

ТЕХНОЛОГИЯ МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ MICRO- AND NANOELECTRONIC TECHNOLOGY

УДК 539.23

Влияние переноса ионов Ag^+ на локализацию металл-стимулированного травления поверхности кремния

*О.В. Пятилова¹, А.В. Сыса¹, С.А. Гаврилов¹, Л.В. Якимова¹,
А.А. Павлов², А.Н. Белов¹, А.А. Раскин¹*

¹*Национальный исследовательский университет «МИЭТ»*

²*Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН (г. Москва)*

Исследованы особенности создания 3D-структур кремния путем локального формирования жертвенного слоя пористого кремния жидкостным травлением с использованием пленок серебра толщиной 50 и 100 нм в качестве катализатора. Установлено влияние интенсивности массопереноса ионов Ag^+ за счет градиента температур на морфологию поверхности формируемой структуры в зависимости от линейного размера маски-катализатора.

Ключевые слова: наноструктурированный кремний; химическое травление; пленка серебра; катализатор; массоперенос.

Effect of Ionic Ag^+ Transfer on Localization of Metal-Assisted Etching of Silicon Surface

*O.V.Pyatilova¹, A.V.Sysa¹, S.A.Gavrilov¹, L.V.Yakimova¹,
A.A.Pavlov², A.N.Belov¹, A.A.Raskin¹*

¹*National Research University of Electronic Technology, Moscow*

²*Establishment of the Russian Academy of Sciences, Institute of Nanotechnology Microelectronics, Moscow*

Some features of the 3D silicon structures formation by locally formation of porous silicon as a sacrificial layer have been studied. It has been formed by metal-assisted chemical etching of a single crystal wafer of Si with silver films (50 and 100 nm) as a catalyst. The influence of ionic Ag^+ mass transfer, caused by the temperature gradient, on the surface morphology of the formed structure according to the linear size of the mask-catalyst has been determined.

Keywords: nanostructured silicon; chemical etching; silver film; catalyst; ionic mass transfer.

Введение. Технология создания 3D-мезо- и макроструктур на основе кремния представляет большой интерес для создания различных устройств микросистемной техники [1, 2]. Для этого широко применяются методы плазмохимического травления, которые характеризуются относительно высокой сложностью аппаратного обеспечения [3]. Более дешевым методом создания 3D-структур является химическое травление в растворах щелочей или кислот.

Однако традиционные методы не обеспечивают высоких аспектных соотношений 3D-мезо- и макроструктур. Эта проблема решается за счет локального формирования пористого кремния (*por-Si*) в качестве жертвенного слоя. Данный подход широко используется в современной технологии ИС и МЭМС [4].

Пористый кремний обычно формируют анодной обработкой кремния в растворах HF [5–7]. Но данный метод подразумевает индивидуальную обработку пластин и не обеспечивает высокой производительности.

В последние годы развивается метод химического травления, индуцированного благородными металлами Ag, Au, Pt и Pd [8–10]. Метод прост и дешев, позволяет осуществлять групповую обработку пластин, что удешевляет технологию создания 3D-мезо- и макроструктур. В ряду благородных металлов, имеющих каталитические свойства для травления кремния, серебро является самым распространенным, но малоизученным [9], так как механизм травления кремния с помощью серебра отличается от травления металлами Pt, Au и Pd.

Удешевление технологии создания 3D-структур способствует использованию маломощных бета-вольтаических преобразователей, позволяющих преобразовывать энергию ядерного распада в электричество [11]. Преимущества энергетических источников на основе радиоизотопов подробно описаны в [12, 13].

В настоящее время уже существуют бета-вольтаические преобразователи энергии на основе планарной структуры кремния, использующиеся в кардиостимуляторах [14]. Мощность такого устройства может быть повышена в первую очередь за счет увеличения площади контакта радиоизотопа и полупроводника при сохранении размера прибора. Это достигается в результате осаждения радиоизотопа внутрь развитой поверхности кремния, в частности пористого слоя.

Таким образом, создание развитой поверхности кремния с заданными параметрами является актуальной задачей, которая позволит увеличить КПД микробатареи. В работе [12] описаны бета-вольтаические источники питания на основе пористого кремния, сформированного анодным травлением. Помимо пористых слоев кремния нано- и микронного диапазона для бета-вольтаических преобразователей энергии возможно использование кремния с развитой поверхностью макроскопического размера (3D-структуры).

