

УДК 546.28:539.211

А. Е. УСЕНКО, А. В. ЮХНЕВИЧ

ФОРМИРОВАНИЕ МИКРО- И НАНОРЕЛЬЕФА ПОВЕРХНОСТИ (001) МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ ПРИ ТРАВЛЕНИИ ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ КОН

Анизотропное растворение в сочетании с химическим маскированием является одним из важнейших технологических этапов изготовления современных микроприборов (электромеханических, оптических, химико-аналитических) на основе монокристаллического кремния. В настоящее время в полупроводниковой технологии для изготовления различных микро- и наноструктур наиболее широко применяются неорганические анизотропные травители на основе водных растворов КОН, в том числе с различными модифицирующими добавками [1, 2]. Однако особенности формообразования таких структур и отдельных элементов рельефа их поверхностей даже в чистых растворах КОН изучены недостаточно. В частности, одним из нерешенных вопросов является характер усечения выпуклых углов формируемых микроструктур. Например, нет ясности относительно кристаллографической ориентации микроплоскостей, самоформирующихся в результате травления поверхности монокристаллов кремния (001) вблизи вершины выпуклого прямого угла химической маски. Имеются существенные противоречия относительно ориентации низкоиндексных микроплоскостей, формирующихся в идентичных экспериментальных условиях вблизи прямого угла маски с ориентацией сторон типа $\langle 110 \rangle$ [3–5]. Отсутствуют сведения об ориентации плоскостей, возникающих вблизи вершины выпуклого прямого угла химической маски со сторонами, ориентированными в направлении типа $\langle 100 \rangle$. Знание кристаллографических индексов Миллера таких плоскостей необходимо для реализации изготовления деталей предельно миниатюрных кремниевых приборов, а также для совершенствования теорий анизотропного растворения монокристаллов кремния [6–8].

Цель данной работы — выявление характера зависимости ориентации плоскостей, самоформирующихся вблизи вершины выпуклого прямого угла маски при травлении (001) поверхности монокристаллического кремния в водных растворах КОН, от условий эксперимента (концентрации КОН, температуры травления, кристаллографической ориентации сторон маски).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе исследовали рельеф поверхности (001) бездислокационного монокристаллического кремния марки БКДБ-12, формирующийся вблизи выпуклых прямых углов химической маски. Оксидные или нитридные маски толщиной 0,2 мкм изготавливали методом микрофотолитографии. На рис. 1 представлена топология используемого типа маски. Такая топология позво-

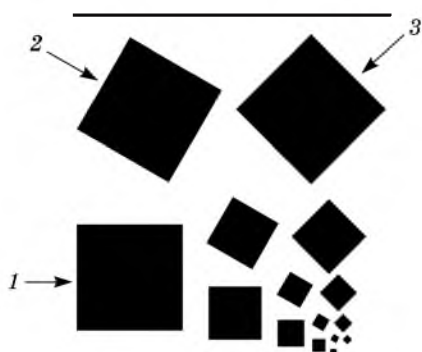


Рис. 1. Топология маски:

1 — ряд квадратов с ориентацией краев в направлении типа $\langle 110 \rangle$; 2 — ориентация краев маски 30° к направлению $\langle 110 \rangle$; 3 — ориентация краев маски типа $\langle 100 \rangle$

ляла в одном опыте выявить характер зависимости микро- и нанорельефа исследуемой поверхности от формы и кристаллографической ориентации края маски, от толщины стравленного слоя (времени растворения). В данной работе представлены результаты исследования особенностей микро- и нанорельефа, формирующегося вблизи линейных краев и прямых углов маски с ориентацией сторон типа $\langle 110 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$.

Травление исследуемой поверхности проводили в водных растворах КОН с концентрациями 8—16 моль/дм³ (с точностью $\pm 0,1$ моль/дм³) при температурах 60—80 °С (с точностью $\pm 0,1$ °С) в режиме постоянного перемешивания. Концентрацию растворов устанавливали методом кислотно-основной титриметрии, а также по плотности раство-

ров. Реактор травления был оборудован обратным холодильником, предотвращающим испарение раствора.

