

МИНИСТЕРСТВО ОБЩЕГО И ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ТАГАНРОГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ РАДИОТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

123

КАФЕДРА МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ
И ТЕХНОЛОГИИ БИС
КАФЕДРА ФИЗИКИ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
по изучению курса
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ТЕХНОЛОГИИ
РАДИОЭЛЕКТРОННЫХ СРЕДСТВ
И МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ
по теме
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
В ТЕХНОЛОГИИ РЭС и МЭ
Часть IV
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ТРАВЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ
И ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Для студентов специальности 20.08 и 20.02

ФЭП

Таганрог 1996

**УДК 621.396.6.002:541.13(07.07) +
+541.13.621.396.6.002(07.07) + 621.357.8(07.07)**

Составители: И. Н. Сорокин, Л. П. Милешко, Л. Е. Гатько,
А. Н. Королев, В. Н. Фомина

Методические указания по изучению курса «Физико-химические процессы в технологии радиоэлектронных средств и микроэлектроники» по теме «Электрохимические процессы в технологии РЭС и МЭ». Ч. IV. Электрохимическое травление металлов и полупроводников. Таганрог: ТРТУ, 1996. 32 с.

В настоящей работе рассмотрены физико-химические и технологические особенности электролитического травления металлических пленок кремния и полупроводниковых соединений, механизмы анодного растворения металлов и полупроводников.

Даны примеры применения электрохимического травления материалов в технологии радиоэлектронных средств и микроэлектронных изделий.

Предназначена для студентов специальностей 20.08, 20.02 и используется при изучении курсов «Физико-химические процессы в технологии РЭС и МЭ», а также может быть полезна преподавателям и сотрудникам, занимающимся разработкой электрохимических технологических процессов.

Табл. 4. Библиогр.: 33 назв.

Рецензент В. Г. Ванярхо, канд. хим. наук, доцент, зав. кафедрой химии МИРЭА.

ВВЕДЕНИЕ

Прохождение электрического тока через электрохимические системы сопровождается протеканием электродной реакции в определенном направлении и приводит к нарушению состояния обратимости этих систем. В зависимости от направления тока электродный процесс идет или как реакция восстановления:



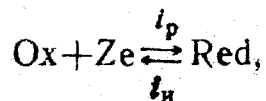
или как реакция окисления:



где Red и Ox — восстановленная и окисленная формы соответственно.

В электрохимии реакции восстановления принято называть реакциями разряда, или катодными, реакции окисления — реакциями ионизации, или анодными реакциями. Ниже рассматриваются процессы анодного растворения веществ металлической и полупроводниковой природы, имеющие как сходство, так и различия в механизме растворения.

В связи с этим сначала рассмотрим процессы, имеющие общий характер для электрохимических систем. Как известно, в отсутствие внешнего тока на электроде устанавливается равновесие



являющееся динамическим: в этом случае скорости разряда i_p и ионизации i_n равны между собой и соответствуют плотности тока обмена (i_0). Последняя величина (i_0) характеризует скорость обменного процесса в условиях равновесия и зависит от природы электрохимической реакции и концентрации участвующих в ней веществ. Протекание электрического тока через электрохимическую систему сопровождается изменением электродного потенциала по сравнению с его равновесным значением φ_p в том же электролите. Это явление, а также величина сдвига потенциала электрода под током ($\Delta\varphi$)

относительного равновесного значения потенциала (φ_p) называется электродной поляризацией:

$$\Delta\varphi = \varphi - \varphi_p,$$

где φ — потенциал электрода под током.

Электродная поляризация является функцией плотности тока. Зависимость между плотностью тока и потенциалом (поляризацией) обычно представляют в виде кривых в координатах $\varphi-i$, $|gi-\Delta\varphi$, называемых поляризационными.

Электродный процесс является сложным процессом и может включать следующие стадии:

1) транспортировка реагирующих веществ к электроду или продуктов, образовавшихся в результате электродной реакции, от электрода в раствор;

2) электрохимическая реакция, сопровождающаяся переходом электронов через границу раздела металл-раствор (разряд, ионизация);

3) химическая реакция, являющаяся предшествующей или последующей относительно электрохимической стадии;

4) фазовые превращения (образование или разрушение кристаллической решетки твердых веществ, пузырьков газа и др.).

Первые две стадии свойственны всем электрохимическим системам, две последние являются специфическими для определенных электрохимических систем. Если известна природа наиболее медленной стадии процесса, определяющей его скорость в целом (лимитирующей стадии), то термин «поляризация» заменяется термином «перенапряжение». Наибольшее замедление процесса в стадии (1) обуславливает диффузионное перенапряжение η_g . Если лимитирующей стадией является электрохимическая стадия, то перенапряжение называется химическим, или перенапряжением электронного перехода η_{np} , наибольшее торможение процесса в стадии (3) сопровождается возникновением перенапряжения химической реакции η_p , а в стадии (4) — фазового перенапряжения η_f . В общем случае поляризация электрода складывается из перенапряжения всех видов, но однако в конкретных электродных процессах может доминировать один вид перенапряжения, который и определяет электродную поляризацию в целом.