Цель настоящей работы – изучение влияния массопереноса ионов Ag^+ на локализацию металл-стимулированного травления кремния в зависимости от режимов формирования развитой поверхности кремния.

Методика проведения эксперимента. В качестве подложки использовали монокристаллический кремний *p*-типа проводимости с удельным сопротивлением 0,01 Ом·см и ориентацией поверхности (100). На предварительно очищенной поверхности методом взрывной литографии формировали расположенные в шахматном порядке маски серебра размером 50×50 мкм, 100×100 мкм, 500×500 мкм и 1000×1000 мкм и толщиной 50 и 100 нм. Схематичное представление топологии маски серебра на поверхности пластины монокристаллического кремния представлено на рис.1.

После нанесения маски серебра пластину подвергали травлению в водном растворе плавиковой кислоты HF и перекиси водорода H_2O_2 (HF (48 %): H_2O_2 (30 %): H_2O /25:10:4)

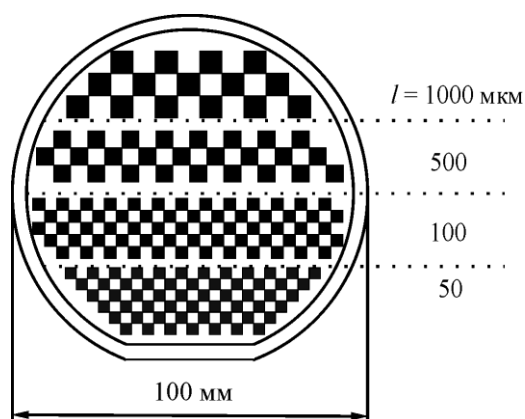


Рис.1. Схематичное представление топологии маски серебра на поверхности пластины монокристаллического кремния (l – сторона квадрата маски катализатора)

до момента полной остановки газовой выделения, что свидетельствует об остановке процесса травления. Далее образцы промывали в водном растворе этилового спирта и сушили на воздухе. Морфологию и состав поверхности образцов исследовали методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS) на оборудовании JSM-6010PLUS/LA компании JEOL.

Результаты и обсуждение. РЭМ-изображения структур, сформированных при температуре 25°C с использованием масок серебра толщиной 50 и 100 нм, представлены на рис.2.

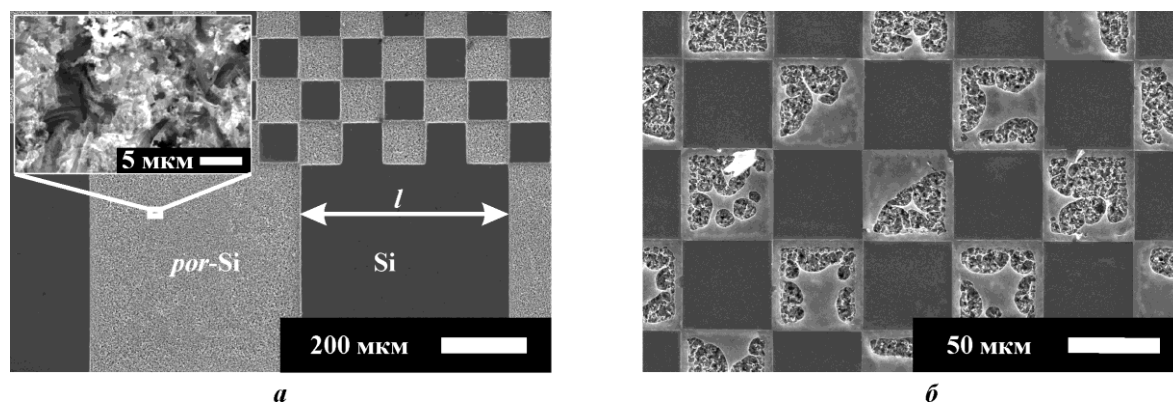


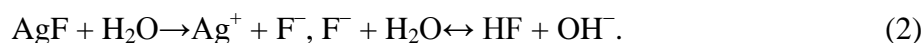
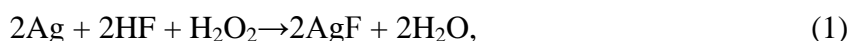
Рис.2. РЭМ-изображения поверхности монокристаллической пластины кремния после травления при $T = 25^\circ\text{C}$ с использованием масок серебра толщиной 50 (а) и 100 нм (б)

Установлено, что жидкостное травление пластин монокристаллического кремния при $T = 25^\circ\text{C}$ приводит к образованию наноструктурированного кремния (*por-Si*) строго под маской металла, что наблюдалось в работах [8–10].