Особенности ориентации и формы элементов рельефа после растворения кремния в заданных экспериментальных условиях изучали при помощи сканирующего электронного микроскопа LEO-1420 и микрогоноиметра, сконструированного на основе микроинтерферометра МИИ-4. На рис. 2 показан пример структур, формирующихся в результате растворения маскированной поверхности (001)-типа при ориентации краев маски в $\langle 110 \rangle$ - и в $\langle 100 \rangle$ -направлениях.

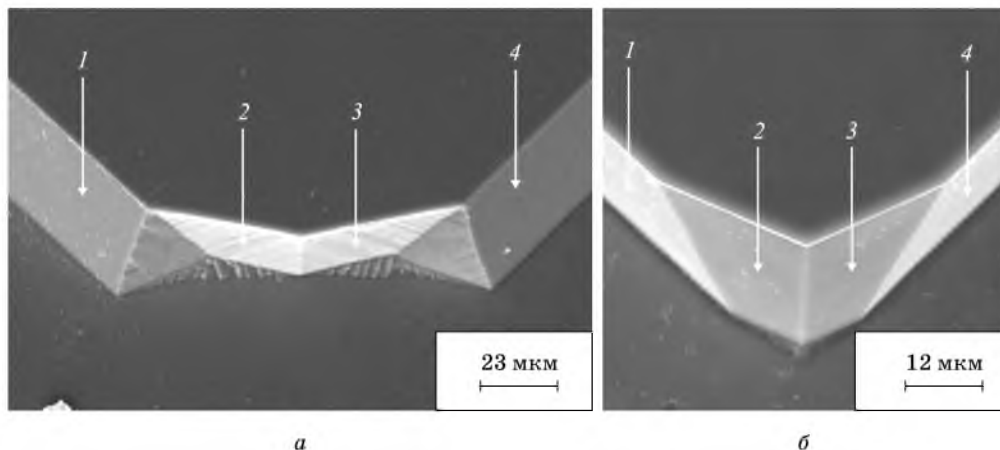


Рис. 2. СЭМ-изображения структур, самоформирующихся в результате растворения маскированной поверхности (001) при ориентации краев маски:

(а) типа $\langle 110 \rangle$, (б) типа $\langle 100 \rangle$

1, 4 — плоскости, самоформирующиеся вблизи линейного края маски; 2, 3 — плоскости, самоформирующиеся вблизи вершины выпуклого прямого угла маски.

Растворение проводили в 12 М растворе КОН при температуре 80 °С

Основными объектами исследования являлись плоскости, возникающие вблизи вершины выпуклого прямого угла маски (на рис. 2 обозначены как 2, 3), а также плоскости, формирующиеся в окрестности линейного края маски (на рис. 2 обозначены как 1, 4). В каждом эксперименте для нахождения индексов Миллера (hkl) формирующихся плоскостей измеряли угол между линией пересечения данной плоскости с базовой поверхностью (001) и стороной прямого угла маски (обозначаемый далее как угол α), а также угол между данной плоскостью и нормалью к базовой поверхности (001) (обозначаемый далее как угол γ).

После каждого этапа растворения определяли нормальные скорости травления базовой поверхности (001), а также исследуемых самоформирующихся микрограней.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе исследования было установлено, что микроплоскости, самоформирующиеся вблизи вершины выпуклого угла маски, не являются совершенными гранями кристалла. Они характеризуются некоторым общим изгибом, проявляющимся в виде нелинейности верхнего и нижнего края, а также непараллельности этих краев. Поверхности этих микрограней имеют сложный нанорельеф (см. рельеф микрограней 2, 3, рис. 2, а). В ходе эксперимента определяли кристаллографическую ориентацию основной части таких микрограней — микрообласти, располагающейся в непосредственной близости к химической маске. Ориентация этих областей зависит от концентрации КОН и температуры травления. Пример этих зависимостей показан на рис. 3, а численные данные представлены в таблице.

