

С.В. Малохатко, Д.А. Бакшевников, Е.Ю. Гусев

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНО-КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ РЕЖИМОВ АНИЗОТРОПНОГО ЖИДКОСТНОГО ТРАВЛЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

*Основным материалом большинства механических сенсоров является кремний. Для формирования кремниевых структур используют методы объемной микрообработки – глубокое травление подложки. Для формирования структур, к которым предъявляются высокие требования по точности размеров и воспроизводимости, традиционно применяются высокие требования по точности размеров и воспроизводимости, традиционно применяются анизотропное жидкостное травление. В качестве травителя при этом используют водный раствор щелочи. Определение оптимального режима по концентрации и температуре раствора позволит получить относительно однородную, гладкую поверхность при высокой скорости травления. В работе проведено экспериментальное исследование влияния концентрации (20-40%) и температуры (60–80°C) водного раствора КОН на скорость травления монокристаллического кремния, а также морфологию поверхности в условиях длительного процесса травления. Значения скорости травления в 20%, 30% и 40% растворе для выбранного температурного диапазона составили 0,68-2,0 мкм/мин, 0,77–2,4 мкм/мин и 0,7–1,9 мкм/мин, соответственно. Проведен анализ морфологии поверхности кремния на глубине 270 мкм. Установлено, что при концентрации раствора КОН 20% и 80°C формируется развитая морфология поверхности с шероховатостью ~ 400 нм; понижение температуры раствора позволяет получить более ровную поверхность с остаточной шероховатостью ~ 340 нм. При концентрации раствора КОН 30% поверхность более однородна с шероховатостью ~ 100 нм; изменение температуры от 60 до 80 °C практически не оказывает влияние на ее морфологию. При концентрации раствора КОН 40% и 80°C исходный рельеф поверхности травления достаточно развит ~ 340 нм, а снижение температуры раствора до 60°C позволяет свести его до состояния, характерного условию травления при 30% и температуре 80°C.*

*Объемная микрообработка; анизотропное жидкостное травление; кремний; гидроксид калия; концентрация; температура.*

S.V. Malokhatko. D.A. Bakshevnikov. E.Yu. Gusev

## RESEARCH OF TEMPERATURE AND CONCENTRATION ON ANISOTROPIC WET ETCHING OF MONOCRYSTALLINE SILICON

*The main material of most mechanical sensors is silicon. For the formation of silicon structures, the methods of bulk micromachining - deep etching of the substrate – are used. Anisotropic wet etching is traditionally used to form structures that are subject to high requirements for dimensional accuracy and reproducibility. In this case, an aqueous solution of alkali is used as an etchant. Determining the optimal mode by the concentration and temperature of the solution will allow you to obtain a relatively uniform, smooth surface at a high etching rate. An experimental study of the influence of concentration (20-40%) and temperature (60-80°C) was carried an aqueous KOH solution on the etching rate of monocrystalline silicon, as well as the surface morphology under conditions of a long etching process. The etching rates in 20%, 30%, and 40% solution for the selected temperature range were 0.68–2.0  $\mu\text{m}/\text{min}$ , 0.77–2.4  $\mu\text{m}/\text{min}$ , and 0.7–1.9  $\mu\text{m}/\text{min}$ , respectively. The morphology of the silicon surface at a depth of 270 microns was analyzed. It was found that at a solution concentration of 20% KOH and 80°C, a developed surface morphology with a roughness of ~ 400 nm is formed; a decrease in the solution temperature makes it possible to obtain a more even surface with a residual roughness of ~ 340 nm. At a concentration of 30% KOH solution, the surface is more uniform with a roughness of ~ 100 nm; a change in temperature from 60 to 80 °C has almost no effect on its morphology. At a concentration of KOH solution of*

40% and 80°The initial relief of the etching surface is sufficiently developed ~ 340 nm, and a decrease in the temperature of the solution to 60°C allows it to be reduced to a state characteristic of the etching condition at 30% and a temperature of 80°C.

