

Badanie wpływu głębokiego trawienia chemicznego na jakość powierzchni krzemu

Trawienie chemiczne jest szeroko stosowane podczas produkcji płytek krzemu. Zasadniczym jego zadaniem jest usuwanie powierzchniowej warstwy materiału, którego struktura krystaliczna została naruszona w wyniku wstępnej obróbki mechanicznej. W warstwie tej jest znacznie większe stężenie defektów strukturalnych i domieszek niż w warstwie leżącej głębiej, o prawidłowej strukturze. W przypadku monokrystalicznych płytek krzemu przeznaczonych na układy o wysokiej skali integracji zaleca się czasami głębokie trawienie zdejmujące z obu powierzchni płytki ok. 100 um materiału.

Do usuwania powierzchniowej warstwy z płytek krzemu używa się najczęściej mieszaniny kwasu azotowego i fluorowodorowego z dodatkiem kwasu octowego, który odgrywa rolę rozcieńczalnika. Stosunek składników dobiera się w zależności od wymagań stawianych płytkom po operacji trawienia, takich jak stopień wypolerowania powierzchni, stopień zaokrąglenia krawędzi, wielkość błędu płaskorównoległości. Od stosunku składników zależy także szybkość reakcji zachodzących podczas trawienia.

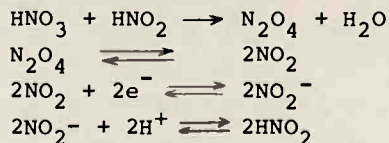
Proces trawienia krzemu w mieszaninach HNO_3 - HF - CH_3COOH przebiega w dwóch zasadniczych etapach /1/ - /3/. Pierwszy to utlenianie krzemu do SiO_2 przy udziale HNO_3 :



Drugi etap to rozpuszczanie SiO_2 w kwasie fluorowodorowym z utworzeniem się kwasu fluorokrzemowego. Przebiega on prawdopodobnie wg następującego równania:



W pierwszym etapie głównym czynnikiem utleniającym jest nie kwas azotowy, lecz powstający w czasie trawienia kwas azotawy. Zaproponowano następujący mechanizm procesu powstawania kwasu azotawego:



Rozpatrywany proces jest autokatalityczny i tym tłumaczy się zależność jego szybkości od mieszania.

Badanie kinetyki rozpuszczania krzemu w mieszaninach kwas azotowy - kwas fluorowodorowy /26/ wykazało, że dla niedużych stężeń kwasu azotowego szybkość reakcji jest proporcjonalna do stężenia HNO_3 i jest określona procesem autokatalitycznym. W tych warunkach dodanie HNO_3 przyspiesza proces trawienia. Natomiast dla dużych stężeń kwasu azotowego szybkość procesu wyznaczana jest szybkością dyfuzji kwasu fluorowodorowego do powierzchni próbki. W obszarze przejściowym, w którym proces trawienia przebiega z maksymalną szybkością dodatek wody lub kwasu octowego wpływa na szybkość samorzutnego rozpuszczania prawdopodobnie w wyniku zmiany stopnia dysocjacji kwasu azotowego.

Szybkie rozpuszczanie krzemu w roztworach trawiących zaczyna się po pewnym czasie, jeżeli roztwory nie zawierają śladów tlenków azotu, albo azotynów lub azotanów /1÷3/. Dlatego do mieszanin trawiących wprowadza się czasami, w niewielkich ilościach, dodatkowe składniki, takie jak NH_4NO_2 , KNO_2 , NaNO_2 , NaNO_3 . Rozkładają się one w roztworach kwasów tworząc tlenki azotu. Często wprowadza się jod, który jest utleniaczem średniej mocy i odgrywa rolę katalizatora. Dodaje się także detergenty niejonowe. Głównym ich zadaniem jest obniżenie napięcia powierzchniowego roztworu trawiącego.

Trawienie płytek przeprowadza się w różnego typu trawiarkach, najczęściej w mieszaninach o niezmiennym w czasie procesie składzie, czyli metodą jednostopniową. Jest ona stosunkowo prosta w wykonaniu, wymaga małego nakładu pracy i daje na ogół zadowalające wyniki. Jednak w przypadku trawiarki typu sitowego, gdy trawi się jednocześnie dużą ilość płytek bezpośrednio w pojemniku, wytrawione płytki obarczone są dość dużym błędem płaskorównoległości, szczególnie po strawieniu grubej warstwy. Znaczną poprawę płaskorównoległości można osiągnąć po wprowadzeniu trawienia metodą dwustopniową /8/, ale jest to metoda bardziej pracochłonna. Polega na przeprowadzeniu operacji trawienia kolejno w dwóch mieszaninach HNO_3 - HF - CH_3COOH o różnym składzie ilościowym. Autorzy podają, że początkowo trawi się płytki w mieszaninie z dużą zawartością kwasu fluorowodorowego, w której stosunek HNO_3 do HF mieści się w przedziale 1:2 - 1:100, następnie w mieszaninie z dużą zawartością kwasu azotowego, w której stosunek HNO_3 do HF mieści się w przedziale 5:1 - 20:1. Ilość kwasu octowego w obydwu mieszaninach znajduje się w granicach 10 - 25%. Po przeprowadzeniu wstępnego trawienia w mieszaninie z dużą zawartością HF otrzymywano płytki nieco cieńsze w środku niż przy

