

Применение звуковых колебаний в процессе микроstructuring поверхности высокоомного монокристаллического кремния

А. С. Кашуба, Е. В. Пермикина, К. А. Хамидуллин, Д. Э. Драгунов, А. И. Седяков

В работе приведены результаты исследований воздействия звуковых колебаний в процессе химического микроstructuring поверхности монокристаллического кремния ориентации (100). Установлено, что акустические эффекты при частоте звуковых колебаний 120–150 Гц позволяют получать фигуры травления заданной конфигурации по всей площади поверхности образцов. Показано, что для улучшения конфигурации ямок травления, в раствор, где происходит процесс травления кремния, целесообразно добавлять перекись водорода.

Ключевые слова: микроstructuring поверхности, анизотропное травление, звуковые колебания.

Ссылка: Кашуба А. С., Пермикина Е. В., Хамидуллин К. А., Драгунов Д. Э., Седяков А. И. // Прикладная физика. 2019. № 4. С. 66.

Reference: A. S. Kashuba, E. V. Permikina, K. A. Khamidullin, D. E. Dragunov, and A. I. Sedyakov, Prikl. Fiz., No. 4, 66 (2019).

Введение

Звуковые колебания различного спектрального диапазона широко применяются в технологических процессах микроэлектроники [1, 2]. Акустические эффекты, возникающие при звуковом воздействии, способствуют решению ряда технических задач, связанных с химической обработкой и травлением полупроводниковых структур при изготовлении фоточувствительных элементов.

В настоящее время монокристаллический кремний продолжает оставаться высоконадежным и наиболее дешевым полупровод-

никовым материалом для изготовления изделий микроэлектронной техники, в том числе фоточувствительных элементов. С целью увеличения оптического сигнала фотоприемных устройств, изготовленных на основе монокристаллического кремния, широко используется микроstructuring поверхности матриц фоточувствительных элементов [3, 4].

Оптическое излучение, принимаемое фоточувствительными элементами, многократно отражаясь от поверхности с заданной конфигурацией, существенно усиливается, и, таким образом, поступающий в фотоприемник сигнал возрастает. Химическое микроstructuring поверхности фоточувствительных элементов из монокристаллического кремния можно осуществлять путем сочетания различных способов и типов анизотропного травления [5]. Получение профиля поверхности заданной конфигурации определяется рядом факторов, а именно: кристаллографической ориентацией пластины монокристаллического кремния, формой и ориентацией маски, типом анизотропного травителя, концентрацией компонентов травителя, режимом травления.

Кашуба Алексей Сергеевич, вед. инженер-технолог.

Пермикина Елена Вячеславовна, вед. инженер.

Хамидуллин Камиль Алиевич, нач. отдела.

Драгунов Денис Эдуардович, инженер-электроник.

Седяков Александр Игоревич, техник.

АО «НПО «Орион».

Россия, 111538, Москва, ул. Косинская, 9.

E-mail: Orion_Kashuba@mail.ru

Статья поступила в редакцию 26 июня 2019 г.

© Кашуба А. С., Пермикина Е. В., Хамидуллин К. А., Драгунов Д. Э., Седяков А. И., 2019

В результате локального анизотропного травления на поверхности кремния образуются фигуры травления. 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 [6]. 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).

Основная проблема микроструктурирования – скопление продуктов химических реакций у поверхности пластины кремния, представляющих собой коллоидный раствор гидрогеля и пузырьков водорода. С увеличением концентрации этих веществ скорость химических реакций значительно замедляется, а затем процесс полностью прекращается. [5]. Существуют различные способы отведения продуктов реакций от поверхности пластин: механическое перемешивание жидкости, создание вибрации на обрабатываемом образце, обработка образца в ультразвуковой ванне с подогревом.

