

МИКРОПРОФИЛИРОВАНИЕ КРЕМНИЯ ПРИ СОЗДАНИИ СЕНСОРНЫХ МИКРОСИСТЕМ

*Белорусский национальный технический университет
Минск, Беларусь*

Требования повышения быстродействия, снижения энерго- и материалоемкости, интеграция преобразующих и функциональных элементов микросистем, а также развитие кремниевой технологии привели к созданию твердотельных микросенсоров и микросистем, где в качестве основного конструкционного материала выступает монокристаллический кремний [1].

В настоящей работе будут рассмотрены методы микропрофилирования, позволяющие создавать в массиве монокристаллического кремния элементы и трехмерные структуры микронных и субмикронных размеров.

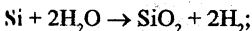
Методы микропрофилирования с использованием маскирующих покрытий

Химическое анизотропное травление. Щелочные реагенты, используемые для травления полупроводниковых материалов, в основном обладают анизотропным воздействием на кристаллографические плоскости с малыми индексами. Предпочтительно выбирать (100) — ориентированный срез кремния, т.к. это единственная из основных плоскостей, в которой плоскости (110), (111), (100) и (211) пересекаются с регулярной симметрией, что позволяет создавать четко ориентированный глубокий рельеф.

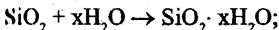
Процесс травления в щелочных травителях происходит в три стадии (на примере травления в KOH)[2, 3]:

окислительно-восстановительная

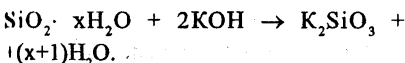
стадия



стадия гидратации оксида



стадия растворения гидратированного оксида



Скорости травления, величина подтравка, степень устойчивости маски (используемый обычно в качестве маски термический оксид кремния также тра-

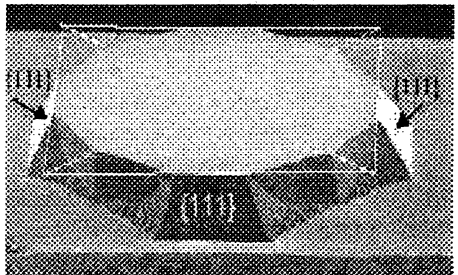
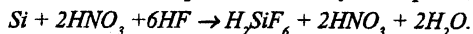


Рис. 1. Меза-структура, выполненная селективным травлением в KOH (белым цветом показана исходная маска)

вится в щелочи) зависят как от состава травителя, так и от режимов процесса. Кроме того, скорость анизотропного травления кремния зависит от степени легирования. Легированный бором ($N=7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) кремний в щелочных травителях практически не травится, что позволяет использовать его как в качестве стопслоя, так и маскирующего покрытия.

В силу анизотропии данного процесса элементы микросенсоров необходимо ориентировать на поверхности пластины в соответствии с ее кристаллографией (Рис. 1).

Химическое изотропное травление. Процесс изотропного травления проходит в две стадии: окисление кремния и последующее травление окисла. В смеси плавиковой и азотной кислот в общем происходит следующая реакция:



Азотная кислота окисляет Si до SiO_2 , а плавиковая кислота растворяет образовавшийся окисел. Ледяная уксусная кислота добавляется с целью контролирования вязкости травителя.

В силу значительных величин подтравки данный способ уместно использовать, когда размеры элементов в плане значительно превосходят глубину травления.

В отличие от анизотропного, при изотропном травлении тип и величина проводимости кремния практически не влияют на скорость травления и микрорельеф поверхности (рис. 2). В остальном, скорость травления зависит от большого количества факторов, что приводит к ее плохой контролируемости.