*Bulk micromachining; anisotropic wet etching; silicon; potassium hydroxide; concentration; temperature.*

**Введение.** Основным материалом большинства механических сенсоров является кремний [1–3]. Для изготовления структур из материала подложки применяются методы объемной микрообработки, включая жидкостное изотропное и анизотропное травление [1, 2]. При изотропном жидкостном травлении структура травится с одинаковой скоростью во всех направлениях. При этом происходит подтрав под маску защитного покрытия, в связи с чем обеспечение точных размеров становится проблемой [4]. При анизотропном травлении скорость травления зависит от кристаллографического направления, что позволяет получать структуры меньших размеров с высокой точностью [5]. Таким образом, анизотропное жидкостное травление предпочтительнее для изготовления структур к которым предъявляются требования по обеспечению воспроизводимости точных размеров. В качестве травителей в такой технологии используются водные растворы гидроксида калия (KOH) [6], гидроксида натрия (NaOH) [7], этилдиамин ( $H_2NCH_2CH_2NH_2$ ) [8], гидроксида тетраметиламмония ( $(CH_3)_4NOH$ ) [9]. В силу меньшей токсичности щелочных растворов они применяются чаще. В технологических процессах, не использующих алюминий, предпочтение отдают раствору KOH. Основными параметрами этого процесса является температура и концентрация раствора. Они определяют скорость травления и шероховатость поверхности травления. Последняя должна быть ниже критического значения, задаваемого конструктивно-технологическими ограничениями. Однородность поверхности травления при приемлемой длительности может быть достигнута подбором температуры и концентрации раствора, а также введением дополнительных примесей [10–17]. При этом время травления влияет на морфологию поверхности и дефектообразование в структуре [18]. В связи с чем актуальной задачей является изучение влияния температуры и концентрации растворов на морфологию поверхности в условиях длительного процесса травления.

Цель работы заключается в исследовании влияния температуры и концентрации раствора KOH на скорость травления и шероховатость поверхности монокристаллического кремния.

**Методы исследования.** Подложки получали резкой полированной с двух сторон кремниевой пластины КЭФ(100)-4,5 толщиной 320 мкм. После их очистки на обе стороны подложек наносили пленки  $SiO_x$  толщиной 2 мкм методом плазменно-химического осаждения из газовой фазы [19]. Затем на одной из сторон (лицевой стороне) подложек в пленке оксида формировали окна с топологическим рисунком квадратной формы. Для этого проводили контактную фотолитографию и травление оксида в растворе  $NH_4F:HF(6:1)$ . После чего переходили к травлению кремния в растворе KOH на глубину 270 мкм. Исследование скорости травления полученных образцов проводили при температуре 60°C, 70°C и 80°C и концентрации раствора – 20%, 30% и 40%.

Скорость травления рассчитывали по временной зависимости глубины травления. Последнюю измеряли методом стилусной профилометрии. Состояние поверхности травления характеризовали по данным оптической микроскопии и стилусной профилометрии.

**Результаты исследования и их обсуждение.** Проведена серия процессов анизотропного жидкостного травления монокристаллического кремния через окно в маскирующем покрытии плазменного диоксида кремния. Остаточная толщина

подложек в области травления составила 50 мкм. Для каждого значения концентрации раствора КОН и температуры были определены скорости травления кремния. Соответствующие экспериментальные зависимости скорости травления от температуры для выбранных концентраций показаны на рис. 1.

