

# ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ  
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 19684

(13) С1

(46) 2015.12.30

(51) МПК

H 01L 21/00 (2006.01)

H 01L 21/302 (2006.01)

(54)

## СПОСОБ ПРОФИЛИРОВАНИЯ ПЛАСТИНЫ ИЗ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

(21) Номер заявки: а 20121610

(22) 2012.11.23

(43) 2014.06.30

(71) Заявитель: Учреждение образования "Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники" (ВУ)

(72) Авторы: Бондаренко Виталий Парфирович; Клышко Алексей Александрович; Чубенко Евгений Борисович (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение образования "Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники" (ВУ)

(56) ТАО Y. et al. Journal of Micromechanics and Microengineering. - 2004. - V. 14. - P. 1411 - 1415.

BY 15593 C1, 2012.

RU 2106717 C1, 1998.

SU 1218857 A1, 1990.

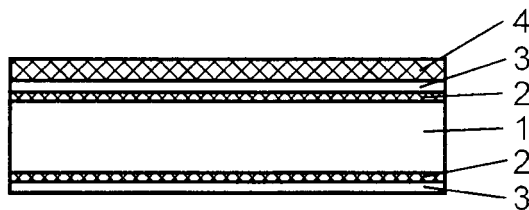
US 7067387 B2, 2006.

US 7045437 B1, 2006.

US 6884732 B2, 2005.

(57)

Способ профилирования пластины из монокристаллического кремния, в котором на поверхности пластины формируют маску из нитрида кремния с подслоем оксида кремния, далее создают в указанной поверхности локальные области пористого кремния толщиной не менее 100 мкм путем ее анодной обработки в водном растворе электролита, содержащего изопропиловый спирт и 45%-ную фтористоводородную кислоту в количестве от 40 до 60 об. %, при плотности анодного тока от 35 до 120 мА/см<sup>2</sup> и температуре раствора от 1 до 5 °С, а затем создают углубления в поверхности пластины путем удаления из нее сформированных областей пористого кремния.



Фиг. 1

ВУ 19684 С1 2015.12.30

Данное изобретение относится к электронной технике, а именно к технологии изготовления полупроводниковых приборов.

При изготовлении микроэлектромеханических (МЭМС) устройств на основе пластин монокристаллического кремния часто существует необходимость профилирования кремниевых пластин для локального формирования углублений и канавок глубиной до нескольких сотен микрометров. Для этих целей могут быть использованы: глубокое реактивно-ионное травление, дающее хороший результат, но требующее специального дорогостоящего оборудования, химическое анизотропное травление в щелочных растворах, реализуемое на кремниевых подложках с кристаллографической ориентацией (100) и позволяющее формировать углубления только трапецевидного поперечного сечения с углом наклона боковых стенок около  $54,7^\circ$ , изотропное химическое травление в кислотных растворах, характеризующееся низкой однородностью, воспроизводимостью и сложностью контроля за глубиной, и формирование слоя пористого кремния анодной обработкой в растворах фтористоводородной кислоты (HF) с последующим его селективным удалением (так называемая технология "жертвенного слоя"). Преимуществами использования пористого кремния для последующего профилирования пластин монокристаллического кремния являются простота реализации и низкая стоимость технологии и возможность формирования жертвенных слоев с различными геометрическими параметрами.

Для создания областей пористого кремния используется маскирующий слой, в котором при помощи стандартного процесса фотолитографии формируется рисунок будущих углублений и/или канавок. В качестве материала маскирующего слоя может выступать оксид кремния, фоторезист, карбид кремния, арсенид галлия, металлы, области кремния с другим типом электропроводности и нитрид кремния, а также комбинация этих слоев. При формировании слоя пористого кремния необходимо, чтобы материал маскирующего слоя не разрушался в процессе анодной обработки монокристаллического кремния в растворах, содержащих фтористоводородную кислоту. При этом для увеличения скорости анодного растворения кремния целесообразно использовать растворы с высокой концентрацией HF.

Часто используемые в микроэлектронике пленки оксида кремния, а также пленки оксида кремния, легированные бором и/или фосфором, не могут быть применены для маскирования при анодировании кремния в растворах на основе HF, так как скорость химического растворения в используемых растворах HF для данных материалов достигает 1,8-3,6 мкм/мин [1].

