травления протекает при комнатной температуре. Время анодной обработки 10 мин. Скорость травления равна 1,8 мкм/мин. Поверхность кремниевой пластины становится матовой, ее шероховатость, R_a , превышает 0,12.

Пример 3.

Кремниевые подложки n-типа КЭС с удельным сопротивлением 0,01 Ом·см, ориентацией (100), имеющей 14 класс полировки (R_a - 0,008 мкм), погружают в электролитический раствор, содержащий 1,25 % - HF, 0,8 % - NH_4F , СВ-1017 - 0,14 %, 0,005 % - ПОЭ, и подключают в электрическую цепь с плотностью протекающего через подложку анодного тока 110 mA/cm^2 . Процесс электрохимического травления протекает при комнатной температуре. Время анодной электрохимической обработки 10-60 мин. Скорость травления подложки равна ~ 2,4 мкм/мин. Толщина стравленного кремния достигает 24-134 мкм, поверхность кремния имеет полированный вид с шероховатостью поверхности, R_a , в среднем 0,01 (13-14 классы полировки поверхности).

Таким образом, травление полупроводниковой кремниевой подложки, в соответствии с представленным способом, происходит в разбавленном водном электролитическом растворе, содержащем HF, NH_4F , СВ-1017 и ПОЭ, при протекании через кремниевую под-

BY 20182 C1 2016.06.30

ложку анодного электрического тока величиной 100-120 мА/см². Молекулы высокомолекулярного поверхностно-активного вещества - полиоксиэтилена (ПОЭ), адсорбируясь на гидрофобной поверхности кремниевой подложки, придают ей гидрофильные свойства. Это создает благоприятные условия для обогащения приграничной области кремниевой подложки, выполняющей функцию анода, необходимым и достаточным количеством гидроксильных групп, анионов фтора, молекул воды и HF, поверхностно-активного анионогенного вещества СВ-1017. Кроме того, это увеличивает в ее поверхностной области количество дырочных носителей тока, вызывает удаление газообразных продуктов с электродов в виде мелких обильно образующихся пузырьков. В целом это способствует воспроизведению полированной поверхности полупроводниковой кремниевой подложки любого типа проводимости, в том числе n-типа проводимости, без использования традиционно применяемой в электрохимических способах обработки этого материала световой экспозиции. Поверхность кремниевой подложки, которая травится представленным способом, сохраняет высокий класс точности полировки (13-14 классы), на ней возможно получение глубины травления до 130 мкм. Скорость травления полупроводниковых кремниевых подложек по предлагаемому способу составляет 2,0-2,4 мкм/мин, длительность - 10-60 мин.

Источники информации:

1. Практикум по химии и технологии полупроводников / Под ред. проф. Я.А. Угая. - М.: Высшая школа, 1978. - С. 105.
2. Редько Ф.Ф., Изидинов С.Щ. Влияние света на кинетику сопряженных химических реакций в процессе саморастворения кремния в смеси HF-HNO₃ // Электрохимия. - 1966. - Т. 2. - В. 10. - С. 1128-1137.
3. Патент JP 5,650,043, 1997.
4. Патент РБ 13528, 2006.
5. Гаврилов С.А., Белов А.Н. Электрохимические процессы в технологии микро- и нанoeлектроники. - М.: Высшее образование, 2009. - С. 80.
6. Киселев В.Ф.. Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках. - М.: Наука, 1970. - С. 284-286.
7. Аржанков С.И., Петрович В.А., Табулина Л.В. Влияние ионов водорода на электрохимическое восстановление рения // Электрохимия. - 1987. - Т. 23. - В. 3.