Для исследования влияния температуры раствора на морфологию поверхности пластины кремния после травления с использованием серебра в качестве катализатора образцы помещали в раствор $\text{HF} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ при температуре 50 и 75°C до момента остановки газовой выделения. РЭМ-изображения поверхности сформированных структур кремния показаны на рис.3.

Установлено, что процесс травления при повышенных температурах приводит к травлению областей кремния, ранее не покрытых пленкой серебра. Это происходит вследствие повышенной интенсивности массопереноса ионов Ag^+ на чистую поверхность кремния.

Серебро, находящееся в водном растворе HF и H_2O_2 , переходит во фторид серебра AgF , который, в свою очередь, переходит в ионы Ag^+ и F^- [15]:



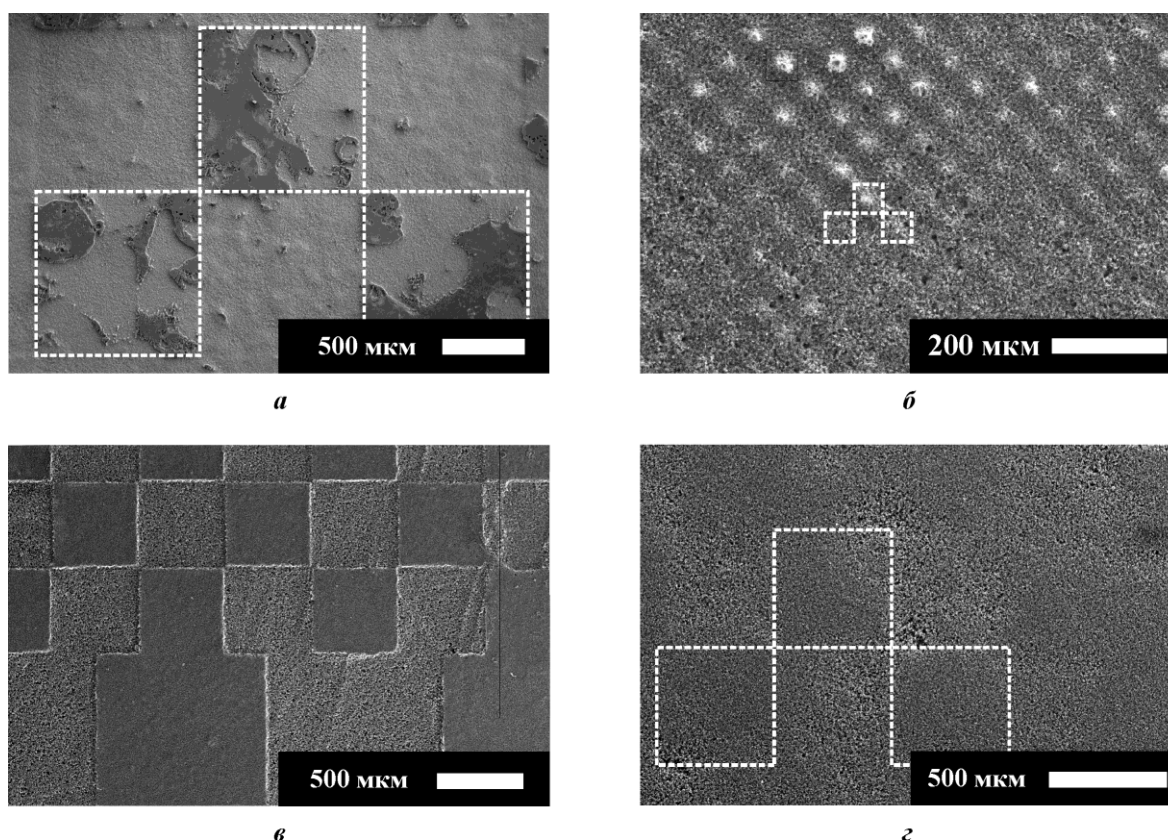


Рис.3. РЭМ-изображения поверхности структур кремния после травления при $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (а, б) и $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ (в, г). Пунктирными линиями обозначены области, соответствующие монокристаллическому кремнию, ранее не покрытому маской катализатора