Электролитическое (анодное) травление. При анодном травлении на поверхности кремниевой пластины протекает анодная реакция окисления кремния, сопровождающаяся комплексобразованием и переводом атомов кремния в раствор в виде устойчивых комплексных анионов [2]. Итоговая реакция анодного растворения кремния в плавиковой кислоте имеет следующий вид:

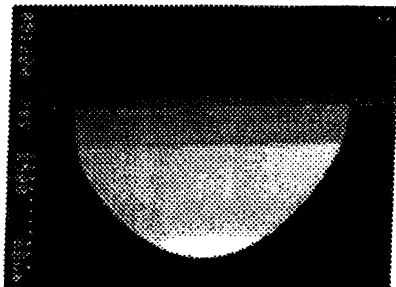
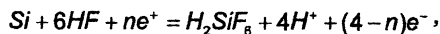


Рис. 2. Профиль канавки анизотропного травления кремния



Рис. 3. Трехмерная микроструктура, полученная анодным травлением кремния

где $n = (2 - 4)$ — эффективная валентность растворения кремния, e, e^+ — электроны и дырки, соответственно.

Скорость травления определяется в основном плотностью протекающего тока. Предельные значения последнего зависят от поверхностной концентрации дырок, являющихся в данном случае основными носителями заряда. При травлении кремния n -типа используются различные способы повышения концентрации дырок: повышение температуры, освещение образца, инъекция дырок извне и т.п. Существует зависимость скорости травления от плотности упаковки атомов в различных кристаллографических плоскостях.

Локализация процесса травления (рис. 3) достигается использованием маскирующих покрытий, увеличением плотности тока на отдельных участках путем создания высокой напряженности электрического поля посредством помещения в непосредственной близости от поверхности катода (необходимой формы), использование виртуального катода [4] и т.д.

Химическое газовое травление. Повышенная температура при газофазном травлении необходима для диссоциации молекул газо-травителя на радикалы. Исключением в данном случае является XeF_2 , молекулы которого распадаются уже при комнатной температуре (рис. 4). Помимо Cl_2 и XeF_2 существует целый ряд газов, используемых в данном процессе в качестве реагентов травления кремния [9]. Одни из травителей проявляют кристаллографическую зависимость скорости травления, другие травят изотропно. Кроме того, скорость травления зависит от температуры в реакторе. В случае травления в атмосфере хлора скорость травления кремния изменяется по закону T^4 в интервале температур 900-1100°C. Лимитирующей стадией при высокотемпературном газовом травлении кремния является скорость хемосорбции реагента на поверхности кремния.

Плазменное травление. В процессах травления кремния, активированных плазмой, травящими агентами выступают как нейтральные частицы, так и активные: радикалы и ионы. Слои кремния удаляются в хлор- и фторсодержащих газах с типичными скорос-

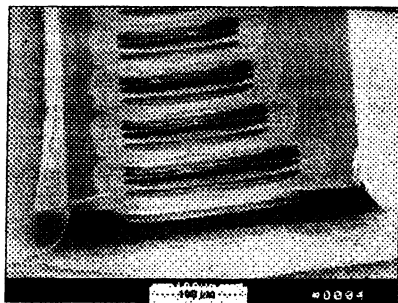


Рис. 4. Структуры на основе пленки SiO_2 , выполненные травлением кремния в XeF_2

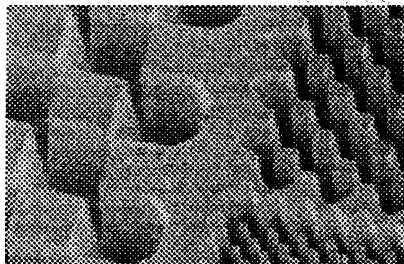


Рис. 5 Структуры, полученные с использованием плазменного травления (Si)

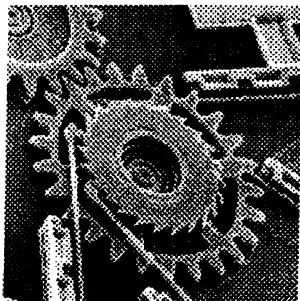


Рис. 6. Микромашина на поликремниевой пленке

для увеличения избирательности травления приходится использовать маски больших толщин. Равномерность травления по площади пластины составляет 80–99 %.

Травление поликремния. Технология тонких полупроводниковых слоев и, в частности, процессы выращивания слоев поликремния на подложках различного вида позволили создавать трехмерные структуры активных элементов [7]. Поликремний травят практически все травители, которые используются при химическом травлении монокристаллического кремния. По сравнению с изотропным травлением монокристаллического кремния поликремний травится менее однородно в силу существенно

большей неоднородности поликристалла. Что касается плазменного травления, то данный метод является основным методом микропрофилирования при изготовлении микроструктур на основе тонких слоев поликремния.

