5. *Zhang H. G., Doyle J. A., Kenna C. C.* et al. // Electrochimica Acta. 1996. Vol. 41. P. 389—395.
6. *Zhike Wang, Donghui Chen, Liang Chen* // Minerals Engineering. 2000. Vol. 20. P. 581—590.
7. *Zhike Wang, Donghui Chen, Liang Chen* // Hydrometallurgy. 2007. Vol. 89. P. 196—206.
8. *Буркат Г. К.* Серебрение, золочение, палладирование и родирование. Л. : Машиностроение, Ленингр. отд-ние, 1984. 86 с.
9. *Кунтый О. И., Зозуля Г. И., Курилец О. Г.* // Цветная металлургия. 2007. Т. 6. С. 31—36.
10. *Despic A. R., Draic D. M., Sepa D.* // Electrochimica Acta. 1966. Vol. 11. P. 507—515.
11. *Емельянов Ю. Е., Татаринов А. П., Бывальцев В. Я.* // Пат. 2087567 РФ. 1997.
12. *Richard A.* // Pat. 4082546 US. 1976.
13. *Vorobyova T. N., Poznyak S. K., Rimskaya A. A.* // Met. Finish. 2002. Vol. 100. P. 26—28.
14. *Tselesh A. S., Lee H. K., Vorobyova T. N.* // Trans. Inst. Met. Finish. 2006. Vol. 84. P. 206—208.
15. *Guerra E., Dreisinger D. B.* // Hydrometallurgy. 1999. Vol. 51. P. 155—172.

Поступила в редакцию 02.09.2010.

УДК 546.28:539.211

А. Е. УСЕНКО, А. В. ЮХНЕВИЧ

ФОРМИРОВАНИЕ РЕЛЬЕФА ПОВЕРХНОСТИ (001) МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО Si ПРИ ТРАВЛЕНИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КОН С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ K_2CO_3

НИИ физико-химических проблем
Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

Одной из важнейших задач в процессе создания современных кремниевых микро- и наноприборов различного назначения (MEMS, оптических, химико-аналитических) является умение прецизионно и воспроизводимо формировать 3D-структуры с элементами заданной ориентации [1, 2]. Для решения таких задач широко применяется анизотропное растворение маскированных поверхностей монокристаллов кремния в различных неорганических и органических травителях [3, 4]. Среди неорганических анизотропных травителей наибольшее распространение получили водные растворы KOH, в том числе с различными модифицирующими добавками (спирты, ПАВ, окислители) [5—7]. Они позволяют формировать разнообразные объемные микро- и нанообъекты с поверхностями различной кристаллографической ориентации. Однако особенности формирования таких поверхностей и отдельных элементов их рельефа даже в чистых растворах KOH (без добавок) экспериментально изучены недостаточно [1].

В частности, это относится к процессу формообразования технологически важной поверхности (001) кристалла кремния вблизи вершины выпуклого угла химической маски. При растворении происходит усечение ожидаемых выпуклых углов 3D-микроструктур, возникающих под выпуклыми углами маски. Это является следствием самоформирования специфических наклонных «усекающих» поверхностей. Имеющиеся в литературе данные об особенностях морфологии таких поверхностей и кристаллографической ориентации основных плоских микроучастков (микрообласть, располагающаяся в непосредственной близости от химической маски) этих поверхностей противоречивы [1, 8—12]. Нет достаточной ясности в физико-химической природе основных факторов, определяющих особенности формообразования таких поверхностей [13]. Знание этих факторов необходимо для осуществления воспроизводимого в деталях формирования конструкционных элементов кремниевых микроприборов.

Ранее нами было показано, что усекающие поверхности не являются низкоиндексными плоскостями, а кристаллографическая ориентация их плоских участков существенно зависит от ориентации сторон маски на исходной поверхности и непрерывно изменяется с изменением концентрации и температуры раствора KOH [14, 15]. Кроме перечисленных выше условий на особенности формообразования усекающих поверхностей может оказывать влияние материал маски (механические напряжения на границе маска — подложка и, как следствие, генерирование дефектов), маскирующее действие выделяющихся в процессе травления газообразных продуктов реакции, а также примесей, присутствующих в исходном реактиве [13]. Известно, что в процессе промышленного способа получения KOH электролизом, последующего приготовления и эксплуатации водных растворов гидроксида происходит интенсивное поглощение атмосферного CO_2 с образованием K_2CO_3. Согласно требованиям, предъявляемым к реактивам KOH, используемым в полупроводниковой промышленности, содержание K_2CO_3 не должно превышать 0,5 масс. % [16, 17]. Однако в научной литературе отсутствуют сведения о возможном влиянии K_2CO_3 на формирование усекающих поверхностей при растворении (001) Si в KOH.