Пленки фоторезистов стандартных марок, используемых в микроэлектронном производстве, такие как AZ-15XX, AZ-66XX и др., непосредственно не растворяются в растворах HF, однако воздействие такой агрессивной среды в течение 5-10 мин приводит к отслаиванию фоторезиста от поверхности кремния. Ситуация усугубляется при наличии в растворе для анодирования спиртов (этанол, изопропанол), используемых для удаления пузырьков водорода с поверхности кремниевой пластины в процессе обработки [2].

Некоторые марки фоторезистов на основе эпоксидных смол, такие как SU-8, способны выдерживать длительное пребывание в растворах, содержащих HF, однако плохо удаляются с поверхности подложки (путем сжигания в плазме или при высокой температуре), что может быть неприемлемо для уже присутствующих на подложке элементов МЭМС-устройств [3, 4].

Также возможно использование в качестве маскирующих слоев пленок полупроводниковых соединений, таких как карбид кремния или арсенид галлия, практически инертных в растворах HF, но для реализации такой технологии требуется дорогостоящее оборудование для нанесения, вскрытия окон и селективного удаления [2, 5].

Некоторые благородные металлы, например золото, являются устойчивыми к воздействию фтористоводородной кислоты [2, 6], однако использование масок из таких дорогостоящих металлов при производстве МЭМС-устройств не соответствует требованиям низкой себестоимости конечных изделий.

В случае использования в качестве исходных подложек кремниевых пластин с дырочным типом проводимости, в качестве маскирующего слоя также возможно применение локальных высоколегированных областей кремния электронного типа проводимости, формируемых методом ионной имплантации [2, 7]. При отсутствии освещения поверхности пластины формирование пористого кремния в процессе анодной обработки происходит только в областях с высокой концентрацией дырок, а области с электронным типом проводимости остаются нетронутыми. Толщина формируемого слоя пористого кремния в данном случае фактически ограничивается только толщиной кремниевой пластины. Однако для реализации такого метода требуются применение дорогостоящих установок для ионной имплантации или диффузии и значительные временные затраты на легирование, кроме того, метод не может быть использован, когда в качестве исходной подложки используется кремниевая пластина электронного типа проводимости.

Нитрид кремния является распространенным маскирующим материалом в микроэлектронике. Нитрид кремния используется при локальном анодировании кремния, однако известно, что он химически растворяется в растворах фтористоводородной кислоты со скоростью 10-50 нм/мин [1, 8] при комнатной температуре. Максимальная толщина бездефектной пленки нитрида кремния, при условии осаждения на подслое оксида кремния, составляет 250-300 нм [6, 8], что ограничивает максимальное время анодной обработки 30 мин. Как следствие, толщина формируемых слоев пористого кремния при скорости роста пористого кремния 2-3 мкм/мин может достигать 60-90 мкм, однако из-за неравномерности толщины и проколов в маске нитрида кремния она будет несколько меньше. Тем не менее использование масок из нитрида кремния хорошо согласуется со стандартными технологическими процессами микроэлектроники и подходит для малых (до 30 мкм) толщин слоев пористого кремния [6, 8].

Наиболее близким к предлагаемому способу является способ, предложенный в [6], в котором на подложку из монокристаллического кремния наносилась маска из нитрида кремния толщиной 300 нм с подслоем оксида кремния толщиной 100 нм. Анодная обработка проводилась в 3 %-ном водно-спиртовом растворе фтористоводородной кислоты в течение 60 мин. За это время был получен слой пористого кремния толщиной 30 мкм. В данном способе длительное время анодирования было обеспечено малой концентрацией фтористоводородной кислоты, что привело к снижению скорости травления маски из нитрида кремния, однако в то же время к снижению скорости анодного растворения кремния.

Задача данного изобретения - профилирование пластин монокристаллического кремния через промежуточный жертвенный слой пористого кремния толщиной 100 мкм и более, сформированный локально с использованием маски из нитрида кремния. Для решения данной задачи предлагается следующее.

Способ профилирования пластины из монокристаллического кремния, в котором на поверхности пластины формируют маску из нитрида кремния с подслоем оксида кремния, далее создают в указанной поверхности локальные области пористого кремния толщиной не менее 100 мкм путем ее анодной обработки в водном растворе электролита, содержащего изопропиловый спирт и 45 %-ную фтористоводородную кислоту в количестве от 40 до 60 об. %, при плотности анодного тока от 35 до 120 мА/см<sup>2</sup> и температуре раствора от 1 до 5 °С, а затем создают углубления в поверхности пластины путем удаления из нее сформированных областей пористого кремния.