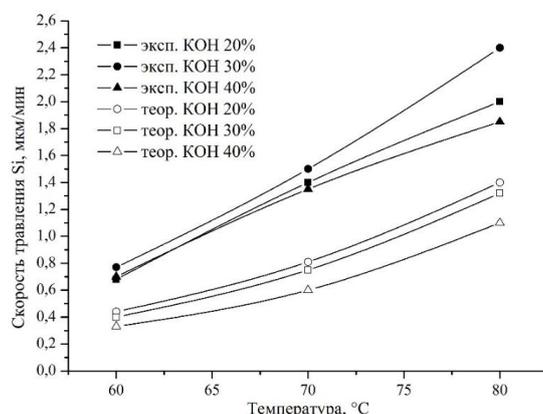


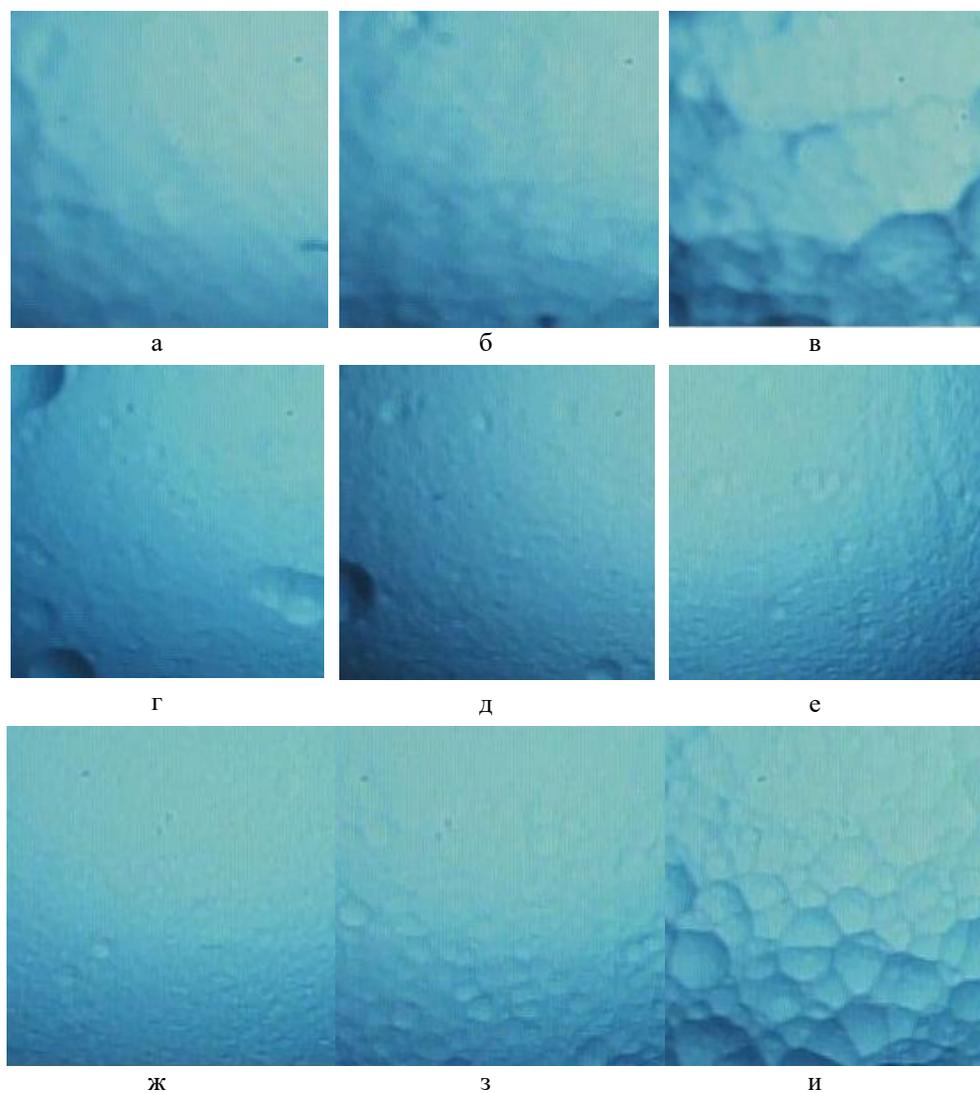
Рис. 1. Зависимость скорости травления кремния от температуры раствора

Из рис. 1 видно, что экспериментальные значения скорости травления не совпадают с теоретическими данными, приведенными в [20], не только по абсолютным значениям, но и по характеру влияния концентрации раствора. Отличие первых может быть объяснено разным уровнем легирования исходной подложки [20, 21]. Согласно теоретическим расчетам скорость травления падает с понижением температуры и увеличением концентрации. Однако, по экспериментальным данным, отклонение от такой тенденции наблюдается на небольшом диапазоне концентраций в окрестности 20%, где скорость травления не уменьшается, а увеличивается. Отмеченный характер влияния температуры сохраняется для всех концентраций раствора.