Анизотропное травление кремния связано с применением чрезвычайно агрессивных жидких сред и проводится при повышенной температуре, поэтому количество материалов для оснастки и оборудования данного процесса весьма ограничено. В связи с этим наиболее оптимальным является воздействие звуковых колебаний, приводящих к резонансу стенок емкости для жидкостного травления и передаваемых раствору, в котором проходит процесс химического микроструктурирования поверхности. Для жидких сред, обладающих упругостью объема, характерно распространение продольных звуковых волн. Частицы жидкой среды смещаются по направлению распространения волны. Каждый слой жидкой среды, в которой распространяется упругая волна, испытывает периодические сжатия и расширения, которые можно рассматривать как результат действия переменного звукового

давления. Переменное давление в акустическом поле сопровождается пульсацией и захлопыванием кавитационных пузырьков, а также создает в жидких средах вихревые микро- и макротоки и ускоряет процессы диффузии. [7, 8]. Колебание давления в системах жидкостного травления улучшает отведение от поверхности продуктов химических реакций и, таким образом, оптимизирует параметры протекания процесса жидкостного анизотропного травления.

В данной работе представлены результаты исследований поверхности пластин высокоомного монокристаллического кремния ориентации (100) в процессе микроструктурирования при воздействии звуковых колебаний частотой 120–150 Гц через резонансные колебания стенок емкости с раствором для травления, куда помещались образцы.

Методика исследования

Объект исследования – пластины высокоомного монокристаллического кремния кристаллографической ориентации (100), обработанные в растворах для анизотропного травления с целью химического микроструктурирования поверхности.

Пластины кремния разделены на три группы в зависимости от условий анизотропного травления.

Первая группа пластин обрабатывалась в растворе 15%-гидроксида калия (KOH) при добавлении 4%-раствора перекиси водорода (H_2O_2) в присутствии фторид-иона (незначительное количество HF).

Вторая группа пластин протравливалась в растворе 15%-гидроксида калия (KOH) при добавлении 4%-раствора перекиси водорода (H_2O_2) в присутствии фторид-иона и при воздействии звуковых колебаний частотой 120–150 Гц.

Травление третьей группы пластин осуществлялось в растворе 15%-гидроксида калия (KOH) в присутствии фторид-иона при воздействии звуковых колебаний частотой 120–150 Гц.

В раствор для травления третьей группы пластин не добавляли перекись водорода.

В связи с тем, что процесс анизотропного травления пластин монокристаллического кремния происходит в щелочном растворе при

температуре $(80 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение трех часов и отсутствуют не подвергающиеся химическому разрушению материалы для перемешивания агрессивного раствора, мы использовали акустический генератор, закрепленный на боковой стенке «водяной бани». Звуковые волны, передаваемые акустическим генератором, приводили в резонанс стенки емкости с раствором для анизотропного травления, в которую помещались пластины кремния. Блок-схема акустического генератора представлена на рис. 1.

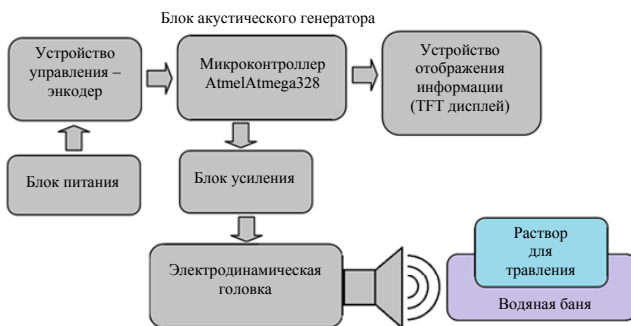


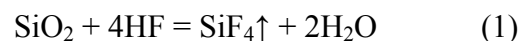
Рис. 1. Блок-схема акустического генератора для анизотропного травления.

Цифровое управление акустическим генератором осуществлялось отдельным блоком на базе микроконтроллера AtmelAtmega 328. Данный микроконтроллер является многофункциональным и идеально подходит для решения задач создания импульсов напряжения заданной частоты, которые подаются на блок усилителя. Частота звуковых колебаний и время работы задавались датчиком угла поворота – энкодером. Амплитуда выходного сигнала регулировалась путем изменения мощности на блоке питания. Для индикации режимов работы и времени прохождения эксперимента применялся цветной графический TFT-дисплей формата 128×160 пикселей. Программа управления микроконтроллера может реализовать один из двух режимов работы. В первом режиме работы задается частота и продолжительность генерации звуковых колебаний, а также время паузы в работе прибора: после подтверждения этих параметров устройство начинает функционировать. Во втором режиме работы задается звуковая частота, и устройство переходит в режим постоянной генерации звуковых колебаний. Отключение акустического генератора осуществляется с

помощью нажатия на кнопку со звуковой индикацией. Блок усиления сигнала представляет собой каскад на основе полевого n -канального транзистора IRFU024, который обеспечивает максимальный ток и достаточно большой запас по мощности. Его выбор обусловлен также динамическими свойствами, которые позволяют подобрать необходимые параметры, а именно, частоту и мощность звуковых колебаний для максимальной эффективности анизотропного травления. В качестве источника звуковых колебаний частотой 120–150 Гц применялась электродинамическая головка с максимальной мощностью 16 Вт.