Характеристики микроплоскостей, формирующихся вблизи выпуклого прямого угла маски при различных экспериментальных условиях

Ориентация края маски	$T, ^\circ\text{C}$	$C_{\text{кон}}, \text{ моль/дм}^3$	α°	γ°	$h : k : l^*$
<110>	60	10	31,3	9,0	41:10:7
		12	33,3	10,5	48:10:9
		14	32,0	10,0	43:10:8
		15	29,6	12,5	36:10:8
		16	25,0	18,5	28:10:10
	80	10	31,6	9,5	42:10:7
		12	32,0	10,5	43:10:8
		14	31,0	12,0	40:10:9
		15	29,0	11,5	35:10:7
		16	28,3	14,0	33:10:9
<100>	60—80	10	24,5	15,5	22:10:7
		12	25,3	15,0	21:10:6
		14	25,3	14,0	21:10:6
		15	25,0	11,0	21:10:5
		16	24,3	10,5	22:10:5

* Значения индексов h, k, l округлены до целых чисел при $k = 10$.

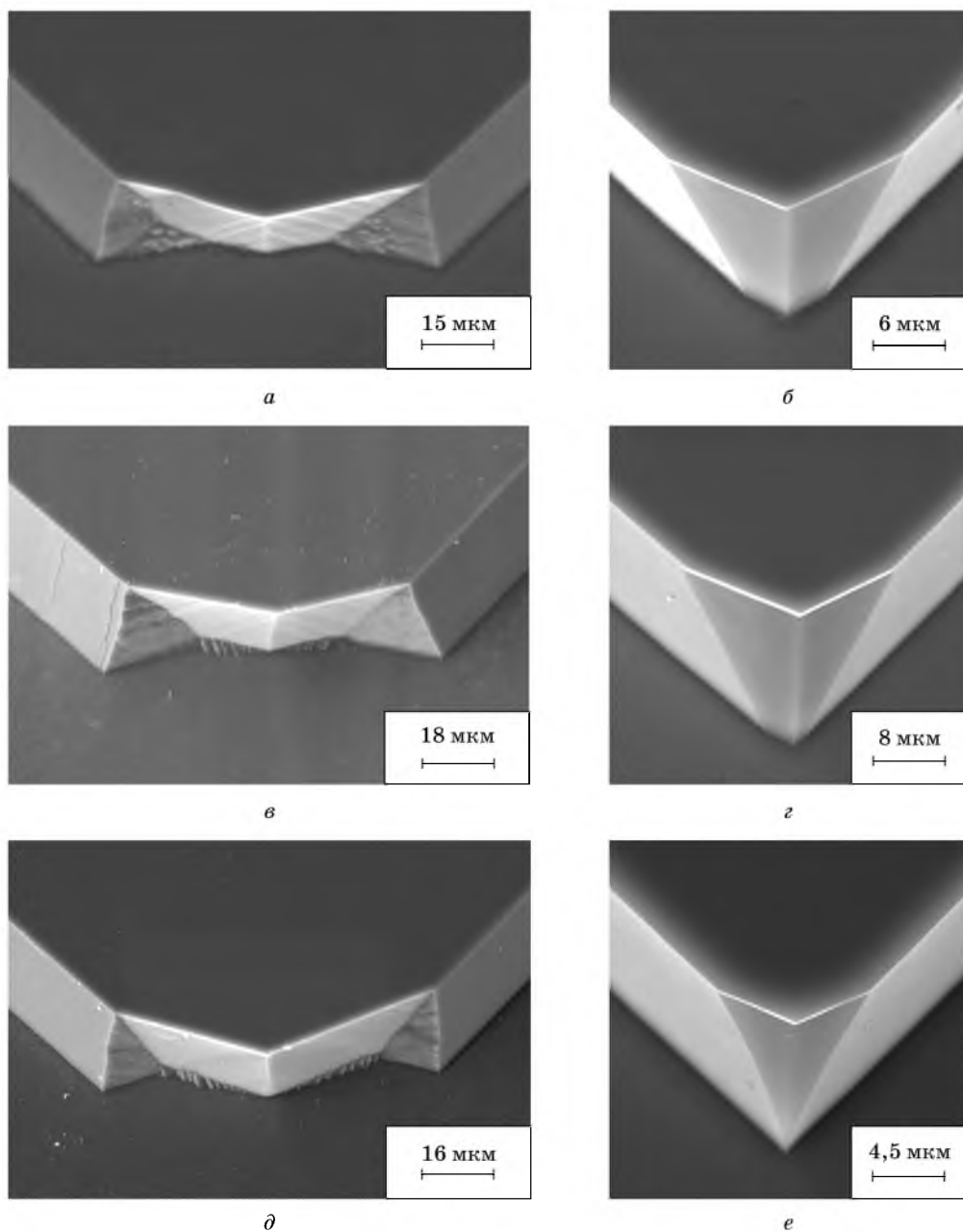


Рис. 3. СЭМ-изображения структур, самоформирующихся вблизи вершины выпуклого угла маски в результате растворения поверхности (001) в растворах КОН различной концентрации (ориентация краев маски: слева — $\langle 110 \rangle$, справа — $\langle 100 \rangle$):

$a, б$ — 12 моль/дм³; $в, г$ — 14 моль/дм³, $д, е$ — 16 моль/дм³.

Растворение проводили при температуре 60 °С

В отличие от данных зависимостей, микрогрani, возникающие вблизи линейных краев маски, характеризуются постоянной кристаллографической ориентацией во всем диапазоне заданных концентраций КОН и температур. Так, вблизи краев маски типа $\langle 110 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ наблюдалось формирование семейства плоскостей типа $\{111\}$ и $\{100\}$ соответственно.