krawędziach. Krawędzie pozostawały niezaokrąglone, a powierzchnia była niejednolita, pokryta plamami i słabo wypolerowana. Podczas drugiego trawienia, w mieszaninie z dużą zawartością HNO_3 , usuwano z powierzchni płytki tylko ok. 13 μm warstwę. Wystarczyło to do zlikwidowania plam i otrzymania płytek płaskorównoległych o jednolitej powierzchni. Krawędzie pozostawały niezaokrąglone lub zaokrąślały się w nieznaczny sposób. Płaskorównoległość płytek poprawiała się, ponieważ mieszaniny z dużą zawartością HNO_3 , w przeciwieństwie do poprzednich, z dużą zawartością HF, trawia krawędzie płytek z większą szybkością niż ich powierzchnie. Autorzy /8/ osiągnęli najlepsze wyniki przy użyciu w pierwszym etapie mieszaniny o składzie $1\text{HNO}_3 : 50\text{HF} : 10\text{CH}_3\text{COOH}$, a w drugim mieszaniny o składzie $10\text{HNO}_3 : 1\text{HF} : 2\text{CH}_3\text{COOH}$.

Przeprowadzone u nas badania wykonano na cienkich, nieszlifowanych płytkach. Trawienie dużych partii odbywało się w trawiarce sitowej metodą jednostopniową. Chodziło o sprawdzenie, czy w tego typu trawiarce można otrzymać, po usunięciu grubej ok. 100 μm warstwy materiału, płytki o powierzchni matowej, jednolicie wytrawionej, z niezaokrąglonymi krawędziami. Istotne było także określenie błędu płaskorównoległości oraz uszkodzeń mechanicznych, na które cienkie płytki są bardziej narażone.

PRZEBIEG BADAN

Badania przeprowadzono na płytkach z monokryształów beždyslokacyjnych typu n, domieszkowanych fosforem o rezystywności 23-46 cm i orientacji [111]. Grubość płytek wynosiła 250-280 μm , średnica 51 mm, a maksymalny błąd płaskorównoległości 15 μm .

Na wstępie przeprowadzono próby głębokiego trawienia małych partii płytek liczących po 14-20 szt., bez użycia trawiarki, w naczyniu polietylenowym w mieszaninach HNO_3 -HF - CH_3COOH . Mieszaniny przygotowywano z kwasów o stężeniach: 65-70% HNO_3 , 49% HF, 99,5% CH_3COOH . Stosunek HNO_3 :HF, określony w proporcjach objętościowych, mieścił się w przedziale 3,5:1 - 8:1, ilość kwasu octowego znajdowała się w granicach 10-30% obj. W innych próbach stosunek HNO_3 :HF mieścił się w przedziale 0,5:1-1,5:1, a ilość kwasu octowego zwiększono do 60-70%. Po trawieniu w mieszaninach z dużą zawartością HNO_3 wynoszącą 65-80% obj. otrzymywano płytki o powierzchni błyszczącej z zaokrąglonymi krawędziami /rys. 1,2/, grubsze w środku, aniżeli przy krawędziach, z dużym błędem płaskorównoległości. Natomiast po trawieniu w mieszaninach z małą zawartością HNO_3 , wynoszącą 10-25% obj., otrzymywano płytki o powierzchni znacznie mniej błyszczącej, czasem zdecydowanie matowej i niezaokrąglonych krawędziach /rys.3/. Na obrzeżu płytek obserwowano często dość duży występ, tzw. koronę /rys.

4/. Błąd płaskorównoległości był w tym przypadku mniejszy, a grubość płytek większa przy krawędziach niż w środku, średnia szybkość procesu trawienia zdecydowanie zmniejszała się. Temperatura roztworów w czasie trawienia nie przekraczała 80°C dla mieszanin z dużą zawartością HNO_2 i 70°C dla mieszanin z małą zawartością HNO_3 . Temperatura początkowa wynosiła $18-20^{\circ}\text{C}$.