Для оптимизации процесса анизотропного травления образцов с целью получения на поверхности пластин рисунка определенной периодичности применяли маску из нитрида кремния Si_3N_4 . Процесс формирования маски на поверхности образцов состоял из следующих операций: первичная отмывка пластин, снятие слоя диоксида кремния, нанесение слоя нитрида кремния, фотолитография, травление «окон» в маскирующем слое, удаление фоторезиста с последующей отмывкой в деионизованной воде и сушкой на центрифуге. Формирование «окон» в слое нитрида кремния производилось при помощи плазмохимического травления.

Для закрепления образца использовался специальный держатель из акрилонитрилбутадиенстирола (ABS-пластика). Держатель состоит из двух частей: тяжелого основания и поворачивающейся на 90° градусов несъемной кассеты для образца. Кассета устанавливается вертикально для загрузки образца, а затем переводится в горизонтальное положение, и держатель устанавливается на дно полиэтиленовой емкости. Для того чтобы в «окнах» для травления, не защищенных маской из нитрида кремния, удалить диоксид кремния SiO_2 , затрудняющий протекание химических реакций окисления кремния, образец заливался водным 4%-раствором плавиковой кислоты HF:



При этом раствор должен полностью покрывать поверхность образца, чтобы исключить повторное окисление пластины. В ходе реакции (1) образуется газообразный гексафторид кремния SiF_4 , и поверхность кремния

освобождается от диоксида кремния, что подготавливает образец для анизотропного травления.

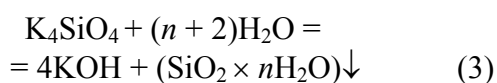
Затем в полиэтиленовую емкость для анизотропного травления добавлялся 45%-раствор гидроксида калия и 30%-раствор перекиси водорода. Объемы добавляемых растворов определяли исходя из объема 4%-раствора плавиковой кислоты: в конечном растворе должно быть 4 % фторид ионов, 15 % гидроксида калия и 4 % перекиси водорода (напомним: перекись водорода не добавлялась при травлении образцов третьей группы). Кассета с образцом поворачивалась в вертикальное положение, и полиэтиленовая емкость помещалась в разогретую «водяную баню». Во время травления образцов второй и третьей групп включался акустичекий генератор. Контроль поверхности образцов осуществлялся с помощью растрового электронного микроскопа.

Результаты и обсуждение

Анизотропное травление образцов проходило в соответствии со следующими химическими реакциями [9]:



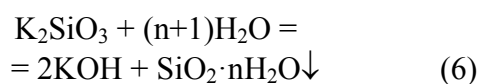
Образующийся в этой реакции ортосиликат калия K_4SiO_4 неустойчив и в горячем растворе переходит в гидроксид калия и коллоидный раствор гидрогеля ($\text{SiO}_2 \times n\text{H}_2\text{O}$):



Гидрогель разлагается на диоксид кремния и воду:



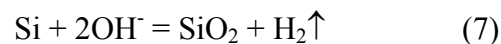
Образующийся в ходе реакции (4) диоксид кремния взаимодействует с гидроксидом калия, образуя метасиликат калия K_2SiO_3 , который также неустойчив и в горячем растворе переходит в гидроксид калия и гидрогель:



Гидрогель разлагается на диоксид кремния и воду (уравнение 4).

Весь механизм химических реакций подробно описан в статье [5].