Повышение температуры раствора приводит к увеличению скорости образования фторида серебра и, как следствие, к повышению концентрации Ag^+ . Одновременно с этим повышение температуры способствует конвективному массопереносу травителя с растворенным в нем серебром, а также росту коэффициента диффузии ионов Ag^+ в растворе, вязкость которого уменьшается в соответствии с уравнением Френкеля – Эйринга [16]. В процессе травления конвективный массоперенос возникает вследствие градиента температур, обусловленного нагреванием емкости с раствором и образцом.

Таким образом, количество серебра, переносимого раствором за единицу времени на не покрытые катализатором области кремния, увеличивается с ростом температуры. При различном линейном значении l за счет увеличения скорости массопереноса ионов Ag^+ происходит частичное растравливание областей, ранее не покрытых катализатором, размером $1000 \times 1000\text{ }\mu\text{m}$, $500 \times 500\text{ }\mu\text{m}$ (рис.3,а,в) и полное растравливание областей $50 \times 50\text{ }\mu\text{m}$ (рис.3,б,г).

Проведенный EDS-анализ поверхности кремния, сформированной в результате травления при температуре $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, показал отсутствие серебра в области, ранее не покрытой металлом (рис.4,б, верхний спектр). Детальное исследование состава поверхности в точках 2 и 3 (см. рис.4,а) свидетельствует о наличии серебра (4,6 % Ag и 95,4 % Si в точке 2; 36 % Ag и 64 % Si в точке 3).

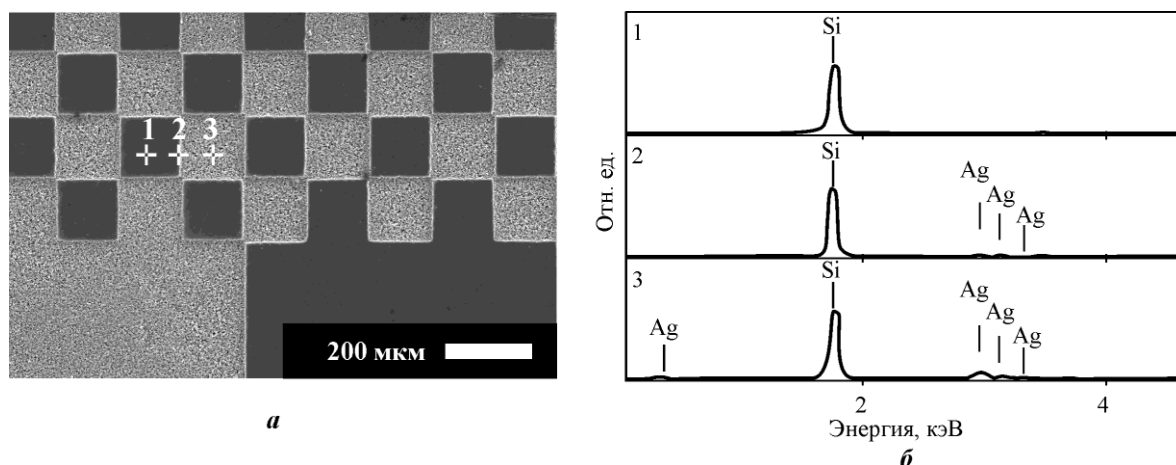


Рис.4. РЭМ-изображение поверхности кремния, сформированной в результате травления при $T = 25^\circ\text{C}$ (а), и EDS-анализ соответствующих областей (б). Спектры 1–3 соответствуют точкам на рис.4,а

Можно предположить, что ионы Ag^+ в процессе травления переходят в нерастворимое в H_2O , H_2O_2 и HF комплексное соединение согласно следующим уравнениям.