Изменение морфологии поверхности травления кремния в зависимости от концентрации и температуры показано на рис. 2. Значения шероховатости поверхности травления определены по профилям, полученным методом стилусной профилометрии. Так при концентрации раствора КОН 20% и температуре 80°C формируется развитая морфология поверхности с среднеквадратичным значением шероховатости  $R_q \approx 400$  нм; понижение температуры раствора позволяет получить более ровную поверхность с остаточной шероховатостью  $R_q \approx 340$  нм. При концентрации раствора КОН 30% поверхность получается более однородной ( $R_q \approx 95$  нм), чем при 20%. Изменение температуры от 60 до 80 °C практически не оказывает влияние на морфологию поверхности. При концентрации раствора КОН 40% и температуре 80°C – рельеф поверхности травления достаточно развит, поверхность шероховатая ( $R_q \approx 337,65$  нм). Однако по мере снижения температуры раствора до 60°C поверхность выравнивается до состояния, характерного условию травления при 30% и температуре 80°C.

Характерный вид поверхности травления и его изменение (см. рис. 2) может быть связан с выделением водорода в процессе травления. При травлении в растворе КОН 20% на поверхности кремния образуются пузырьки водорода диаметром приблизительно  $1 \pm 0,2$  мм. При повышении концентрации до 40% диаметр пузырьков уменьшается приблизительно до  $0,5 \pm 0,2$  мм. С ростом температуры интенсивность их образования возрастает и, соответственно, увеличивается количество пузырьков. Можно предположить, что с повышением концентрации и температуры раствора,

увеличивающаяся скорость реакции насыщает приповерхностный слой кремния силикатами, которые не успевают удаляться из зоны реакции, что в свою очередь негативно сказывается на скорости травления и морфологии поверхности.



*Рис. 2. Морфология поверхности кремния после травления в растворе: а – КОН 20% при 60°C; б – КОН 20% при 70°C; в – КОН 20% при 80°C; г – КОН 30% при 60°C; д – КОН 30% при 70°C; е – КОН 30% при 80°C; ж – КОН 40% при 60°C; з – КОН 40% при 70°C; и – КОН 40% при 80°C*

Экспериментально установлено, что наиболее гладкая поверхность получается при травлении в растворах КОН 30% и 40% при температурах 80°C и 60 °C, соответственно. Наиболее развитая, шероховатая поверхность формируется травлением в растворе КОН 20% при 80°C. Таким образом, при изготовлении кремниевых структур сенсоров, для которых шероховатость поверхности является критичной, предпочтительно использовать раствор КОН 30%, который позволяет получить более однородную поверхность при достаточно высокой скорости травления.

**Заключение.** В работе исследованы температурно-концентрационные режимы анизотропного жидкостного травления монокристаллического кремния марки КЭФ(100)-4,5. Определены скорости травления кремния в 20%, 30% и 40% растворе KOH в температурном диапазоне 60-80°C, которые составили 0,68-2,0 мкм/мин, 0,77-2,4 мкм/мин и 0,7-1,9 мкм/мин, соответственно. Проведен анализ влияния режимов на морфологию поверхности в условиях длительного травления (на глубину 270 мкм). Показано, что более гладкая поверхность получается при травлении в растворах KOH с концентрацией 30% при температуре 80°C ( $R_q \approx 95$  нм) и 40% при температуре 60°C. Наиболее развитая морфология поверхности получается при травлении в растворе KOH 20% при 80°C ( $R_q \approx 400$  нм).