В щелочной среде перекись водорода также является окислителем кремния:



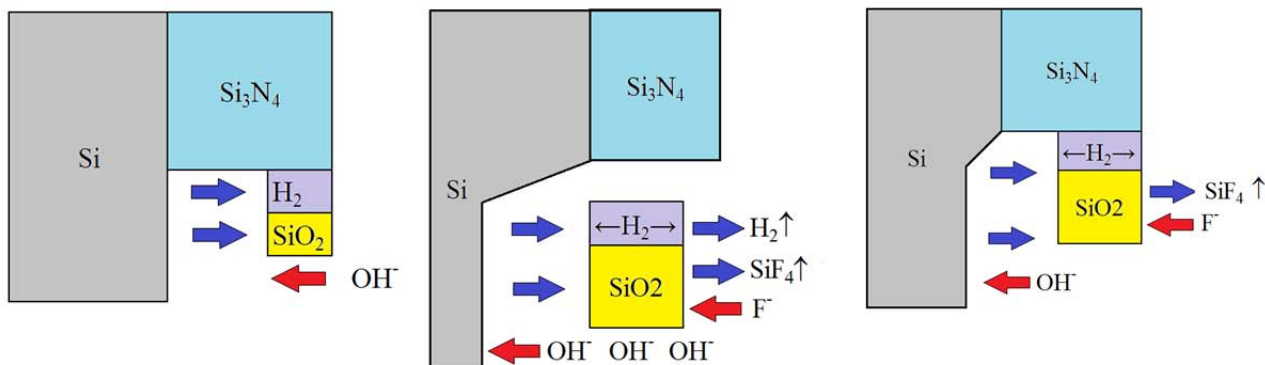
Но добавление небольшого количество перекиси водорода в раствор для травления улучшает качество поверхности ямок травления образца.

Из вышеприведенных уравнений химических реакций хорошо видно, что основными продуктами анизотропного травления являются гидрогель, диоксид кремния, газообразные гексафторид кремния и водород. Гидрогель и диоксид кремния образуют на поверхности кремниевой пластины слабо растворимый слой (см. схему прохождения реакций на рис. 2, а), поэтому для удаления этих продуктов реакции в раствор добавлялся фторид-ион (уравнение 1), как показано на схеме прохождения реакций на рис. 2, б, в. Наличие гексафторида кремния не влияет на скорость процесса анизотропного травления, потому что небольшое количество газообразного SiF_4 легко отводится от поверхности пластины. Но в случае, если газообразные продукты накапливаются у поверхности образца, подведение реагентов к пластине затрудняется и тормозится протекание химических реакций (рис. 2, в). Образование и накопление мелких пузырьков газообразного водорода у поверхности образца (уравнение 7) при дальнейшем проведении процесса травления ухудшает подведение реагентов к пластине, это существенно тормозит скорость протекания химических реакций, и процесс травления прекращается.

Исследования показали, что при анизотропном травлении образцов первой группы наблюдалось большое скопление мелких пузырьков водорода у поверхности образцов. Пузырьки водорода «перескакивали» от одного слоя маски к другому и покрывали всю поверхность образца, поэтому протекание химической реакции между кремнием и гидроксидом калия (уравнение 2) было затруднено, и пирамидальные фигуры на поверхности образцов не образовывались. В то же время под маскирующим покрытием Si_3N_4

происходило подтравливание слоя диоксида кремния, покрытие отслаивалось от поверхно-

сти образцов и в дальнейшем не выполняло защитных функций (см. рис. 3, а, рис. 2, а).



Травление образцов первой группы. Водород образует на поверхности образца слой, замедляющий процесс химического травления

а

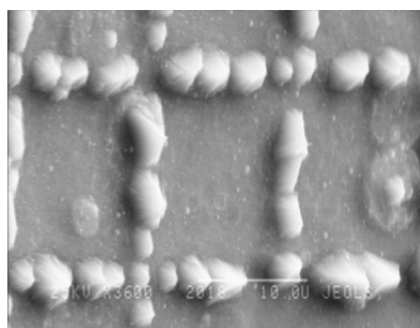
Травление образцов второй группы при добавлении в раствор перекиси водорода. Диоксид кремния, взаимодействуя с фторид-ионами, переходит в газообразный гексафторид кремния. Продукты реакции удаляются вглубь раствора под действием звуковых колебаний. Скорость химического травления – 3,8 мкм/час