Восстановление ионов Ag^+ на H_2O_2 :

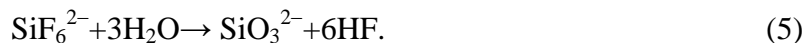


где h^+ – электронная дырка.

Растворение кремния:



Гидролиз:



Формирование осадка:



В соответствии с уравнениями (3)–(6) в результате травления кремния образуется силикат серебра Ag_2SiO_3 – нерастворимый аморфный коричневатый осадок. Это подтверждают результаты РЭМ-исследования поверхности наноструктурированного кремния после полной остановки процесса травления. РЭМ-изображения агломератов силиката серебра приведены в [17].

Силикат серебра плохо изучен и мало описан в современной литературе. Силикат серебра легко удаляется погружением образца в HNO_3 с последующим промыванием в деионизованной воде, а при повышенных температурах соединение вовсе уходит с поверхности. Поэтому наличие силиката серебра в наноструктурированном слое кремния не вызывает проблем для дальнейшего его использования.

Наличие серебра на поверхности *por*-Si (см. рис.4,б), сформированного при температуре 25°C , объясняется наличием водонерастворимого соединения Ag_2SiO_3 , в которое переходит катализатор в процессе травления кремния.

Исследование состава поверхности кремния, сформированной травлением при температуре 50 и 75°C , показало отсутствие серебра во всех образцах после остановки процесса. Это связано с тем, что при указанных температурах все серебро растворяется, участвует в травлении кремния, переходит в силикат серебра и за счет конвективного массопереноса поступает в раствор, оставляя поверхность кремния чистой.

До сих пор не существует единого мнения о механизме подвода реагентов и отвода продуктов реакции при жидкостном травлении кремния с использованием серебра как катализатора. Рассмотрим основные положения двух возможных механизмов [9]:

– травитель и продукты реакции диффундируют к поверхности полупроводника и в раствор сквозь маску металла;

– травитель и продукты реакции диффундируют к поверхности полупроводника и в раствор вдоль границы раздела между полупроводником и благородным металлом.

В случае островковых пленок или массива кластеров металлов доступ реагентов и отвод продуктов реакции осуществляется по границе раздела маски и полупроводника, так как коэффициент диффузии реагентов и продуктов в жидкости значительно превышает коэффициент диффузии через металл.

Для сплошных пленок серебра толщиной 50 и 100 нм реагенты поступают к поверхности кремния сквозь пленку за счет ее частичного растворения по уравнениям (1), (2) и разрыва. В случае, когда травитель поступает к поверхности кремния не сквозь сплошную пленку, а по границе металл/полупроводник раньше, чем пленка серебра разорвется, возможен ее отрыв водородом, образующимся в результате травления кремния в соответствии с реакцией (4).

РЭМ-изображение поверхности кремния после травления с использованием в качестве катализатора пленки серебра толщиной 100 нм представлено на рис.5.

По результатам электронной микроскопии зафиксирован отрыв пленок серебра размером 100×100 мкм от поверхности кремниевой пластины. РЭМ-изображение поверхности кремния после отрыва от нее пленки-катализатора представлено на вставке рис.5. Установлено, что на поверхности, ранее покрытой серебром, начал зарождаться пористый слой.

Растворение и разрыв пленки толщиной 50 нм происходит раньше, чем она успеет отделиться от кремния, вследствие чего продукты реакции и газ выходят в раствор беспрепятственно, позволяя новым реагентам поступать к поверхности полупроводника и продолжить травление. В результате этого формируется равномерный слой наноструктурированного кремния, а весь катализатор переходит в водонерастворимое соединение силиката серебра (6).

Таким образом, установлено, что использование в качестве масок для формирования упорядоченных локальных областей наноструктурированного кремния пленок толщиной более 100 нм может привести к остановке травления кремния за счет отрыва пленки серебра от поверхности, что является нетехнологичным, так как может нарушить периодичность сформированных *por-Si*-структур (см. рис.5). Использование в качестве масок для создания упорядоченных локальных областей пленок толщиной 50 нм является перспективным, так как металл растворяется полностью, способствуя формированию равномерных слоев *por-Si* (рис.2,а).