Цель данной работы оценить влияние K_2CO_3 на особенности формообразования поверхности (001) Si вблизи выпуклого прямого угла химической маски (типа <110> и <100>) в водных растворах KOH.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В эксперименте исследовали рельеф поверхности (001) монокристаллов кремния марки БКДБ-12 вблизи выпуклых прямых углов микрофотолитографически сформированной оксидной или нитридной маски. Стороны выпуклых углов маски ориентировали в направлениях типа <110> и <100>. Детали эксперимента, касающиеся изготовления маски, более подробно описаны в работах [14, 15].

Для оценки влияния K_2CO_3 на особенности самоформирования усекающих поверхностей готовили три серии растворов с концентрациями KOH 12 и 14 моль/дм^3. Первая серия растворов (серия I) готовилась из реактива квалификации ч. д. а. с содержанием K_2CO_3 менее 0,5 масс. %. Для приготовления второй серии растворов (серия II) использовали реактив квалификации ч. д. а. с повышенным содержанием K_2CO_3. Третья серия растворов (серия III) готовилась

добавлением K_2CO_3 (ч. д. а.) к растворам серии II в количестве, близком к пределу насыщения в системе КОН—H_2O при температуре 25 °С [18]. В процессе приготовления и титрования растворов с целью сокращения поглощения атмосферного CO_2, а также уменьшения ошибки в определении концентраций использовали бидистиллированную воду, которая хранилась в резервуаре с пробкой, снабженной хлоркальциевой трубкой, заполненной натронной известью. Концентрацию КОН и K_2CO_3 в растворах устанавливали методом кислотно-основного титрования с двумя индикаторами: фенолфталеином и метилоранжем [19]. Результаты определения концентрации K_2CO_3 приведены в табл. 1.

Таблица 1

Состав растворов травления

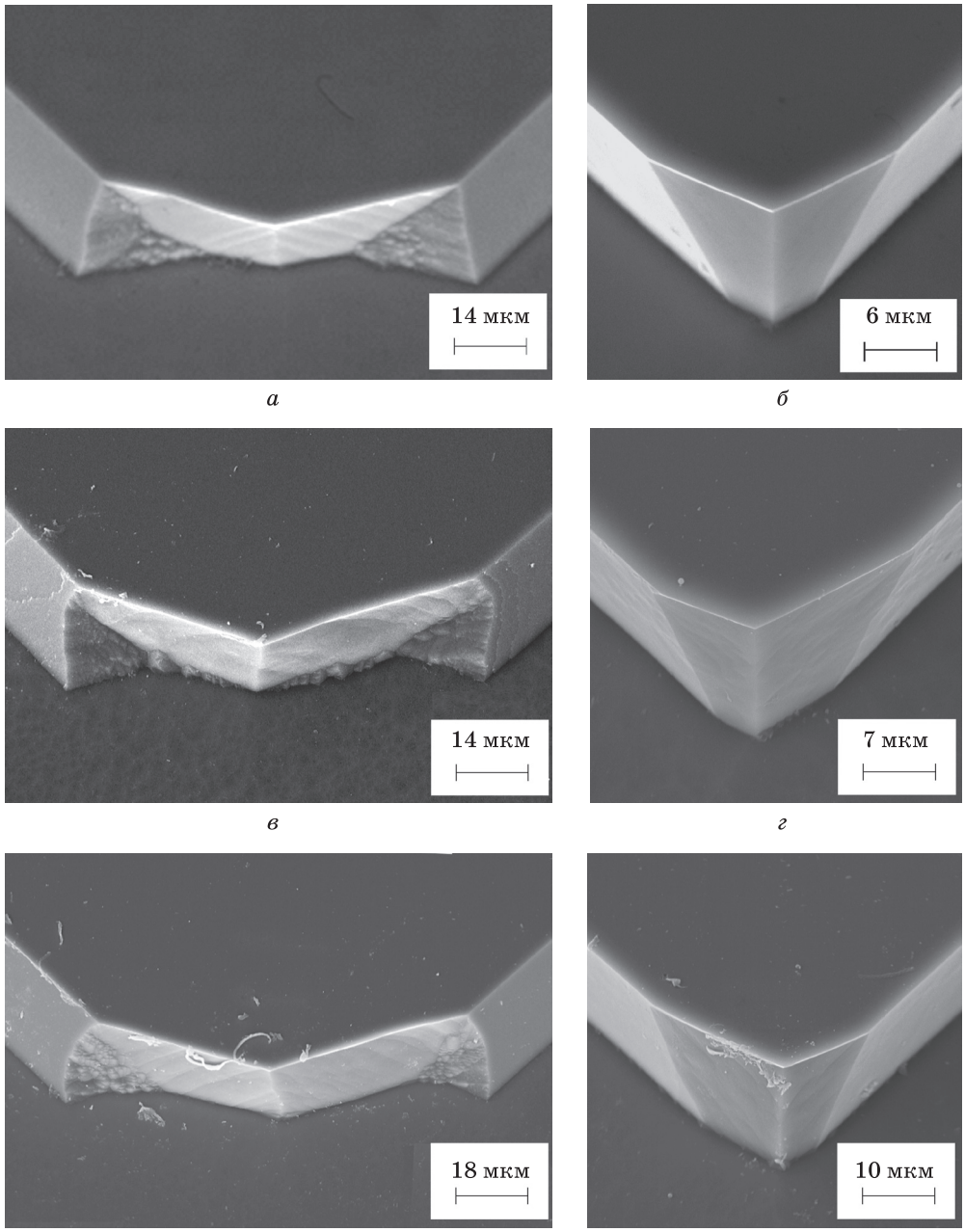
Конц. КОН, моль/дм^3	Концентрация K_2CO_3, моль/дм^3		
	Серия I	Серия II	Серия III
12	< 0,05*	0,13	1,23
14	< 0,05	0,24	0,80