б

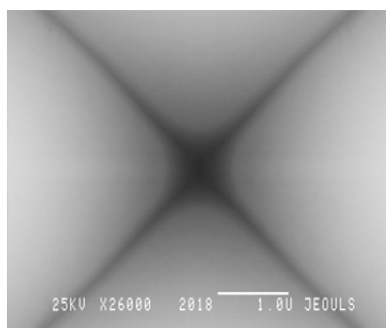
Травление образцов третьей группы. Продукты реакции удаляются вглубь раствора под действием звуковых колебаний. Отсутствие перекиси водорода замедляет скорость химической реакции. Скорость химического травления – 3,2 мкм/час

в

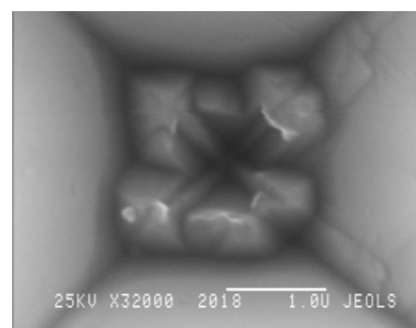
Рис. 2. Схемы прохождения реакций окисления кремния в процессе анизотропного травления для трех экспериментальных групп образцов.



а



б



в

Рис. 3. Поверхность пластин кремния первой (а), второй (б) и третьей (в) групп после анизотропного травления (изображения получены с помощью растрового электронного микроскопа).

Воздействие звуковых колебаний на жидкостную среду, где происходило травление (образцы второй и третьей групп), сопровождалось возникновением вихревых микро- и макропотоков, процессы диффузии ускорялись и газообразный водород легче отводился от поверхности образцов. Поэтому реакция травления образцов второй и третьей групп сопровождалась удалением маленьких пузырьков водорода от поверхности образца в центральную область полиэтиленовой емкости, где происходила кавитация.

На поверхности образцов второй группы возникали пирамидальные фигуры травления с хорошей четкой огранкой (см. рис. 3, б). Скорость травления в среднем составляла 3,8 мкм/час. Химическая реакция между кремнием и гидроксидом калия в этом случае (уравнения 2–4) проходила до конца. В результате реакции 4 образовывался диоксид кремния, который при взаимодействии с фторид-ионами, переходил в газообразный гексафторид кремния (уравнение 1). Водород, являющийся продуктом реакции 2, переходил

в раствор под действием звуковых колебаний, создаваемых звуковым генератором, как показано на схеме прохождения реакций на рис. 2, б.

На образцах третьей группы также образовывались пирамидальные фигуры травления, но грани были менее четкими (см. рис. 3, в). Скорость травления в среднем составляла 3,2 мкм/час. Снижение скорости травления и ухудшение внешнего вида фигур в третьей группе образцов объясняется отсутствием в растворе для травления перекиси водорода как дополнительного окислителя, оказывающего более «мягкое» воздействие на кремний в процессе микроструктурирования. В этом случае выход продуктов химических реакции из глубины ямок травления в раствор затруднен, как показано на схеме рис. 2, в.

Анизотропный травитель растворяет кремний в плоскости (100) до тех пор, пока травление не дойдет до плоскостей (111), начинающихся у края маски и ограничивающих протравливаемую поверхность (100). Поэтому геометрические фигуры, четко ограниченные кристаллографическими плоскостями, получаются в случае правильной ориентации маски и оптимально подобранными составами травителя. Фигуры с прямоугольной симметрией (пирамиды) образуются при пересечении плоскости (100) с плоскостями (110), (111), (100) и (211). 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)). Всё это показано на рис. 3, б.

Рекомендации

Скорость травления кремния в большинстве анизотропных травителей невысокая, даже для направления $\langle 100 \rangle$ она составляет не более 4 мкм/час. Замедление и прекращение процесса окисления кремния в растворах для

травления связано с образованием коллоидного раствора гидрогеля, диоксида кремния и газообразного водорода.

Для того чтобы улучшить прохождение процесса анизотропного травления кремния в растворе гидроксида калия, необходимо, во-первых, обеспечить удаление от поверхности реакции коллоидный раствор гидрогеля, используя фторид-ионы; во-вторых, добавление незначительного количества перекиси водорода улучшает качество огранки ямок травления; и, в третьих, применение звуковых колебаний с частотой, близкой к частоте резонансных колебаний раствора (120–150 Гц), способствует отведению водорода от поверхности образца.