Результаты исследования могут быть полезны при разработке технологических процессов изготовления кремниевых структур, предполагающих использование в качестве травителя водные раствора KOH.

**Благодарности.** Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-37-90087 с использованием оборудования Научно-образовательного центра «Нанотехнологии» Южного федерального университета.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Малохатко С.В., Гусев Е.Ю., Житяева Ю.Ю. Проектирование и формирование кремниевых мембран для акустических датчиков // Известия ЮФУ. Технические науки. – 2019. – № 6. – С. 53-61.
2. Нанотехнологии в микроэлектронике / под ред. О.А. Агеева, Б.Г. Коноплева. – М.: Наука, 2019. – 511 с. – ISBN 978-5-02-040201-0.
3. Pal P., Sato K. Complex three dimensional structures in Si {100} using wet bulk micromachining // Micromechanics and Microengineering – 2009. – Vol. 19 (10). – 105008.
4. Negi S., Bhandari R. Silicon isotropic and anisotropic etching for MEMS applications // Microsystem Technologies. – 2013. – Vol. 19(2). – P. 203-210.
5. Franssila Sami. Anisotropic Wet Etching // Introduction to Microfabrication. – 2010. – P. 237-254.
6. Lu H., Zhang H., Jin M. [et al.]. Two-Layer Microstructures Fabricated by One-Step Anisotropic Wet Etching of Si in KOH Solution // Micromachines. – 2016. – Vol. 7 (2). – 19.
7. Jing D., Shi-Hua H. Low-reflective surface texturing for large area multicrystalline silicon using NaOH-NaClO solution // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – 2014. – Vol. 50(1). – P. 28-32.
8. Dutta S., Imran M., Kumar P. [et al.]. Comparison of etch characteristics of KOH, TMAH and EDP for bulk micromachining of silicon (110) // Microsystem Technologies. – 2011. – Vol. 17 (10-11). – P. 1621-1628.
9. Shikida M., Sato K., Tokoro K. [et al.]. Differences in anisotropic etching properties of KOH and TMAH solutions // Sensors and Actuators A: Physical. – 2000 – Vol. 80, No. 2. – P. 179-188.
10. Xing Y., Haldar S., Sato K. [et al.]. Anisotropic etching in low-concentration KOH: effects of surfactant concentration // Micro & Nano Letters. – 2015 – Vol. 10 (4). – P. 224-228.
11. Xu Y., Michael A., Kwok C. Formation of ultra-smooth 45 micromirror on (100) silicon with low concentration TMAH and surfactant: techniques for enlarging the truly 45 portion // Sensors and Actuators A: Physical. – 2011. – Vol. 166 (1) – P. 164-171.
12. Munoz D., Carreras P., Escarre J. [et al.]. Optimization of KOH etching process to obtain textured substrates suitable for heterojunction solar cells fabricated by HWCVD // Thin Solid Films. – 2009. – Vol. 517 – P. 3578-3580.
13. Tanaka H., Yamashita S., Abe Y. [et al.]. Fast etching of silicon with a smooth surface in high temperature ranges near the boiling point of KOH solution // Sensors and Actuators A: Physical. – 2004. – Vol. 114(2) – P. 516-520.
14. Zubeł I., Kramkowska M. The effect of alcohol additives on etching characteristics in KOH solutions // Sensors and Actuators A: Physical. – 2002. – Vol. 101 (3) – P. 255-261.
15. Lee D., Yu K., Krishnamoorthy U. [et al.]. Vertical mirror fabrication combining KOH etch and DRIE of (110) silicon // Journal of Microelectromechanical Systems – 2009. – Vol. 18 (1). – P. 217-227.