* Погрешность в определении концентраций составляет 0,05 моль/дм^3.

Травление проводили в растворах, состав которых указан в табл. 1, при температурах 60 и 80 °С в режиме постоянного перемешивания. Результирующий рельеф исследуемой поверхности изучали при помощи сканирующего электронного микроскопа LEO-1420 и микрогониометра, сконструированного на основе микроинтерферометра МИИ-4. Особенности определения кристаллографической ориентации поверхностей, самоформирующихся под вершиной выпуклого прямого угла маски, рассмотрены в работах [14, 15]. После каждого этапа травления измеряли скорости травления таких поверхностей, а также базовой поверхности (001).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке показан пример рельефа, формирующегося вблизи выпуклого угла квадратной химической маски при травлении поверхности Si (001) в растворах с различным содержанием K_2CO_3. Отметим, что в этих опытах кристаллографическая ориентация поверхностей, самоформирующихся вблизи линейного края маски, не зависела от состава травителя и температуры, а определялась ориентацией края маски: вблизи края типа <100> возникали вертикальные микроповерхности типа {010}, вблизи линейного края маски типа <110> — наклонные поверхности типа {111}, что совпадает с данными, полученными в работах [14, 15] при растворении маскированной поверхности Si (001) в травителях КОН с содержанием K_2CO_3 менее 0,05 моль/дм^3. Ранее было установлено, что наиболее совершенная (плоская) часть микроповерхностей, самоформирующихся вблизи вершины выпуклого угла маски, располагается непосредственно вблизи границы их пересечения с исходной поверхностью [14, 15]. В данной работе проводили определение кристаллографической ориентации именно таких плоских участков самоформирующихся поверхностей. Из данных табл. 2 и рисунка видно, что кристаллографическая ориентация и нанорельеф этих участков зависят от содержания K_2CO_3 в изучаемых растворах КОН и температуры растворения.



а *б* *в* *г* *д* *е*

Примеры микрорельефа, самоформирующегося вблизи вершины выпуклого прямого угла маски в результате травления поверхности (001) в растворах КОН 12 моль/дм^3 с различной концентрацией K_2CO_3 при температуре 60 °С; ориентация краев маски: слева — <110>, справа — <100>:

а, *б* — менее 0,05 моль/дм^3[14, 15]; *в*, *г* — 0,13 моль/дм^3; *д*, *е* — 1,23 моль/дм^3