Количество катализатора (серебра) определяет скорость и толщину формируемого наноструктурированного слоя: чем больше концентрация катализатора в растворе, тем выше эти параметры [17]. Количество катализатора также оказывает влияние на дли-

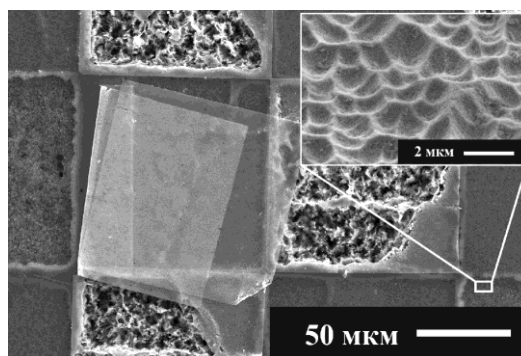


Рис.5. РЭМ-изображение поверхности кремния после травления с использованием пленки серебра толщиной 100 нм. На вставке – РЭМ-изображение поверхности кремния после отрыва металла-катализатора

тельность процесса: травление может остановиться вследствие перехода всех ионов Ag^+ в Ag_2SiO_3 , а может стать неуправляемым в случае слишком высокой концентрации ионов Ag^+ , что обеспечит полное растворение кремния. Существует некоторое количество ионов Ag^+ , которое может привести к формированию слоев с 90 и 100%-ной пористостью. В работе [17] показан случай полного растворения образца при $C_{\text{Ag}}=2,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Катализатор представлял собой не пленку, а ионсодержащий раствор. Большая толщина пленок катализатора не ускоряет, а скорее замедляет травление кремния, так как затрудняет доступ реагентов к поверхности кремния и вывод продуктов реакции в раствор. Следовательно, существует некоторая толщина пленки серебра, которая является защитной маской и подавляет травление кремния.

Катализатор не только влияет на длительность процесса, но и инициирует его. Процесс травления возникает только из-за наличия ионов Ag^+ в реакционной области. Данное предположение может быть доказано следующим образом. Проведен анализ наличия ионов серебра в растворе до и после полной остановки процесса травления. При добавлении HCl во время процесса выпадали белые хлопья хлорида серебра, что свидетельствует о наличии ионов Ag^+ в растворе. После остановки процесса травления ионы Ag^+ не обнаружены.

Остановка травления может быть объяснена истощением раствора по одному из трех возможных реагентов: HF , H_2O_2 , Ag^+ . Добавление HF , а также H_2O_2 в раствор после остановки травления не продолжило процесс. Затем в этот раствор поместили кремниевую пластину размером 1×1 см, покрытую тонкой пленкой серебра. Процесс травления начался на новом образце. Результат можно объяснить тем, что наличие ионов серебра является одним из главных факторов травления.

Для практического применения формируемых структур, в частности для создания бета-вольтаического источника питания, жертвенный слой *por-Si*, сформированный при температуре 25 и 75 °С с использованием серебра как катализатора, удаляли в водном растворе NaOH до момента остановки газовыделения [18]. После удаления пористого слоя образцы промывали в спирте и сушили на воздухе. РЭМ-изображения поверхностей кремния после удаления жертвенных слоев *por-Si* представлены на рис.6.