Особенности рельефа, формирующегося вблизи выпуклого прямого угла маски. Как отмечено выше, характер рельефа вблизи вершины выпуклого прямого угла маски зависит от условий растворения: кристаллографической ориентации сторон угла, концентрации травителя и температуры травления. Например, при содержании КОН 8—10 моль/дм³, соответствующем началу изучаемого диапазона концентраций, вблизи выпуклого угла маски как $\langle 110 \rangle$ -, так и $\langle 100 \rangle$ -типа наблюдалось формирование сложного трудно идентифицируемого микро- и нанорельефа. Однако характер рельефа для этих двух ориентаций сторон угла различен.

В диапазоне концентраций КОН 12—16 моль/дм³ для микроплоскостей, самоформирующихся вблизи вершины выпуклого угла маски со сторонами типа $\langle 110 \rangle$, угол α с увеличением содержания травителя уменьшается, а угол γ — увеличивается (таблица). В этом же диапазоне концентраций при ориентации краев маски в направлении типа $\langle 100 \rangle$ содержание КОН практически не влияет на угол α исследуемых микрограней. Следовательно, отношение индексов Миллера k/h остается постоянным. При этом с увеличением концентрации КОН уменьшается угол γ с соответствующим изменением отношения l/k .

С повышением концентрации КОН изменяется не только кристаллографическая ориентация основной части самоформирующихся микрограней, но и рельеф их поверхностей. Так, с повышением содержания КОН в исследуемом диапазоне концентраций происходит выглаживание сложного рельефа поверхностей микрограней. Такой эффект связан с увеличением роли диффузионной составляющей в процессе удаления атомов кремния в вязких щелочных растворах.