Таблица 2

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

Ориентация края маски	Конц. КОН, моль/дм^3		$h:k:l$		V*, мкм/мин	
			60 °С	80 °С	60 °С	80 °С
<110>	Серия I	12	48 : 10 : 9	43 : 10 : 8	0,30	1,00
		14	43 : 10 : 8	40 : 10 : 9	0,19	0,67
	Серия II	12	29 : 10 : 8	36 : 10 : 7	0,28	1,04
		14	29 : 10 : 6	35 : 10 : 6	0,20	0,75
	Серия III	12	31 : 10 : 6	28 : 10 : 6	0,23	0,90
		14	31 : 10 : 8	25 : 10 : 8	0,18	0,58
<100>	Серия I	12	28 : 10 : 8	28 : 10 : 8	0,37	1,19
		14	28 : 10 : 7	28 : 10 : 7	0,23	0,80
	Серия II	12	28 : 10 : 6	29 : 10 : 6	0,29	1,13
		14	28 : 10 : 7	28 : 10 : 8	0,23	0,80
	Серия III	12	30 : 10 : 8	29 : 10 : 4	0,23	1,02
		14	29 : 10 : 6	—	0,21	—

* Нормальная скорость травления поверхностей, формирующихся под вершиной выпуклого угла маски.

К основным особенностям растворения поверхностей, формирующихся в изучаемых экспериментальных условиях, можно отнести следующее. Повышение содержания K_2CO_3 в растворе (серии II и III) влияет на кристаллографическую ориентацию поверхностей, возникающих под вершиной выпуклого угла маски типа <110>: наблюдается уменьшение отношения их индексов Миллера h/k. Индексы этих микроповерхностей приближаются к кристаллографическим индексам микроповерхностей, самоформирующихся вблизи вершины выпуклого угла маски типа <100>. С увеличением концентрации щелочи и карбоната наблюдается также огрубление самоформирующихся микроповерхностей. Данные факты свидетельствуют о заметном изменении свойств травителя с повышением содержания K_2CO_3, т. е. о влиянии карбоната на механизм растворения Si вблизи вершины выпуклого угла маски типа <110>. Содержание K_2CO_3 не оказывает существенного влияния на характер микроповерхностей, формирующихся под вершиной выпуклого угла типа <100>.

Скорость растворения (V из табл. 2) самоформирующихся микроповерхностей чувствительна к содержанию K_2CO_3 в растворах с концентрацией КОН 12 моль/дм^3. Например, отношение скоростей травления поверхностей, формирующихся вблизи выпуклых углов масок типа <100> и <110>, для температуры 60 °С уменьшается с увеличением содержания карбоната от 1,2 до 1,0, а для 80 °С — от 1,2 до 1,1. Для концентрации КОН 14 моль/дм^3 отношение скоростей травления при температуре травления 60 °С остается неизменным, несмотря

на увеличение концентрации K_2CO_3, и составляет 1,2. При температуре 80 °С наблюдается уменьшение данного показателя при переходе от экспериментальной серии I к серии II от 1,2 до 1,1 соответственно. При этом скорость травления поверхностей, самоформирующихся вблизи вершины выпуклого угла маски типа <100> в экспериментальной серии III, не вычислялась из-за малой степени усечения и огрубления рельефа. Перечисленные факты подтверждают изменение свойств травителей КОН при повышении содержания K_2CO_3 и участие карбоната в элементарных актах удаления атомов кремния с растворяемой поверхности.

ВЫВОДЫ

1. Установлено влияние содержания K_2CO_3 в растворах КОН на тип микро- и нанорельефа, самоформирующегося вблизи вершины выпуклого прямого угла маски на поверхности Si (001) в результате травления кристалла в этих растворах. Наибольшему влиянию подвержены микроповерхности, самоформирующиеся вблизи вершины угла маски типа <110>. При увеличении концентрации карбоната кристаллографическая ориентация этих поверхностей приближается к ориентации микроповерхностей, формирующихся под вершиной выпуклого угла маски типа <100>. При этом отношение нормальных скоростей травления поверхностей стремится к 1, что свидетельствует об изменении кристаллографической избирательности травителей КОН с повышенным содержанием карбоната.

2. Полученные данные указывают на необходимость систематического контроля содержания K_2CO_3 в реактивах на основе КОН, применяемых в процессе изготовления современных кремниевых микро- и наноприборов. Результаты будут также учитываться при совершенствовании теорий и моделей растворения монокристаллов Si, в частности, при компьютерном моделировании процесса маскированного растворения поверхностей (001) и (111) кристаллов типа алмаза на основе алгоритма Монте-Карло [20].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Pal P.*, *Sato K.*, *Chandra S.* // J. Micromech. Microeng. 2007. Vol. 17. P. R 111—R 133.

2. *Zubel I.*, *Kramkowska M.* // J. Micromech. Microeng. 2005. Vol. 15. P. 485—493.