Актюаторы и сенсорные микромашины целиком могут выращиваться слой за слоем на кремниевой подложке, применяя технологии осаждения слоев поликристаллического кремния и двуокиси кремния, литографии, травления и планаризации. Толщина слоев поликремния — 1–2 мкм, и это — толщина шестерней, маховиков, шатунов, рычагов, пружин и т.д. (Рис. 6). До 20 таких шестерней уляжется на площади 1 мм² кремниевой подложки.

Травление пористого кремния. Данный метод позволяет создавать элементы микросенсоров мембранного типа [8] и представляет собой совокупность анодного электролитического и химического жидкостных методов микропрофилирования.

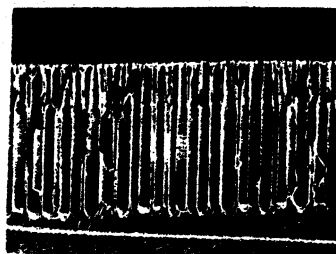
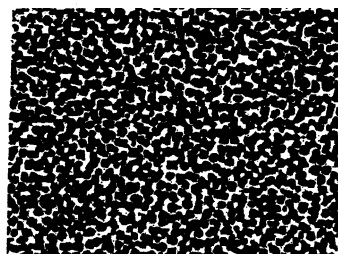


Рис. 7. Пористый кремний: вид сверху и на сколе пластины

тями 50–100 нм/мин [5]. Максимальная скорость травления может достигать величины 6 мкм/мин в плазме SF₆ + O₂ при содержании кислорода 17–18 % [6]. Энергия активных частиц в плазме составляет ~1000 эВ при плотности тока 0,5–1,0 мА/см².

Необходимо отметить, что на скорость травления оказывает влияние тип проводимости кремния:

$$v_{\text{тp}}(\text{p-Si}) > v_{\text{тp}}(\text{Si}) > v_{\text{тp}}(\text{n-Si}).$$

Универсальность метода состоит в том, что он позволяет практически одинаково эффективно обрабатывать различные материалы (Рис. 4). Однако, в то же самое время, это является и его недостатком, т.к.

Предварительно, в месте будущего микросенсора, на планарной стороне кремниевой пластины формируется область пористого кремния заданной глубины (до сотен микрон) (Рис. 7). Последующим этапом является формирование мембраны с последующим удалением из-под нее пористого кремния. Формирование области пористого кремния осуществляется путем электрохимической обработки монокристаллического кремния в плавиковой кислоте. В отличие от прямого электролитического травления в данном случае происходит наноструктурирование монокремния. В основе данного процесса лежит положение о том, что на путях меньшего сопротивления происходит концентрация тока [9].

Преимущество такого комбинированного метода по сравнению, например, с анизотропным травлением — отсутствие необходимости ориентировки маски на поверхности пластины.

Разрешающая способность всех описанных выше методов определяется, фактически, разрешающей способностью фотолитографических процессов и величинами ухода размеров из-за подтравки под маску (см. табл. 1).

Безмасочные методы микропрофилирования

Прямое лазерное и лазерно-стимулированное микропрофилирование. Формирование в кремниевой пластине отверстий может производиться как непосредственным воздействием лазерного излучения, так и посредством стимулирования газообразных, жидких или твердых реагентов, находящихся в контакте с кремниевой пластиной излучением лазера (рис. 8).

При прямом взаимодействии лазерного излучения (ЛИ) с твердым телом происходят следующие реакции: поглощение света и передача энергии тепловым колебаниям кристаллической решетки, разогрев материала и его плавление без разрушения, разрушение материала путем испарения и выброса расплава, остывание после окончания воздействия ЛИ.

Кремний слабо поглощает излучение с длиной волны в области 1–12 мкм и максимально при $\lambda = 0,265$ мкм.

