

## САМОФОРМИРОВАНИЕ МИКРОРЕЛЬЕФА ПОВЕРХНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ ПРИ АНИЗОТРОПНОМ ТРАВЛЕНИИ

In this report the influence of concentration and temperature of KOH solutions on etching rate of Si-monocrystals is investigated. Activation energy and also the type of Si-microplanes self-formed in the course of etching near right angles of oxide masks, the sides of which are oriented in various crystallographic directions on Si (100) surface were determined. Analogous datas were obtained for KOH solutions with isopropanol (IPA) addition.

Анизотропное травление является ключевым этапом в изготовлении перспективных микро- и наноприборов на основе монокристаллического кремния. Оно используется для получения точно определенных форм травления с помощью химических масок, стороны которых ориентированы в определенных кристаллографических направлениях. Развитие нанотехнологий требует тщательного изучения особенностей рельефа травленных поверхностей и механизмов их образования. В настоящее время из всех неорганических травителей наибольшее значение для кремния имеет водный раствор КОН, позволяющий получать удовлетворительные конечные поверхности травления при умеренной скорости растворения. Несмотря на значительный прогресс в области технологии обработки кремния, детальный механизм образования элементов рельефа на поверхности кристалла при щелочном анизотропном травлении остается неизвестным. Это можно объяснить сложностью процессов на монокристаллической поверхности, особенно вблизи края маски. До сих пор существуют несоответствия между экспериментальными данными, касающимися исследований микрорельефа вблизи прямых углов химических масок на поверхности (100) кремния в водных растворах КОН. В литературе имеются сведения о формировании микроплоскостей с различной ориентацией (hkl) при одинаковых условиях проведения эксперимента [1–4].

Цель данной работы – получить более определенную экспериментальную информацию о процессе самоформирования элементов рельефа.

Травление проводилось в растворах КОН с концентрацией в диапазоне 8–14 моль/л, а также в аналогичных растворах с добавлением изопропилового спирта (ИПС) до степени насыщения при 60–80 °С. В эксперименте использовались полированные образцы монокристаллического кремния марки БКДБ-12, ориентированные в плоскости (100), с нанесенной оксидной маской типа «Квадрат» толщиной 0,27 мкм (рис. 1). После травления в заданных условиях определялись скорость и эффективная энергия активации процесса, а также исследовался микрорельеф поверхности вблизи прямых углов масок с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) LEO-1420 и микрогонометра, созданного на основе микроинтерферометра Линника МИИ-4.

В каждом эксперименте определялось отношение индексов Миллера  $[h/k]$  для каждой из самоформирующихся микроплоскостей (примеры приведены на рис. 2). Плоскости 1 и 4, появляющиеся вблизи линейных краев маски, известны как (111) и (001) для рис. 2 а и 2 б соответственно. В проведенных экспериментах это было подтверждено. Кристаллографическая ориентация плоскостей 2 и 3 изменяется в соответствии с условиями эксперимента. Нами изучались особенности формирования именно таких микроплоскостей, хотя они не единственные из тех, что самоформируются вблизи прямых углов масок (см. рис. 2).

Из данных, полученных в результате эксперимента (табл. 1, 2), можно сделать ряд заключений.

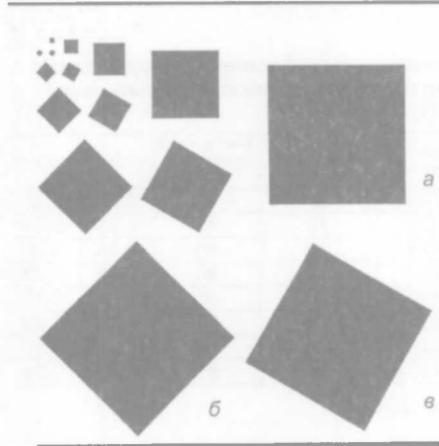


Рис. 1. Оксидная маска типа «Квадрат»: а, б, в – фигуры маски, стороны которых на поверхности (100) кристалла были ориентированы в кристаллографических направлениях [011], [001] и [011]+30° соответственно