3. *Seidel H.*, *Csepregi L.*, *Heuberger A.* et al. // J. Electrochem. Soc. 1990. Vol. 137, № 11. P. 3612—3626.

4. *Shikida M.*, *Sato K.*, *Tokoro K.* et al. // Sensors Actuators. 2000. Vol. 80A. P. 179—188.

5. *Zubel I.* // Sensots Actuators. 2000. Vol. 84A. P. 116—125.

6. *Yang Ch.-R.*, *Chen P.-Y.*, *Chiou Yu.-Ch.* et al. // Sensors Actuators. 2005. Vol. 119A. P. 263—270.

7. *Michalcea C.*, *Holz A.*, *Kuwahara M.* et al. // Microelectronic Engineering. 2001. Vol. 57—58. P. 781—786.

8. *Chang Chien W. T.*, *Chang C. O.*, *Lo Y.* et al. // J. Micromech. Microeng. 2005. Vol. 15. P. 833—842.

9. *Wilke N.*, *Morrissey A.* // J. Micromech. Microeng. 2007. Vol. 17. P. 238—244.

10. *Sasaki H.*, *Shikida M.*, *Sato K.* // IEEJ Trans. 2007. Vol. 2, № 3. P. 340—347.

11. *Mayer G. K.*, *Offereins H. L.*, *Sandmaier H.* et al. // J. Electrochem. Soc. 1990. Vol. 137, № 12. P. 3947—3951.

12. *Van Kampen R. P.*, *Wolfenbuttel R. F.* // J. Micromech. Microeng. 1995. Vol. 5. P. 91—94.

13. *Schröder H.*, *Obermeier E.*, *Steckenborn A.* // J. Micromech. Microeng. 1998. Vol. 8. P. 99—103.

14. *Усенко А. Е.*, *Юхневич А. В.* // Свиридовские чтения: сб. ст. Минск, 2008. Вып. 4. С. 113—118.

15. *Усенко А. Е.*, *Юхневич А. В.* // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2009. № 8. С. 64—70.

16. Specification for potassium hydroxide pellets: SEMI C39-0699. Intr. 23.04.1999. // Book of SEMI standarts 0600. Process chemicals volume. Mountain View, 2000. 3 p.

17. Specification for potassium hydroxide pellets: SEMI C40-0699. Intr. 23.04.1999. // Book of SEMI standarts 0600. Process chemicals volume. Mountain View, 2000. 3 p.

18. *Lang A. A.*, *Sukawa A. J.* // J. Can. Chem. Soc. 1958. Vol. 36. P. 1064—1069.

19. *Васильев В. П.* Аналитическая химия. Ч. 1. М. : Высш. шк., 1989. 320 с.

20. *Юхневич А. В.*, *Майер И. А.*, *Усенко А. Е.* // Сб. докл. Междунар. науч. конф. «Актуальные проблемы физики твердого тела» (ФТТ-2009), Минск, 20—23 окт. 2009 г. Минск, 2009. Т. 2. С. 328—330.

Поступила в редакцию 15.06.2010.

УДК 541.451.124:543.53:541.128.3

**Е. В. ФРОЛОВА, Г. П. ШЕВЧЕНКО,
А. П. СТУПАК**

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА Ln-СОДЕРЖАЩИХ ТИТАНАТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДОМ АЛЮМИНИЯ

*НИИ физико-химических проблем
Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь*

Нанокристаллические титанаты стронция и кальция, активированные Pr^{3+}, привлекают пристальное внимание исследователей благодаря стабильной люминесценции в красной области [1—4]. Нерешенной является задача уменьшения размеров оксидных кристаллофосфоров без снижения интенсивности их свечения, обусловленного ростом концентрации поверхностно расположенных ловушечных центров с увеличением дисперсности систем [2—5]. Для нанокристаллов полупроводников (CdTe, CdSe, CdS и др.) указанная проблема решается за счет адсорбции на их поверхности различных органических молекул, но этот прием не подходит для нанокристаллов оксидов, допированных редкоземельными ионами, из-за неконтролируемых процессов их восстановления при термическом удалении остатков органических молекул. В работах [6—8] показано, что модифицирование поверхности оксидных кристаллофосфоров неорганическими веществами, например наноразмерным оксидом кремния или другими оксидами, может приводить не только к сохранению, но и повышению интенсивности их люминесценции при уменьшении размеров. В настоящее время для синтеза титанатов наиболее часто используют твердофазный метод, включаю-