Энергия светового потока, поступающего на поверхность обрабатываемого полупроводника, тратится не только на нагрев и испарение материала. Значительная часть ее теряется на отражении (для кремния > 30%, в зависимости от длины излучения), а также за счет теплопроводности. Однако, при диаметре луча больше 5 мкм радиальным пото-

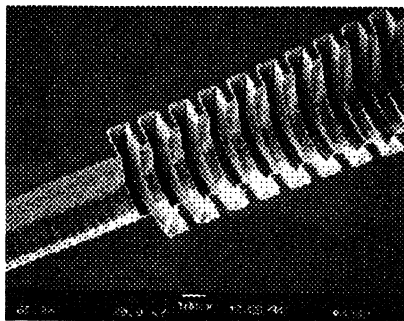


Рис. 8. Гребни излучателя, полученные прямым лазерным микропрофилированием кремния в атмосфере хлора

ком тепла можно пренебречь [10]. В итоге тепловая энергия, необходимая для испарения некоторого количества кремния при помощи лазерного излучения равна [11]:

$$E = m(C_p \Delta T + \Delta H_f + \Delta H_{\text{vap}}),$$

где m — количество молей, C_p — удельная теплоемкость, ΔT — изменение температуры, ΔH_f — теплота плавления, ΔH_{vap} — теплота испарения.

С целью снижения количества энергии, необходимой для испарения, на поверхность подложки можно наносить специальное антиотражающее покрытие. Расчетная величина порога разрушения кремния составляет 80 кВт/см².

Разрешающая способность метода определяется характеристиками излучения, разрешающей способностью источника излучения и однородностью структуры пластины.

Лазерно-стимулированные методы имеют следующие положительные моменты: создание микрорельефа одноэтапным безмасочным травлением; высокая разрешающая способность при использовании УФ источников излучения; высокая (на несколько порядков выше, чем при обычных методах) скорость травления в зоне воздействия ЛИ, обеспечивающая высокую направленность и селективность травления.

Факторы, ограничивающие использование лазерного прямого и лазерно-стимулированных методов травления при формировании глубокого микрорельефа в кремнии: изготовление стойких к ЛИ шаблонов и трафаретов, ограничение по размеру сечения пучка, низкая производительность, высокая стоимость.

Электронно-лучевое травление. Кинетическая энергия проходящих через вещество электронов преобразуется в рабочей зоне в тепловую и вызывает нагрев, плавление и испарение материала обрабатываемой пластины. Например, при ускоряющем напряжении 20 кВ и удельной поверхностной мощности 10⁶ Вт/см² за время 10⁻⁵...10⁻⁶с поверхностные слои кремния в области облучения разогреваются до температуры 6273 К (температура плавления кремния составляет 2773 К).

Рабочей средой при электронно-лучевом травлении (ЭЛТ) является вакуум (10⁻⁴ — 10⁻³ Па). Характерной чертой метода является большая мощность (до 10⁹ Вт). Минимальная ширина отверстия при данном методе определяется как энергией луча, так и «расплыванием» пучка в материале. При этом получают практически вертикальные стенки (уклон может достигать 1°).

Такие недостатки метода как наличие радиационных дефектов, эффекты обратного рассеяния, а также низкая производительность затрудняют его

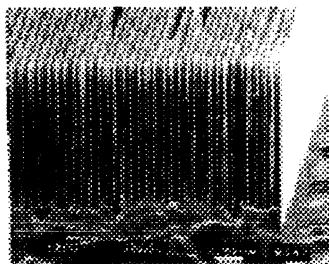


Рис. 9. Элемент линзы Френеля, полученной с использованием электронно-лучевой литографии и жидкостного травления монокремния

практическое использование. Кроме того, при обработке таких хрупких материалов как кремний в результате значительных градиентов температуры возможно растрескивание обрабатываемой пластины. В этом случае необходимо либо снижать мощность, что снизит производительность, либо подогревать до определенной температуры всю пластину. Однако, благодаря тому, что электронный луч даже при относительно невысоких энергиях (10^{-3} Кл/см²) способен достаточно глубоко проникать в кремний и заметно нарушать его кристаллическую решетку, позволяет эффективно использовать данный метод в совокупности с другими методами микропрофилирования. Облученные области монокремния более чем в три раза быстрее травятся в жидком травителе или в плазме [5]. Электронно-лучевая литография в совокупности с жидкостными или сухими методами микропрофилирования позволяет получить структуры с рекордно высокой плотностью упаковки элементов (рис. 9).