1. Температура и концентрация водных растворов КОН не оказывают существенного влияния на тип микроплаток, самоформирующихся вблизи прямых углов маски, стороны которой ориентированы в кристаллографических направлениях [001] и [011]. В частности, установлено, что в случае ориентации [001] самоформируются микроплатки, отношение  $[h/k]$  которых изменяется от 0,31 до 0,36. Если же прямые углы маски образованы сторонами в кристаллографическом направлении [011], то самоформируются плоскости с отношением  $[h/k]$  в пределах 0,22–0,29.

2. В растворах КОН+ИПС на тип самоформирующихся при травлении микроплаток оказывает влияние

не только кристаллографическое направление маски, но и концентрация раствора КОН. Установлено, что при концентрациях от 8 до 14 моль/л  $[h/k]$  изменяется от 0,28 до 0,44 для микроплаток со сторонами, ориентированными в кристаллографическом направлении [001], и от 0,23 до 0,40 – для микроплаток со сторонами, ориентированными в направлении [011].

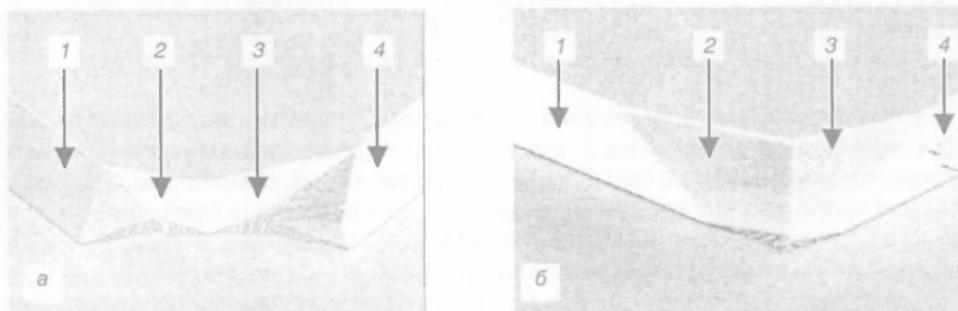


Рис. 2. СЭМ-изображения ( $\times 10\,000$ ) микроплаток, самоформирующихся в окрестностях прямых углов маски, стороны которой ориентированы в кристаллографических направлениях [011] (а) и [001] (б)

3. При добавлении ИПС к раствору КОН с концентрацией 8 моль/л при 60 °С скорость травления уменьшается на 20 % относительно водного раствора КОН, тогда как добавление ИПС к растворам 10, 12 и 14 моль/л КОН к изменению скорости травления не приводит. Такая зависимость объясняется маскирующим действием ИПС, которое обусловлено его адсорбционными свойствами. Добавление ИПС к растворам 8, 10, 12 и 14 моль/л КОН при 80 °С скорости травления существенно не меняет.

4. При росте концентрации КОН энергия активации процесса травления повышается, что можно объяснить затруднением отвода продуктов реакции от поверхности травления. Аналогичная картина наблюдается и для растворов КОН/ИПС.

5. Добавление ИПС к раствору с низкой, 8 моль/л концентрацией КОН приводит к повышению энергии активации, что является следствием декорирования поверхности при адсорбции молекул спирта, а также высокой вязкости травителя, затрудняющей отвод продуктов реакции от поверхности кремния. При повышении концентрации КОН значения энергии активации в растворах КОН/ИПС и КОН сближаются.