Повышение температуры при растворении оказывает влияние на кристаллографическую ориентацию основной части плоскостей, образующихся под прямым углом маски (см. таблицу). Особенно заметно влияние температуры для микрограней, самоформирующихся в окрестности вершины выпуклого угла маски со сторонами типа $\langle 110 \rangle$. Например, при концентрации 16 моль/дм³ с повышением температуры травления от 60 до 80 °С значение наклона α увеличивается в среднем на 3°, а наклона γ — уменьшается на 4°. Повышение температуры не приводит к существенному изменению кристаллографической ориентации основной части плоскостей, образующихся вблизи выпуклого угла со сторонами типа $\langle 100 \rangle$ во всем исследуемом диапазоне концентраций КОН.

Так же, как и при увеличении концентрации травителя, повышение температуры растворения способствует формированию более гладкого субмикронного рельефа поверхностей самоформирующихся микрограней.

Скорость растворения. В дополнение к результатам, полученным ранее в работе [9], в которой были определены скорости травления поверхности

(001) в различных экспериментальных условиях, в данной работе эти скорости измеряли в расширенном диапазоне концентраций КОН (выше 14 моль/дм³). Так, при концентрации КОН 15 моль/дм³ и температурах 60 и 80 °С нормальная скорость травления поверхности (001) составляет 0,09 и 0,34 мкм/мин соответственно; при концентрации КОН 16 моль/дм³ и таких же температурах — 0,04 и 0,28 мкм/мин соответственно. Определяли также нормальные скорости травления самоформирующихся микропоскоостей. Установлено, что эти скорости выше нормальной скорости травления базовой поверхности во всех изученных экспериментальных условиях. Причем отношение этих скоростей к нормальной скорости травления базовой поверхности составляет: для выпуклого угла с кристаллографической ориентацией сторон типа <110> — 1,4, для ориентаций типа <100> — 1,7. Такое соотношение скоростей травления исследуемых плоскостей определяет форму 3D-структур, образующихся в результате усечения выпуклых прямых углов маски при растворении поверхности (001) в изучаемых экспериментальных условиях.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что микропоскоости, формирующиеся при травлении монокристаллов кремния в растворах КОН вблизи вершины выпуклого прямого угла маски, не являются идеальными низкоиндексными гранями кристалла.

2. Показано, что кристаллографическая ориентация основной части микропоскоостей, самоформирующихся вблизи вершины выпуклого прямого угла маски, а также детали морфологии этих микропоскоостей существенно зависят от кристаллографического направления края маски, концентрации КОН (8—16 моль/дм³) и температуры растворения (60—80 °С).

3. Определены нормальные скорости травления микропоскоостей, формирующихся вблизи вершины прямого угла маски в изученных экспериментальных условиях. Эти скорости превышают нормальную скорость травления базовой поверхности не более чем в два раза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zubel I. // Sensors and Actuators A. 2000. Vol. 84. P. 116—125.
2. Cho W.-J., Chin W.-K., Kuo Ch.-T. // Sensors and Actuators A. 2004. Vol. 116. P. 357—368.
3. Mayer G. K., Offereins H. L., Sandmaier H. et al. // J. Electrochem. Soc. 1990. Vol. 137, № 12. P. 3947—3951.
4. Shikida M., Nanbara Ken-ichi, Koizumi T. et al. // Sensors and Actuators A. 2002. Vol. 97—98. P. 758—763.
5. Puers B., Sansen W. // Sensors and Actuators A. 1990. Vol. 21—23. P. 1036—1041.
6. Wilke N., Morrissey A. // J. Micromech. Microeng. 2007. Vol. 17. P. 238—244.
7. Sasaki H., Shikida M., Sato K. // IEEEJ Transactions on Electrical and Electronic Engineering. 2007. Vol. 2. P. 340—347.
8. Biswas K., Das S., Kal S. // Microelectronics J. 2006. Vol. 37. P. 765—769.
9. Хижняк Е. А., Усенко А. Е., Юхневич А. В. // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2006. Вып. 3. С. 182—187.