16. Rola K. P. Anisotropic etching of silicon in KOH + Triton X-100 for 45° micromirror applications // *Microsystem Technologies*. – 2016. – Vol. 23 (5) – P. 1463-1473.
17. Narasimha Rao A. V., Swarnalatha V., Pal P. Etching characteristics of Si {110} in 20% KOH with addition of hydroxylamine for the fabrication of bulk micromachined MEMS // *Micro and Nano Systems Letters*. – 2017. – Vol. 5, No. 23. – P. 1-9.
18. Пауткин В.Е., Абдуллин Ф.А., Вергазов И.П. [и др.]. Исследование травленной в растворе гидроксида калия поверхности кремния // *Известия Вузов. Приборостроение*. – 2018. – Т. 61, № 10. – С. 915-921.
19. Малохатко С.В., Гусев Е. Ю. Исследование маскирующих свойств пленок оксида кремния для создания кремниевых мембран методом жидкостного травления // *Известия ЮФУ. Технические науки*. – 2020. – № 6. – С. 196-203.
20. Seidel H., Csepregi L., Heuberge A [et al.]. Anisotropic Etching of Crystalline Silicon in Alkaline Solutions. I. Orientation Dependence and Behavior of Passivation Layers // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1990. – Vol. 137 (11). – P. 3612-3625.
21. Seidel H., Csepregi L., Heuberge A [et al.]. Anisotropic Etching of Crystalline Silicon in Alkaline Solutions. II. Influence of Dopants // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1990. – Vol. 137 (11). – P. 3626-3632.

#### REFERENCES

1. Malohatko S. V., Gusev E. Yu., Jityaeva J. Y. Proyektirovaniye i formirovaniye kremniyevykh membran dlya akusticheskikh datchikov [Design and formation of silicon membranes for acoustic sensors], *Izvestiya YuFU. Tekhnicheskie nauki* [Izvestiya SFedU. Engineering Sciences], 2019, No. 6, pp. 53-61.
2. Nanotekhnologii v mikroelektronike [Nanotechnologies in microelectronics], ed. by O.A. Ageeva, B.G. Konoplyova. Moscow: Nauka, 2019, 511 p. ISBN 978-5-02-040201-0.
3. Pal P., Sato K. Complex three dimensional structures in Si {100} using wet bulk micromachining, *Micromechanics and Microengineering*, 2009, Vol. 19 (10), 105008.
4. Negi S., Bhandari R. Silicon isotropic and anisotropic etching for MEMS applications, *Microsystem Technologies*, 2013, Vol. 19 (2), pp. 203–210.
5. Franssila Sami. Anisotropic Wet Etching, *Introduction to Microfabrication*, 2010, pp. 237-254.
6. Lu H., Zhang H., Jin M. [et al.]. Two-Layer Microstructures Fabricated by One-Step Anisotropic Wet Etching of Si in KOH Solution, *Micromachines*, 2016, Vol. 7 (2), 9.
7. Jing D., Shi-Hua H. Low-reflective surface texturing for large area multicrystalline silicon using NaOH-NaClO solution, *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2014, Vol. 50(1), pp. 28-32.
8. Dutta S., Imran M., Kumar P. [et al.]. Comparison of etch characteristics of KOH, TMAH and EDP for bulk micromachining of silicon (110), *Microsystem Technologies*, 2011, Vol. 17 (10–11), pp 1621-1628.
9. Shikida M., Sato K., Tokoro K., Uchikawa D. Differences in anisotropic etching properties of KOH and TMAH solutions, *Sensors and Actuators A: Physical*, 2000, Vol. 80, No. 2, pp. 179-188.
10. Xing Y., Haldar S., Sato K. [et al.]. Anisotropic etching in low-concentration KOH: effects of surfactant concentration, *Micro & Nano Letters*, 2015, Vol. 10 (4), pp. 224-228.
11. Xu Y., Michael A., Kwok C. Formation of ultra-smooth 45 micromirror on (100) silicon with low concentration TMAH and surfactant: techniques for enlarging the truly 45 portion, *Sensors and Actuators A: Physical*, 2011, Vol. 166(1), pp. 164-171.
12. Munoz D., Carreras P., Escarre J. [et al.]. Optimization of KOH etching process to obtain textured substrates suitable for heterojunction solar cells fabricated by HWCVD, *Thin Solid Films*, 2009, Vol. 517, pp. 3578-3580.
13. Tanaka H., Yamashita S., Abe Y. [et al.]. Fast etching of silicon with a smooth surface in high temperature ranges near the boiling point of KOH solution, *Sensors and Actuators A: Physical*, 2004, Vol. 114 (2), pp. 516-520.
14. Zubeł I., Kramkowska M. The effect of alcohol additives on etching characteristics in KOH solutions, *Sensors and Actuators A: Physical*, 2002, Vol. 101 (3), pp. 255-261.
15. Lee D., Yu K., Krishnamoorthy U. [et al.]. Vertical mirror fabrication combining KOH etch and DRIE of (110) silicon, *Journal of Microelectromechanical Systems*, 2009, Vol. 18 (1), pp. 217-227.