Do pewnych mieszanin dodawano jod i niejonowy detergent triton X-100. Jod zwiększał średnią szybkość procesu trawienia, natomiast triton już w ilościach 0,6-0,7 ml/l mieszaniny zdecydowanie zmniejszał szybkość procesu, ale poprawiał jednorodność wytrawienia powierzchni płytek.

Powierzchnię płytek sprawdzano w świetle rozproszonym podczas zmiany kąta padania światła oraz pod mikroskopem optycznym. Grubość strawianej warstwy i błąd płaskorównoległości określano za pomocą czujnika zegarowego. /Dokładność czujnika do $1\ \mu\text{m}$ /. Pomiar grubości płytki przeprowadzano w środku i w czterech punktach oddalonych od krawędzi o 3-5 mm, położonych na osiach ustawionych w stosunku do siebie pod kątem prostym. Stopień zaokrąglenia krawędzi kontrolowano przy użyciu profilografu SURFCOM-3B. Profile krawędzi płytek pokazano na rys. 1-4.

Trawienie dużych partii płytek prowadzono w trawiarce sitowej w mieszaninach z małą zawartością kwasu azotowego o składzie $1\text{HNO}_3 : 1\text{HF} : 3\text{CH}_3\text{COOH}$, z dodatkiem jodu i tritonu X-100. Zakładano, że przy użyciu takich mieszanin dobierając odpowiednio warunki trawienia będzie można otrzymać płytki jednolicie wytrawione, o powierzchni matowej, z małym błędem płaskorównoległości i niezaokrąglonymi krawędziami. Wszystkie roztwory trawiące przygotowywano z kwasów o stężeniach: 70% HNO_3 , 49% HF, 99,5% CH_3COOH . Stosunek składników w mieszaninie trawiącej podano w proporcjach objętościowych. Jod dodawano w ilościach 1,3 g/l mieszaniny, a triton w ilościach 0,61 ml/l mieszaniny. W mieszaninie 1.1. zwiększono zawartość tritonu do 0,72 ml, a w mieszaninach 2.2. i 2.3. zwiększono zawartość jodu do 1,6 g. Chodziło bowiem o zbadanie, w jakim stopniu te stosunkowo niewielkie różnice w ilościach składników dodatkowych wpłyną na szybkość procesu i jakość powierzchni płytek. Okazało się, że zwiększenie ilości tritonu poprawiło jednorodność wytrawienia powierzchni, ale wyraźnie zmniejszyło szybkość procesu trawienia. Natomiast zwiększenie ilości jodu nie miało widocznego wpływu na jakość powierzchni, a szybkość procesu zwiększyła się nieznacznie. Warunki dotyczące trawienia w trawiarce sitowej oraz liczbowe wyniki przeprowadzonych prób podano w tablicy 1.

Próby trawienia przebiegały w układach nietermostatowanych, ponieważ trawiarki sitowe nie są wyposażone w termostaty. Wobec tego temperatura roztworu zmieniała się w czasie procesu. Temperatura początkowa wynosiła $18-20^{\circ}\text{C}$, a w czasie trawienia dochodziła do 75°C .

Trawienie płytek krzemu w trawiarce nitowej

Nr partii	Ilość		Grubość strawionej warstwy	Szybkość procesu trawienia	Średni błąd płaskorównoległości	
	płytek mieszaniny				przed trawieniem	po trawieniu
x	szt.	l	μm	μm/min	μm	μm
1.1.	50	3	109	27	3,0	5,4
1.2.	50	3	112	38	3,0	10,4
1.3.	80	4	121	36	3,2	8,5
2.1.	80	4	126	51	2,6	9,6
2.2.	80	4	120	54	2,5	9,0
2.3.	80	4	115	55	2,2	8,2
2.4.	86	3	92	22	3,5	6,8
2.5.	80	3	90	51	2,7	6,7
3.1.	80	3	80	40	2,1	3,6
3.2.	80	3	120	37	3,0	5,3

x Pierwsza cyfra określa nr monokryształu

Badane płytki nie przeszły operacji szlifowania, a więc powierzchnie płytek były w pewnym stopniu zróżnicowane. Miało to wpływ na szybkość procesu trawienia oraz na jednorodność powierzchni po trawieniu. Wpływ ten można zaobserwować na płytkach 1.3 i 2.1, które trawiono w ten sam sposób, ale cięto w odmiennych warunkach, a także na płytkach 1.2. i 1.3. Szybkość trawienia dla partii 1.2. powinna być mniejsza niż dla partii 1.3., ponieważ stosunek ilości płytek do ilości mieszaniny także był mniejszy, a inne parametry procesu pozostały niezmiennic. Jednak okazało się, że jest nieco większa, a więc tylko zróżnicowaniem powierzchni po operacji cięcia można to wyjaśnić.