Для реализации предложенного способа на поверхности подложки монокристаллического кремния формируют тонкий слой оксида кремния. На поверхность оксида кремния наносят слой нитрида кремния, выполняющий роль маскирующего слоя при последующей анодной обработке кремниевой пластины. Рисунок локальных областей в маскирующем слое задают при помощи стандартного процесса фотолитографии и плазмохимического травления нитрида кремния. Анодную обработку кремниевой подложки проводят в электрохимической ячейке при пониженной до 1-5 °С температуре. При этом под открытыми в

маскирующем слое участками в кремниевой пластине формируется слой пористого кремния. Охлаждение раствора снижает скорость растворения маскирующего слоя и дает возможность увеличить время анодной обработки кремниевой пластины и, как следствие, толщину формируемого слоя пористого кремния. Скорость формирования пористого кремния при этом снижается незначительно. Для профилирования подложки сформированный слой пористого кремния удаляют в щелочном растворе.

Последовательность технологических операций, необходимых для реализации предложенного способа, приведена на представленных ниже фигурах и в их подробном описании.

Краткое описание приведенных фигур.

Фиг. 1 - пластина монокристаллического кремния со слоями оксида кремния, нитрида кремния и фоторезиста.

Фиг. 2 - пластина монокристаллического кремния со вскрытыми в маске окнами.

Фиг. 3 - пластина монокристаллического кремния, изображенная на фиг. 2, со сформированными областями пористого кремния.

Фиг. 4 - пластина монокристаллического кремния, изображенная на фиг. 3, с удаленными областями пористого кремния.

Фиг. 5 - пластина монокристаллического кремния, изображенная на фиг. 4, с удаленным маскирующим слоем.

На фиг. 1-5 приведены основные технологические этапы процесса профилирования кремниевых пластин по описанному способу.

В качестве исходной подложки 1 (фиг. 1) используют пластину монокристаллического кремния электронного или дырочного типа проводимости любой кристаллографической ориентации. На поверхностях рабочей и обратной сторон пластины формируют слой оксида кремния 2 толщиной до 50 нм. На поверхность слоя оксида кремния методом осаждения из газовой фазы наносят от одного до трех слоев нитрида кремния 3 общей толщиной до 350 нм. На поверхность нитрида кремния на рабочей стороне кремниевой пластины наносят слой фоторезиста 4. После проведения процесса фотолитографии слой нитрида кремния методом плазмохимического травления удаляют в областях открытых в фоторезисте окон. Слой фоторезиста с рабочей стороны пластины удаляется (фиг. 2). Слои нитрида и оксида кремния с обратной стороны кремниевой пластины также удаляются для обеспечения электрического контакта при проведении процесса анодирования. Затем кремниевую подложку помещают в охлажденную до температуры 1-5 °С электрохимическую ячейку для анодной обработки кремния. Ячейку заполняют охлажденным до той же температуры раствором, содержащим 40-60 % фтористоводородной кислоты концентрацией 45 % и изопропиловый спирт, и проводят процесс анодирования кремния в течение 30-120 мин при плотностях анодного тока 35-120 мА/см<sup>2</sup>. Во избежание нагрева раствора анодирование производят при пониженной температуре окружающей среды либо с охлаждением ячейки. При этом формируется слой пористого кремния требуемой толщины (фиг. 3). Селективное удаление пористого кремния осуществляют в 1-5 %-ном растворе гидроксида калия при комнатной температуре. При этом в кремниевой пластине остаются углубления и канавки заданной конфигурации (фиг. 4). При необходимости маскирующий слой нитрида кремния и оксида кремния удаляют с рабочей стороны кремниевой пластины (фиг. 5).

## **Пример 1.**

На поверхности подложки монокристаллического кремния электронного типа проводимости марки КЭС-0,01 с кристаллографической ориентацией (100) методом окисления во влажном кислороде формируют слой оксида кремния толщиной 30 нм. На поверхность слоя оксида кремния методом осаждения из газовой фазы последовательно наносят два слоя нитрида кремния толщиной 0,11 мкм каждый. В слое нитрида кремния на рабочей стороне пластины при помощи фотолитографии формируют рисунок с необходимой кон-

фигурацией открытых областей кремния. Слой нитрида кремния с обратной стороны удаляют методом плазмохимического травления. Оксид кремния с обратной стороны удаляют в 4,5 %-ном растворе фтористоводородной кислоты, подложку промывают в деионизованной воде и сушат на центрифуге. Далее анодной обработкой под открытыми в маскирующем слое участками формируют слой пористого кремния. Для этого подложку помещают во фторопластовую ячейку, охлажденную до 4 °С, и заполняют ячейку водным раствором электролита, также охлажденным до 4 °С, следующего состава, об. %:

HF (45 %)	50
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	50.