Напряжение на клеммах электролизеров и химических источников тока (гальванических элементов), а следовательно, и электрические характеристики систем определяются потенциалом поляризованных электродов. Так, для электролиза

значение напряжения определяется по следующему уравнению:

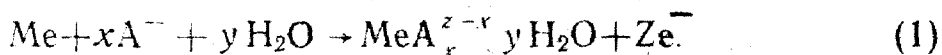
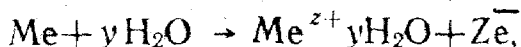
$$U_s = U_A - U_k + \Delta \varphi_k + \Delta \varphi_A,$$

где U_A , U_k — равновесные потенциалы анода и катода соответственно; $\Delta \varphi_A$, $\Delta \varphi_k$ — катодная и анодная поляризация.

1. АНОДНОЕ ТРАВЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

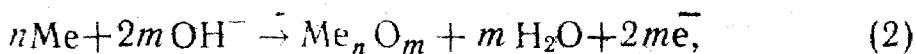
1.1. Общая характеристика процесса анодного растворения металлов

Электрохимическое растворение металла на аноде происходит с образованием простых или комплексных гидратированных ионов и сопровождается, как правило, диффузионным или фазовым перенапряжением, т. е. анодной поляризацией:

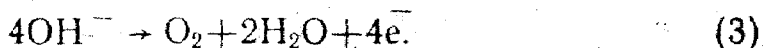


Следует отметить, что в общем случае при анодной поляризации металла в водном растворе возможны следующие реакции (кроме отмеченных выше):

образование защитной пленки (например, оксида) по уравнению



выделение кислорода в соответствии с уравнением



Реакция растворения металла (1) протекает при более низком анодном потенциале, чем остальные. Поскольку работа образования оксидов положительна, то реакция (2) протекает при меньшем потенциале, чем реакция (3).

Формирование защитной пленки на аноде (пассивация) наблюдается при анодной поляризации электрода в том случае, когда процесс образования катионов металла (электрохимическая стадия) имеет более высокую скорость, чем процесс их транспортировки в объем раствора. При этом катионы Me образуют в анодном пространстве малорастворимые соединения с анионами, имеющимися в растворе, в частности с гидроксильными ионами (в случае образования анодных оксидов). В этом случае имеет место пересыщение прианодной

области металлическими катионами ввиду замедленной транспортировки.

Поведение металла электрода, как активного или пассивного анода, определяется его природой, составом электролита и условиями электролиза. К основным факторам, ускоряющим пассивацию анода, относятся повышение плотности тока, pH -раствора, к активирующим — нагревание электролита и наличие в нем активаторов — веществ способствующих растворению оксидной пленки металла при потенциале более низком, чем потенциал выделения кислорода. Для металлов, используемых в микроэлектронике (Fe, Ni, Al), такими активаторами являются ионы Cl, Br, I. При проведении анодного процесса с растворением металла электрода (анодное травление) пассивация анода — вредное явление, которое должно быть ослаблено или устранено.

При использовании анодного растворения для травления многослойных структур высокие требования обычно предъявляются к селективности удаления материала, т. е. один из компонентов металлизации должен удаляться количественно (иногда в виде ионов определенной валентности), другие же компоненты не должны растворяться совсем (как правило, речь идет о нижележащих слоях относительно удаляемого). В случае использования процесса анодного растворения для выравнивания поверхности материала анода (электрополировка), количественное растворение анода не обязательно, часть тока может расходоваться на выделение кислорода). Следует иметь в виду, что если под действием внешнего тока количество растворившегося металла будет больше, чем это следует из законов Фарадея, то, следовательно, на анодное растворение накладывается процесс его самопроизвольного растворения, т. е. одновременно идет коррозия металла. Анодное растворение металла с переходом его в раствор в виде соответствующих ионов во многом представляет собой обращение процесса катодного выделения металлов. Анодный процесс начинается с разрушения кристаллической решетки и заканчивается образованием ионов металла в растворе, т. е. вместо стадий формирования кристаллической решетки (как в катодном процессе) имеет место ее разрушение, вместо разряда ионов — ионизация атомов и т. д. Следует отметить, что при не слишком больших удалениях от состояния равновесия наблюдается некоторая симметрия в процессах катодного выделения металла и их анодного растворения. Так, например, анодная поляризация Hg, Ag, Tl, Cd оказывается близкой по величине к катодной поляризации при одинаковой катодной и анодной плотностях тока, т. е. при равной скорости осажде-