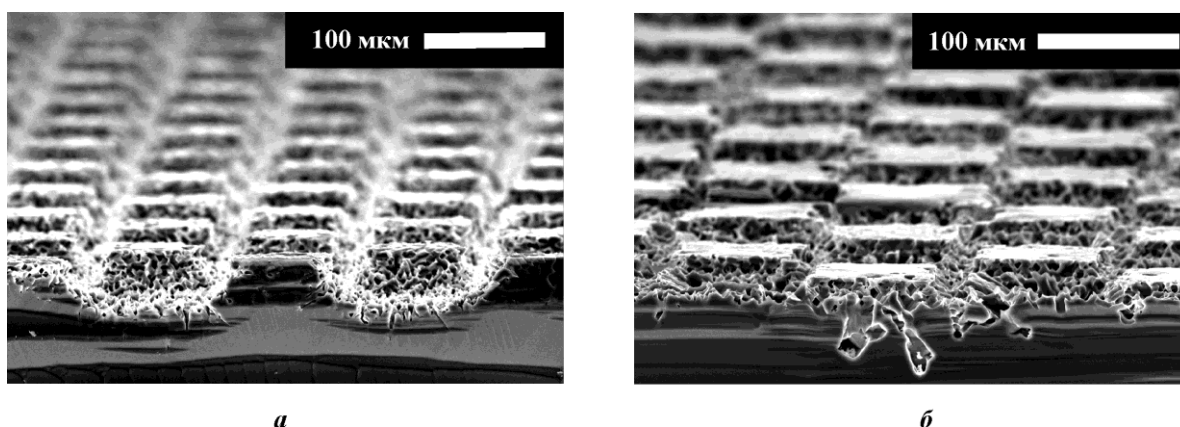


Рис.6. РЭМ-изображения поверхностей кремния после удаления жертвенного слоя *por-Si*, сформированного при $T = 25$ °С (а) и $T = 50$ °С (б)

Установлено, что после удаления жертвенного слоя пористого кремния остаются так называемые 3D-структуры в виде усеченных пирамид, верхние основания которых представляют собой плоскости кремния ориентацией (100), ранее не покрытые катализатором. Боковые грани пирамид пронизаны порами вследствие бокового подтравки ио-

нами Ag^+ . Кроме того, при $T = 75^\circ C$ в отличие от $T = 25^\circ C$ травление идет в глубь пластины.

Заключение. Исследованы особенности создания слоев *por-Si* кремния размером 50×50 мкм, 100×100 мкм, 500×500 мкм и 1000×1000 мкм методом жидкостного травления с использованием пленок серебра толщиной 50 и 100 нм в качестве катализатора. Установлено, что результатом травления кремния с использованием пленок толщиной 50 нм является равномерный пористый слой, формируемый строго под маской металла, в то время как травление с использованием пленки толщиной 100 нм приводит к отрыву катализатора. Это объясняется тем, что в процессе травления пленка серебра толщиной 50 нм постепенно растворяется и возможен доступ реагентов к поверхности кремния и вывод продуктов реакции в раствор. Вследствие этого не происходит накопления водорода и отрыва катализатора, как в случае пленки толщиной 100 нм. Повышение температуры раствора приводит к частичному и полному растрыву ранее не покрытых областей кремния за счет конвективного массопереноса ионов Ag^+ . Это делает невозможным формирование упорядоченных 3D-структур и их применение в технологии МЭМС.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (госзадание №2014/101).

Литература

1. **Gongora-Rubio M.R., Espinoza-Vallejos P., Sola-Laguna L., Santiago-Aviles J.J.** Overview of low temperature co-fired ceramics tape technology for meso-system technology (MsST) // *Sensors and Actuators A*. – 2011. – Vol. 89. – P. 222–241.
2. **Waits C.M., Morgan B., Kastantin M., Ghodssi R.** Microfabrication of 3D silicon MEMS structures using gray-scale lithography and deep reactive ion etching // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2005. – Vol. 119. – №1. – P. 245–253.
3. Plasma chemical behaviour of reactants and reaction products during inductively coupled CF_4 plasma etching of SiO_2 / **H. Fukumoto, I. Fujikake, Y. Takao et al.** // *Plasma Sources Sci. Technol.* – 2009. – Vol. 18. – P. 045027–045043.
4. **Kovacs G.T.A., Maluf N.I., Petersen K.E.** Bulk micromachining of silicon // *Pro. of the IEEE*. – 1998. – Vol. 86. – №. 8. – P. 1536–1551.
5. **Barillaro G., Nannini A., Piotta M.** Electrochemical etching in HF solution for silicon micromachining // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2002. – Vol. 102. – № 1. – P. 195–201.
6. The change in the mechanism of the porous silicon formation during anodic polarization / **S.A. Gavrilov, T.N. Zavaritskaya, V.A. Karavanskii et al.** // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 1997. – Vol. 33. – №. 9. – P. 985–989.
7. **Gavrilov S.A., Belogorokhov A.I., Belogorokhova L.I.** A Mechanism of Oxygen-Induced Passivation of Porous Silicon in the $HF:HCl:C_2H_5OH$ Solutions // *Semiconductors*. – 2002. – Vol. 36. – № 1. – P. 98–101.
8. **Yae S.** Catalytic activity of noble metals for metal-assisted chemical etching of silicon // *Nanoscale Research Letters*. – 2012. – Vol. 7. – № 1. – P. 1–5.
9. **Huang Z.** Metal-Assisted Chemical Etching of Silicon: A Review // *Adv. Mater.* – 2011. – Vol. 23. – P. 285–308.
10. **Li X.** Metal-assisted chemical etching in HF/H_2O_2 produces porous silicon // *Appl. Phys. Lett.* – 2000. – Vol. 77. – № 16. – P. 2572–2574.
11. **Peng Q.K., Huang P.Z., Zhu J.** Fabrication of large area silicon nanowire p–n junction diode arrays // *Advanced Materials*. – 2004. – Vol. 16. – № 1. – P. 73–76.
12. **Guo H., Yang H., Zhang Y.** Betavoltaic microbatteries using porous silicon (Kobe, Japan, 2007). // *IEEE 20th Intern. Conf. on Micro Electro Mechanical Systems* – 2007. – P. 867–870.
13. **Duggirala R., Li H., Lal A.** High efficiency β radioisotope energy conversion using reciprocating electromechanical converters with integrated betavoltaics // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – Vol. 92. – № 15. – P. 154104–154104-3.