Таблица 1

Отношения индексов Миллера  $[h/k]$  микропоскоостей, сформировавшихся вблизи прямых углов маски.  $[001]$  и  $[011]$  – ориентация линейных краев квадратной маски на плоскости (100)

Раствор травления	Концентрация КОН, моль/л	Температура травления, °С	$h/k[001]^*$	$h/k[011]^*$	Раствор травления	Концентрация КОН, моль/л	Температура травления, °С	$h/k[001]^*$	$h/k[011]^*$
КОН	8	60	0,34	0,24	КОН	8	80	0,35	0,22
КОН	10	60	0,31	0,24	КОН	10	80	0,35	0,29
КОН	12	60	0,32	0,25	КОН	12	80	0,36	0,29
КОН	14	60	0,35	0,22	КОН	14	80	0,35	0,23
КОН/ИПС	8	60	0,44	0,38	КОН/ИПС	8	80	0,28	0,40
КОН/ИПС	10	60	0,34	0,31	КОН/ИПС	10	80	0,33	0,33
КОН/ИПС	12	60	0,31	0,26	КОН/ИПС	12	80	0,36	0,29
КОН/ИПС	14	60	0,35	0,23	КОН/ИПС	14	80	0,35	0,24

Примечание. \* Точность измерения составляет  $\pm 0,04$ .

Таблица 2

Скорость травления поверхности (100) кремния в растворах КОН и КОН/ИПС и энергия активации процесса травления (100) поверхности кремния в растворах КОН и КОН/ИПС

Условия травления* (T=60 °С)	Скорость травления, мкм/мин	Условия травления** (T=80 °С)	Скорость травления, мкм/мин	Энергия активации, кДж/моль
8 моль/л КОН	0,35	8 моль/л КОН	1,01	51,7
8 моль/л КОН/ИПС	0,28	8 моль/л КОН/ИПС	0,97	60,2
10 моль/л КОН	0,27	10 моль/л КОН	0,84	55,1
10 моль/л КОН/ИПС	0,26	10 моль/л КОН/ИПС	0,86	61,0
12 моль/л КОН	0,21	12 моль/л КОН	0,71	59,6
12 моль/л КОН/ИПС	0,21	12 моль/л КОН/ИПС	0,74	61,7
14 моль/л КОН	0,18	14 моль/л КОН	0,67	63,9
14 моль/л КОН/ИПС	0,18	14 моль/л КОН/ИПС	0,69	65,4

Примечание. \* Точность измерения составляет  $\pm 0,03$  мкм/мин, \*\* –  $\pm 0,8$  кДж/моль.

Итак, нами были определены зависимости скорости растворения и эффективной энергии активации процесса растворения поверхности (100) монокристалла кремния, а также типа микропоскоостей, сформировавшихся вблизи краев и углов квадратных масок, стороны которых ориентированы в кристаллографических направлениях  $[001]$  и  $[011]$ , от концентрации КОН в диапазоне 8–14 моль/л и от температуры (60 и 80 °С). Аналогичные данные получены для растворов с добавлением ИПС. Наблюдаемые явления в целом объясняются особенностями молекулярных процессов, протекающих на монокристаллической поверхности. Детали этих процессов изучаются. Полученные результаты могут быть использованы при совершенствовании технологий производства полупроводниковых приборов различного назначения на основе монокристаллов кремния, в частности при конструировании форм масок с компенсацией усечения углов, а также при совершенствовании теорий растворения монокристаллов.

1. Seidel H., Csepregi L., Heuberger A., Baumgartel H. // J. Electrochem. Soc. 1990. Vol. 137. P. 3612.

2. Offereins H.L., Kuhl K., Sandmaier H. // Sensors and Actuators. 1991. № A25-27. P. 9.

3. Yukhnevich A.V., Shuvajev L.E., Novik A.F. // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures. New Jersey; London; Singapore; Hongkong, 1995. P. 205.

4. Zubei I. // Sensors and Actuators. 2001. № A94. P. 76.

Поступила в редакцию 09.01.2004.

**Екатерина Александровна Хижняк** – аспирант кафедры неорганической химии. Научный руководитель – А.В. Юхневич.

**Анатолий Викторович Юхневич** – кандидат физико-математических наук, доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории физико-химических методов исследования НИИФХП БГУ.