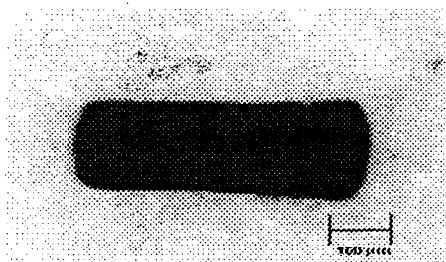


Рис. 10. Отверстие, выполненное в полупроводниковом материале ультразвуковой микрообработкой

Размерная ультразвуковая обработка. Принцип ультразвуковой (УЗ) размерной обработки заключается в воздействии рабочего инструмента, колеблющегося с ультразвуковой частотой (> 16 кГц) на абразивные зерна, взвешенные в суспензии.

Форма и размеры образующегося отверстия определяются формой и размерами рабочего инструмента (рис. 10). В качестве абразива используются микрошлифпорошки М10 — М3 с размером зерна 10 — 3 мкм. Так как монокристаллический кремний относится к хрупким материалам (критерий хрупкости $t \geq 2$), то в качестве микрошлифпорошков можно использовать карбид кремния или электрокорунд. В качестве несущей жидкости могут использоваться вода, глицерин или масла.

Существует метод совмещенной обработки, объединяющий методы УЗ обработки и анодного растворения. В результате удается в десятки раз повысить производительность и одновременно значительно снизить степень износа инструмента. При этом шероховатость поверхности ~ 1 мкм, уход размеров составляет 60 мкм.

Наложение ультразвуковых колебаний повышает точность и производительность практически всех рассмотренных методов микропрофилирования.

Электроискровая эрозия. Метод электроэрозионной обработки (ЭЭО) заключается в разрушении материала подложки под действием электрического разряда. Легированная кремниевая пластина выступает в качестве второго электрода (положительного или отрицательного). При достижении напряжения определенной величины происходит электрический пробой рабочей среды в межэлектродном простран-

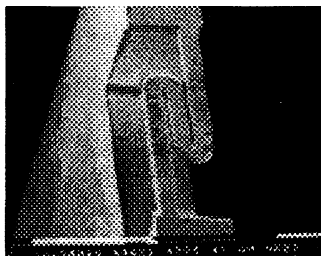


Рис. 11. S-образная кремниевая структура, выполненная электроискровой эрозией

стве. Длина и поперечное сечение образующегося канала разряда незначительны. Поэтому плотность энергии в нем достигает больших величин и температура в момент разряда составляет десятки тысяч градусов. В результате материал пластины в точке разряда плавится и испаряется, уносясь из межэлектродного пространства под действием давления вместе с продуктами высокотемпературного разложения рабочей среды [12]. В качестве рабочей среды при точной обработке обычно используется керосин. Может использоваться и вода.

Размеры и форма образующихся отверстий при ЭЗО определяются формой и размерами электрода-инструмента (минимальные размеры доходят до 35 мкм в диаметре). Несомненным преимуществом метода является возможность создания трехмерных микроизделий сложной формы (рис. 11).

Описанные в обзоре методы микропрофилирования кремния позволяют создавать сложные сенсорные микросистемы, отличающиеся высокой надежностью и рекордно низким энергопотреблением. На рисунке 12 приведены примеры таких микроизделий.

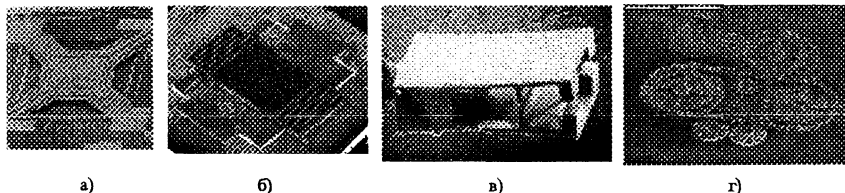


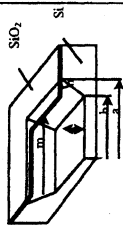
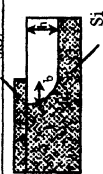
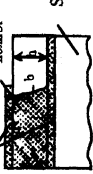