16. Rola K. P. Anisotropic etching of silicon in KOH + Triton X-100 for 45° micromirror applications, *Microsystem Technologies*, 2016, Vol. 23(5), pp. 1463-1473.
17. Narasimha Rao A. V., Swarnalatha V., Pal P. Etching characteristics of Si {110} in 20% KOH with addition of hydroxylamine for the fabrication of bulk micromachined MEMS, *Micro and Nano Systems Letters*, 2017, Vol. 5, No. 23, pp. 1-9.
18. Pautkin V.E., Abdullin F.A., Vergazov I.R. [i dr.]. Issledovanie travlenoy v rastvore gidroksida kaliya poverkhnosti kremniya [Investigation of the silicon surface etched in a solution of potassium hydroxide], *Izvestiya vuzov. Priborostroenie* [Izvestiya vuzov. Instrumentation], 2018, Vol. 61, No. 10, pp. 915-921.
19. Malokhatko S.V., Gusev E.Yu. Issledovaniye maskiruyushchikh svoystv plenok oksida kremniya dlya sozdaniya kremniyevykh membran metodom zhidkostnogo travleniya [Research of masking properties of silicon oxide films for silicon membrane fabrication by wet etching], *Izvestiya YuFU. Tekhnicheskie nauki* [Izvestiya SFedU. Engineering Sciences], 2020, No. 6, pp. 196-203.
20. Seidel H., Csepregi L., Heuberge A [et al.]. Anisotropic Etching of Crystalline Silicon in Alkaline Solutions. I. Orientation Dependence and Behavior of Passivation Layers, *Journal of the Electrochemical Society*, 1990, Vol. 137 (11), pp. 3612-3625.
21. Seidel H., Csepregi L., Heuberge A [et al.]. Anisotropic Etching of Crystalline Silicon in Alkaline Solutions. II. Influence of Dopants, *Journal of the Electrochemical Society*, 1990, Vol. 137 (11), pp. 3626-3632.

Статью рекомендовал к опубликованию д.ф.-м.н., профессор А.А. Лаврентьев.

**Малохатко Софья Владимировна** – Южный федеральный университет; e-mail: malohatko@sfedu.ru; г. Таганрог, Россия, тел.: +79289003841; кафедра нанотехнологий и микросистемной техники; аспирант.

**Бакшевников Даниил Антонович** – e-mail: bakshevnikov@sfedu.ru; кафедра нанотехнологий и микросистемной техники; студент.

**Гусев Евгений Юрьевич** – e-mail: eyugusev@sfedu.ru; тел: +78634371611; кафедра нанотехнологий и микросистемной техники; к.т.н.; доцент.

**Malokhatko Sofya Vladimirovna** – Southern Federal University; e-mail: malohatko@sfedu.ru; Taganrog, Russia; phone: +79289003841; the department of nanotechnology and microsystem technics; postgraduate.

**Bakshevnikov Daniil Antonovich** – e-mail: bakshevnikov@sfedu.ru; the department of nanotechnology and microsystem technics; student.

**Gusev Evgeny Yurievich** – e-mail: eyugusev@sfedu.ru; phone:+78643371611; the department of nanotechnology and microsystem technics; cand. of eng. sc.; associate professor.