Największy stosunek ilości trawionego materiału do ilości roztworu trawiącego pozostawał w partii 2.4., mimo to średnia szybkość procesu trawienia była w tym przypadku najmniejsza. Znaczne zmniejszenie szybkości nastąpiło w końcowej fazie procesu, w której nie obserwowano już wydzielania się tlenków azotu. Prawdopodobnie roztwór trawiący całkowicie przereagował z krzemem. W wyniku otrzymano płytki o powierzchni matowej, jednolicie wytrawionej, nie odbiegającej w widoczny sposób od powierzchni płytek porównawczych 2.5. Wielkość błędu płaskorównoległości nie zmieniła się, ale grubość płytek była większa w środku niż przy krawędziach. Natomiast zarówno w partii porównawczej 2.5., jak i w innych partiach grubość płytek była mniejsza w środku niż przy krawędziach. Maksymalny błąd płaskorównoległości nie przekraczał we wszystkich partiach 25 μm, jeśli przed trawieniem wynosił nie więcej niż 15 μm. Krawędzie płytek, nie wyłączając partii 2.4., pozostawały zawsze niezaokrąglone. Na rys. 5-6 pokazano profile krawędzi. Płytki 2.4. /rys. 5/ miały znacznie mniejszą "ko-

ronę", aniżeli płytki porównawcze 2.5. /rys. 6/. Stopień wypolerowania powierzchni płytek był zróżnicowany. W partiach 2.4., 2.5., 3.1. uzyskano płytki matowe, w pozostałych błyszczące. Między stopniem zmatowienia powierzchni a grubością strawionej warstwy występuje zależność, którą potwierdziły próby 3.1. i 3.2. W partii 3.1. strawiono 80 μm i otrzymano płytki zdecydowanie matowe, natomiast w partii 3.2. strawiono grubszą warstwę 120 μm przy zachowaniu innych parametrów procesu i otrzymano płytki o powierzchniach błyszczących.

Uszkodzenia mechaniczne płytek, takie jak złamania, pęknięcia, wykruszenia wynosiły średnio ok. 8%.

Mikroskopowy obraz powierzchni płytek pokazano na zdjęciach fotograficznych-rys.: 7-15. Widoczne są duże różnice w wielkości figur trawienia. Najmniejsze figury trawienia obserwuje się na płytkach o powierzchni matowej z partii 3.1., 2.5., 2.4., największe na płytkach 1.1. trawionych w mieszaninie z większym dodatkiem tritonu.

PODSUMOWANIE

W trawiarce sitowej, metodą trawienia jednostopniowego, można otrzymać płytki o jednolitej, matowej powierzchni i niezaokrąglonych krawędziach. W tym celu trzeba przeprowadzić proces trawienia w mieszaninie z małą zawartością kwasu azotowego, a grubość strawionej warstwy nie powinna przekraczać 100 μm . Po strawieniu grubszych warstw otrzymuje się płytki o powierzchniach błyszczących.

Wprowadzenie do mieszanin trawiących jodu powoduje zwiększenie średniej szybkości procesu trawienia i nie ma widocznego wpływu na jakość powierzchni płytek. Natomiast wprowadzenie tritonu X-100 zmniejsza szybkość procesu trawienia i poprawia jednorodność wytrawionej powierzchni.

Maksymalny błąd płaskorównoległości nie przekracza 25 μm , jeżeli przed trawieniem wynosi nie więcej niż 15 μm . Grubość płytek jest nieco mniejsza w środku aniżeli przy krawędziach, jeśli szybkość trawienia maleje gwałtownie w końcowej fazie procesu.

Silne zróżnicowanie stanu powierzchni płytek po operacji cięcia ma widoczny wpływ na szybkość procesu trawienia i jednorodność powierzchni po trawieniu.

LITERATURA

1. Tuck B.: J. Materials Science 2, 1975, 321.
2. Irving B.A.: J. Electrochem. Soc. 109, 1962, 109.
3. Robbins H., Schwartz B.: J. Electrochem. Soc. 2, 1960, 108.
4. Robbins H., Schwartz B.: J. Electrochem. Soc. 6, 1959, 505.
5. Schwartz B., Robbins H.: J. Electrochem. Soc. 4, 1961, 365.
6. Schwartz B., Robbins H.: J. Electrochem. Soc. 12, 1976, 1903.
7. Klein D.L., D'Stefan D.: J. Electrochem. Soc. 1, 1962, 37.
8. Roger W., Douglas J.: Process for etching silicon wafers. Patent amerykański na 3813311, opublikowany 28.05.1974.
9. Herring R.B.: Solid State Technology 5, 1976, 37.