Рис. 12. Микросенсоры и микросистемы

а - микроплатформа газовых сенсоров, б - микрогироскоп, в - микроинъект, г - микродвигатель

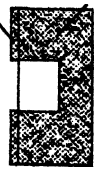

В заключении необходимо отметить, что при изготовлении микросенсоров и микросистем с трехмерной структурой элементов достаточно сложно ограничиться каким-то одним из выше указанных методов, и, наоборот, их комплексное использование позволяет достигнуть поставленных целей. Доминантное использование того либо иного метода определяется конструкцией, требованиями к точности изготовления элементов (см. табл. 1, 2) и экономической целесообразностью.

Методы микропрофилирования с использованием маскующих покрытий

Таблица 1

1	2	3	4	5	6	7
Метод формирования	Химический агент травления	Режим травления	Скорость травления, мкм/мин	Материал маски (скорость травления), нм/мин	Профиль травления	Параметры профиля травления
Химическое анизотропное травление	<p>KOH (25-40%) H₂O</p> <p>Этилендиамин (C₂H₄NH₂)₂ 46,4 % Дипропиламин (C₃H₇(OH)₂) 4 % Вода 49,4 %</p> <p>Гидразин (H₂NNH₂) (50-80%) H₂O</p>	<p>T=90-100°C</p> <p>118 °C</p> <p>100 °C</p>	<p>R₍₁₀₀₎ - 3,1 R₍₁₁₀₎ - 4,5 R₍₁₁₁₎ - 0,007</p> <p>R₍₁₀₀₎ - 0,83 R₍₁₁₀₎ - 0,5 R₍₁₁₁₎ - 0,015</p> <p>0,75-2,0</p>	<p>SiO₂ (3) Si₃N₄ (инертен)</p> <p>SiO₂ (0,25) Si₃N₄ (0,125)</p> <p>SiO₂ (инертен) Si₃N₄ (инертен)</p>		$h = R_{(100)} \cdot t$ $b = m + (2,45 \frac{R_{(110)}}{R_{(100)}} - 1,41) \cdot h$ $\alpha_{(100)} = 54,7^\circ$ $\alpha_{(110)} = 35,916^\circ; 90^\circ$
Химическое изотропное травление	<p>HF: HNO₃: CH₃COOH</p> <p>HF: HNO₃</p>	<p>2:9:4 1:3:1 4,5:1</p>	<p>4 - 8 28</p>	<p>Cx Si₃N₄</p>		<p>b/h=1/1 - 3/2</p>
Химическое травление по-литренски	<p>HF:HNO₃</p> <p>HF:CH₃COOH: HNO₃ H₂N-(CH₂)₂- NH₂:C₂H₄(OH)₂:H₂O KOH:H₂O</p>	<p>1:7 (25°C) 1:1:45 (25°C) 2:3:1 (100- 120°C) 3:7 (100°C)</p>	<p>2,5 - 3 0,4 - 0,6 0,8 - 1,0 2,5 - 3,0</p>	<p>Фторопласт Si₃N₄ SiO₂</p>		<p>b/h ≤ 1,5/10</p>
Электролитическое травление	<p>HF:CH₃COOH HF+C₂H₅OH:H₂O K⁺-глицерин KF-KCl</p>	<p>F=0,01-0,5А/см² 20-85°C</p>	<p>0,4 - 1,0</p>	<p>Si₃N₄</p>		
Химическое газозовое травление	<p>XeF₂</p>	<p>22 ± 2°C</p>	<p>3 - 5</p>	<p>SiO₂</p>		

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7
Плазменное травление:	Фтор и хлоросодержащие газы, Ar	25-500°C, 10 ⁻¹ -10 ⁻² мм.рт.ст.	10 ⁻³ - 6	Фоторезист, Ti-Al, Cr		b/L = 0 + 1/3
Травление пористого кремния	создание напор: HF (49%) удаление пористого Si KOH(0,5 - 5%)	22±2°C	3 6-8	p-имплантированный Si		b/L = 3/4