Применение звуковых колебаний частотой 120–150 Гц имеет свои недостатки. Во-первых, так как динамический акустический генератор крепится к ванночке снаружи, то для каждого частного случая требуется подбирать частоту колебаний, приближая ее к резонансу с раствором для травления. Во-вторых, это шум генератора. Использование режима генерации с паузой не дает эффекта, так как газообразный водород снова начинает скапливаться у поверхности образца.

Заключение

Проведенные исследования показали, что микроструктурирование поверхности высокоомного монокристаллического кремния в щелочных растворах целесообразно проводить при температуре не менее 80–90 °С при использовании звуковых колебаний, частота которых должна быть в резонансе с частотой колебаний пластин. Применение маски из нитрида кремния позволяет увеличить время анизотропного травления и сохранить конфигурацию ямок травления. Для получения фигур травления с четкой огранкой целесообразно добавлять в раствор для анизотропного травления перекись водорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ланин В. Л., Томаль В. С. // Технологии в электронной промышленности. 2007. № 8. С. 16.
2. Скворцов А. М., Вейко В. П., Хунь Конг Ту // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2012. № 5 (81). С. 128.

3. Скворцов А. М., Халецкий Р. А., Хуинь Конг Ту. Научно-технический сборник «Диагностика и функциональный контроль качества оптических материалов» Ч. 2. – СПб: СПбГУ ИТМО. 2004. С. 138.

4. Аверин И. А., Пауткин В. Е. // Технические науки. Электроника, измерительная и радиотехника. 2014. № 2 (30). С. 24.

5. Кашуба А. С., Пермикина Е. В., Головин С. В. и др. // Успехи прикладной физики. 2017. Т. 5. № 6. С. 585.

6. Kurt E. Petersen // Proceedings of The IEEE. 1982. Vol. 70. No. 5. P. 420.

7. Leighton T. G. The Acoustic Bubble. – London: Academic Press, 1994.

8. Margulis M. A. Sonochemistry and Cavitation. – London: Gordon & Breach, 1996.

9. Лидин Р. А., Молочко В. А., Андреева Л. Л. Химические свойства неорганических веществ / Под ред. проф. Р. А. Лидина. – М.: Химия, 1996.

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

Investigation of single-crystalline etching for surface microstructurization by sound vibration oscillation method

A. S. Kashuba, E. V. Permikina, K. A. Khamidullin, D. E. Dragunov, and A. I. Sedyakov

Orion R&P Association, JSC
9 Kosinskaya st., Moscow, 111538, Russia
E-mail: Orion_Kashuba@mail.ru

Received June 26, 2019

Results of investigation of single-crystalline silicon (100 orientation) etching for surface microstructurization by sound vibration method are presented in this article. It has been found the optimal conditions for surface microstructurization of a high-resistance silicon by this method. Given surface figures are received in these processes.

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

REFERENCES

1. V. L. Lanin and V. S. Tomal, *Tekhnologii v Elektronnoi Promyshlennosti*, No. 8, 16 (2007).
2. A. M. Skvortsov, V. P. Veiko, and Khuin Kong Tu, *Nauchno-tekhnicheskii Vestnik Inform. Tekhnol., Mekhan., Optiki*, No. 5 (81), 128 (2012).
3. A. M. Skvortsov, R. A. Khaletskii, and Khuin Kong Tu, *Collected Articles «Diagnostics and Functional Control of Optical Materials». Part 2. (SPb, ITMO, 2004) [in Russian]*.
4. I. A. Averin and V. E. Pautkin, *Tekhnicheskie Nauki*, No. 2 (30), 24 (2014).
5. A. S. Kashuba, E. V. Permikina, S. V. Golovin, et al., *Usp. Prikl. Fiz.* **5** (6), 585 (2017).
6. Kurt E. Petersen, *Proceedings of The IEEE* **70** (5), 420 (1982).
7. T. G. Leighton, *The Acoustic Bubble*. (London: Academic Press, 1994).
8. M. A. Margulis, *Sonochemistry and Cavitation*. (London: Gordon & Breach, 1996).
9. R. A. Lidin, V. A. Molochko, and L. L. Andreeva, *Chemical Features of Nonorganic Materials* (Moscow, Khimiya, 1996) [in Russian].