14. *Mohamadian M., Feghi S. A. H., Afarideh H.* Conceptual design of GaN betavoltaic battery using in cardiac pacemaker // Proc. of 13th Intern. Conf. on emerging of nuclear energy systems. – 2007. – P. 83.
15. *Рипан Р., Четьяну И.* Неорганическая химия. Химия металлов. Т. 2: учебник: пер. с румынского. – М.: Мир, 1972. – 872 с.
16. *Никольский Б. П.* Справочник химика. – М.: Рипол Классик, 2014. – Т.6. – Вып. 1. – 522 с.
17. Role of Ag^+ ion concentration on metal-assisted chemical etching of silicon / *O.V. Pyatilova, S.A. Gavrilov, A.A. Dronov et al.* // Solid State Phenomena. – 2014. – Vol. 213. – P. 103–108.
18. *Chartier C., Bastide S., Lévy-Clément C.* Metal-assisted chemical etching of silicon in $HF-H_2O_2$ // Electrochimica Acta. – 2008. – Vol. 53. – № 17. – P. 5509–5516.

Статья поступила
18 мая 2015 г.

Пятилова Ольга Вениаминовна – ассистент кафедры материалов функциональной электроники (МФЭ) МИЭТ. *Область научных интересов:* тонкие пленки серебра, кластеры серебра, плавление-диспергирование тонких пленок, химическое травление кремния. **E-mail: 5ilova87@gmail.com**

Сыса Артем Владимирович – аспирант кафедры МФЭ МИЭТ. *Область научных интересов:* углеродные нанотрубки, пористый кремний, электрохимические процессы в технологии микро- и нанoeлектроники.

Гаврилов Сергей Александрович – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой МФЭ, проректор по научной работе МИЭТ. *Область научных интересов:* технология формирования твердотельных наноструктур, электрохимическая и химическая обработка поверхности материалов микро-, опто- и нанoeлектроники, технология получения и исследование свойств нанопористых полупроводников и диэлектриков.

Якимова Лариса Валентиновна – инженер-технолог кафедры квантовой физики и нанoeлектроники МИЭТ. *Область научных интересов:* фотолитография, химическое травление оксидных пленок и металлов.

Павлов Александр Александрович – начальник отдела разработок и исследований микро- и наносистем ИНМЭ РАН (г. Москва). *Область научных интересов:* наноструктурированные углеродные материалы, современные технологии и материалы микро- и нанoeлектроники, МЭМС, НЭМС.

Белов Алексей Николаевич – доктор технических наук, доцент кафедры МФЭ МИЭТ. *Область научных интересов:* электрохимические процессы в технологии микро- и нанoeлектроники, материалы функциональной и органической электроники, процессы формирования и изучение свойств наноструктур на основе пористых и кристаллических материалов.

Раскин Александр Александрович – доктор технических наук, профессор кафедры МФЭ МИЭТ. *Область научных интересов:* технология материалов электронной техники.