Безмасочные методы микропрофиллирования

Таблица 2

Метод формообразования	Процесс формообразования (вид энергии)	Условия, рабочая среда метода	Скорость травления, мм/мин (удельная мощность, Вт/см ²)	Характер изменения поверхностного слоя	Глубина изменения слоя, мкм	Шероховатость поверхности, мкм	Величина потерь по отношению к разрыву, мкм
Лазерная обработка	Световая эрозия (тепловая)	Вакуум, прозрачные для ЛД газ или жидкость	1 - 10 ⁷ / (10 ⁶ - 10 ⁸)	Химические - есть, но не характерно, Термические, Радиационные - не характерно	Определяется мощностью излучения и режимом обработки	0,2 - 5	0,5 - 10
Электронно-лучевое травление	Эрозия под действием потока электронов (тепловая)	Вакуум 10 ⁻⁴ - 10 ⁻⁵	~/(10 ⁶ - 10 ⁷)	Термические, радиационные	То же	0,2 - 5	0,1 - 10
Ультразвуковая лазерная обработка	Хрупкое разрушение при ударном введении абразива (механическая)	Абразивная суспензия	~/(10 ⁶ - 10 ⁷)	Наклеп	10 - 30	0,2 - 1,2	5 - 20
Электроэрозионная обработка	Эрозия под действием импульсного электрического разряда (тепловая)	Жидкость диэлектрическая	~/(10 ⁶ - 10 ⁷)	Термические, Химические - есть, но не характерно	5 и более	-	8 - 20

ЛИТЕРАТУРА

1. Петерсон К.Э. Кремний как механический материал// ТИИЭР.1982, т.70, № 5.
2. И.Г. Пичугин, Ю.М. Таиров Технология полупроводниковых приборов. — М.: Высш. шк., 1984. — 288 с.
3. Технология полупроводниковых приборов и изделий микроэлектроники. В 10 кн. Кн. 1.— М.: Высш. шк., 1989. — 223 с.
4. Е. А. Ефимов, И. Г. Грусалимчик Электрохимия германия и кремния. — М.: , 1963.
5. У. Моро Микрофотография: В 2-х ч. Ч. 2: Пер. с англ. —М.: Мир, 1990.- 632 с.
6. В.Д. Жураков, К.Г. Марин, Б.В. Стрижнов Исследование процесса плазмохимического глубокого травления пластин кремния // Электронная техника. Сер. 3. Микроэлектроника, 1982. № 5. — 6.
7. В. М. Колешко, А. А. Ковалевский Поликристаллические пленки полупроводников в микроэлектронике. —Минск: Наука и техника, 1978. — 344 с.
8. A. Splinter, O. Bartels, W. Benecke Thick porous silicon formation using implanted mask technology// Sensors and Actuators, В 76 (2001), 354–360.
9. Chazalviel J.-N., Wehrspohn R.B., Ozanam F. Electrochemical preparation of porous semiconductors: from phenomenology to understanding // Materials Science and Engineering. 2000. v. B69 — 70. p. 1.
10. Z. Liao, B. Tsaur, J. Mayer, Appl. Phys. Lett. 34, 24 (1979).
11. M. Aboelfotoh, R. von Gutfeld, J. Appl. Phys. 43, 3792 (1972).
12. A. Gieles, G. Somers / Philips Techn. Rev., 1973, v. 33, № 1, p. 14–20.
13. В.М. Колешко, И.А. Таратын, А.В. Сергейченко Интегральные микросенсоры — основные элементы «электронного носа» для мониторинга газовых сред// Сб. научных трудов «Машиностроение», Минск, 2001. Вып. 17, с. 443–445.
14. В.И. Хитько, В.М. Колешко, И.А. Таратын, А.В. Сергейченко Проектирование полупроводникового акселерометра для микросистем// Сб. научных трудов «Современные методы проектирования машин. Расчет, конструирование и технология изготовления», Минск, 2002. Вып. 1. В 3-х томах, т. 1, с. 190–193.

УДК543.13+546.07.654

Н.Н. Костюк, Т.А. Дик, Н.В. Терешко

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ LA В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ

*Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко
Минск, Беларусь*

Практически ни одно из современных наукоемких производств не обходится без продукции препаративной электрохимии [1]. Это и новые материалы с уникальными свойствами для микроэлектроники, лазерной техники, летучие соединения металлов,