Анодирование проводят при плотности анодного тока 70 мА/см<sup>2</sup> в течение 45 мин. Толщина сформированного таким образом слоя пористого кремния составляет 120 мкм.

Затем подложку промывают в деионизованной воде и удаляют слой пористого кремния путем выдерживания подложки в 5 %-ном растворе гидроксида калия при комнатной температуре в течение 10 мин.

### Пример 2.

На поверхности подложки монокристаллического кремния дырочного типа проводимости марки КДБ-0,005 с кристаллографической ориентацией (100) методом окисления во влажном кислороде формируют слой оксида кремния толщиной 30 нм. На поверхность слоя оксида кремния методом осаждения из газовой фазы последовательно наносят два слоя нитрида кремния толщиной 0,11 мкм каждый и один толщиной 0,05 мкм. В слое нитрида кремния при помощи фотолитографии формируют рисунок с необходимой конфигурацией открытых областей кремния. Оксид кремния с обратной стороны удаляют в 4,5 %-ном растворе фтористоводородной кислоты, подложку промывают в деионизованной воде и сушат на центрифуге. Далее анодной обработкой на открытых в маске участках формируют слой пористого кремния. Для этого подложку помещают во фторопластовую ячейку, охлажденную до 1 °С, и заполняют ячейку водным раствором электролита, также охлажденным до 1 °С, следующего состава, об. %:

HF (45 %)	60
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	40.

Анодирование проводят при плотности анодного тока 60 мА/см<sup>2</sup> в течение 55 мин. Толщина сформированного таким образом слоя пористого кремния составляет 150 мкм.

Затем подложку промывают в деионизованной воде и удаляют слой пористого кремния путем выдерживания в 5 %-ном растворе гидроксида калия при комнатной температуре в течение 10 мин. Далее в 45 %-ном фтористоводородной кислоте комнатной температуры в течение 20 мин с поверхности подложки удаляют слой нитрида кремния и оксида кремния.

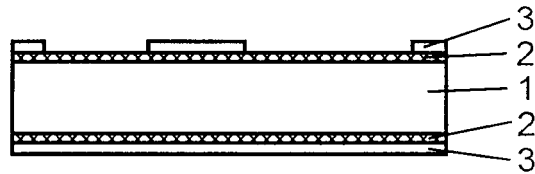
### Источники информации:

1. Williams K.R., Muller R.S. Etch rates for micromachining processing // Journal of microelectromechanical systems. - 1996. - Vol. 5. - P. 256-269.
2. Steiner P., Lang W. Micromachining applications of porous silicon // Thin Solid Films. - 1995. - Vol. 255. - P. 52-58.
3. Shapley J.D.L., Barrow D.A. Novel patterning method for the electrochemical production of etched silicon // Thin Solid Films. - 2001. - Vol. 388. - P. 134-37.
4. Dentinger Paul M., Miles Clift W., Goods Steven H. Removal of SU-8 photoresist for thick film applications // Microelectron. Eng. - 2002. - Vol. 61-62. - P. 993-1000.
5. Патент США 5 965 005, МПК C25F 3/00, 1999.
6. Tao Y., Esashi M. Local formation of macroporous silicon through a mask // J. Micromech. Microeng. - 2004. - Vol.14. - P. 1411-1415.

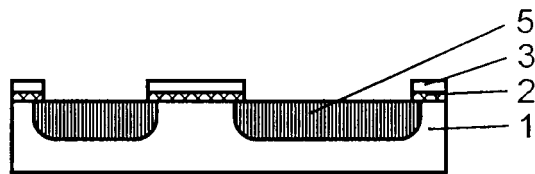
# BY 19684 C1 2015.12.30

7. Splinter A., Bartels O., Benecke W. Thick porous silicon formation using implanted mask technology // Sens. Actuators, B. - 2001. - Vol. 76. - P. 354-360.

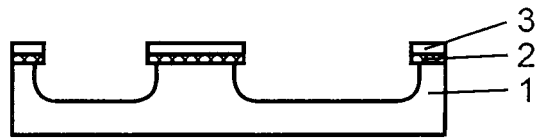
8. Celigueta I., Arana S., Gracia F.J., Castano E. Selective formation of porous silicon using silicon nitride and SU-8 masks for electroluminescence applications // 2005 Spanish Conference on Electron Devices. - IEEE, 2005. - P. 331-334.



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5