ний и растворения. Изменение катодного и анодного перенапряжения с ростом плотности тока также имеет примерно одинаковые закономерности. Подобная аналогия проявляется и в характере изменения поверхности металла в условиях его осаждения и растворения. Анодное растворение кристаллов начинается с углов и ребер кристалла, где структурные элементы наименее прочно связаны, и приводит к появлению поверхностных образований, подобных двумерным зародышам. Аналогично катодному осаждению материала его анодное растворение облегчается при наличии дефектов и нарушений в структуре решетки, в том числе дислокаций. Сходство в поведении нормальных металлов при их катодном выделении и анодном растворении обнаруживается также в отношении эффектов, связанных с влиянием состава раствора. При анодном растворении также наблюдается активирующее действие поверхностно-активных анионов и тормозящее действие посторонних катионов. Однако в анодном процессе растворения металла анионные эффекты обычно усилены, а катионные ослаблены по сравнению с катодным процессом осаждения металла. Для таких металлов, как Cu и Zn (промежуточных), симметрия анодных и катодных процессов проявляется уже в меньшей степени, чем для вышеперечисленных нормальных металлов (Hg, Ag, Tl, Cd). Их анодное растворение протекает легче, чем катодное осаждение. Еще большая разница наблюдается для инертных металлов (гр. Fe). Анодная поляризация для этих металлов значительно ниже катодной (при той же плотности тока). Однако по величине (0,11 В) она превосходит анодную поляризацию для нормальных и промежуточных металлов. Таким образом, ряд металлов, составленный в порядке возрастания металлического перенапряжения, передает последовательность увеличения поляризации при анодном растворении.

1.2. Электрохимическое травление тонких металлических пленок

При формировании межсоединений элементов микросхем в настоящее время наиболее широко используется локальное химическое травление, что, несомненно, ограничивает число металлов, из которых можно наносить пленки металлизации. Кроме того, повышение степени интеграции ИС предъявляет все более жесткие требования к разрешающей способности процесса травления (точности воспроизведения размеров рисунка заданной конфигурации).

В результате поиска более эффективного и универсального способа локального травления был разработан метод электрохимического растворения тонких металлических слоев.

Электрохимическое травление металлических пленок имеет ряд преимуществ перед химическим. К ним относятся: гибкость управления скоростью анодного растворения при помощи изменения плотности тока, возможность селективного травления многослойных композиций, состоящих из металлов, трудно поддающихся химическому травлению, использование электролитов, не содержащих токсичных веществ и сильных окислителей, повышение чистоты обрабатываемой поверхности и др.

Существенным недостатком электрохимического травления является то, что при травлении пленок некоторых металлов подложку нельзя погружать полностью в электролит, так как растворение этих металлов происходит прежде всего в области контакта. Это приводит к нарушению электрической цепи, и оставшаяся часть пленки остается нестравленной. Поэтому анодное растворение пленок подобных металлов осуществляют динамическим [1] способом, при котором анод постепенно опускается в электролит со скоростью, соизмеримой со скоростью электродной реакции.

Основные характеристики процесса травления металлических покрытий — селективность, скорость травления и краевое разрешение. Селективность травления пленок, нанесенных в различных сочетаниях на непроводящие подложки, определяется разностью стационарных электродных потенциалов металлов в используемых электролитах. Скорость травления зависит от структуры пленок, концентрации примесей, напряжения. На интенсивность электролитического растворения пленок влияют структурные особенности, поскольку они определяют такие параметры, как удельное сопротивление и напряжение.

Электролитическое растворение металлов гораздо быстрее традиционного химического, так как оно протекает за счет энергии внешнего источника тока. Нужно подчеркнуть, что в последнее время во многих странах значительно возрос интерес к электролитическому методу травления тонких металлических покрытий [2—5]. Это объясняется тем, что анодное травление пленок металлов сопровождается меньшим уходом линейных размеров элементов микросхем [2]. Кроме того, в данном случае электролитами могут служить водные растворы хлоридов, сульфатов, нитратов, цианидов, роданидов щелочных и других металлов, а также слабые растворы органических соединений, т. е. достаточно инертные соединения.

Травильные растворы следует выбирать таким образом, чтобы стационарные потенциалы и диапазоны потенциалов травления верхних пленок и подслоя многослойных композиций значительно отличались друг от друга. Наложение разности потенциалов между обрабатываемым образцом и вспомогательным электродом, в качестве которого может использоваться любой проводник, химически не взаимодействующий с электролитом, а также строгий контроль прикладываемого напряжения осуществляется потенциостатом. Электрод сравнения позволяет измерять величину электродного потенциала обрабатываемого образца относительно рабочего раствора. Окончание электротравления вышележащей пленки легко фиксируется по резкому спаду тока.

Разработке метода электрохимического растворения металлических пленок посвящено значительное число исследований. Так, в работе [8] рассматривается электрохимическое размерное травление алюминиевых пленок на кремниевых подложках диаметром 4—5 см. Предложена конструкция электролитической ванны для удаления алюминиевых пленок в немаскированных местах дисков. В установке, изготовленной из пластика, имеются два электрода и приспособление из нержавеющей стали и тефлона для закрепления одновременно большого количества дисков. Электролизер содержит также специальный фильтр для предотвращения попадания пузырьков газа с катода на поверхность обрабатываемых дисков, так как эти пузырьки могут экранировать те части алюминиевых пленок, которые должны быть стравлены. Источник электрического тока автоматически отключается, когда электрический ток снизится до $\frac{1}{3} - \frac{1}{2}$ своей первоначальной величины. После этого подложки, закрепленные на приспособлении, переносятся в другую ванну, в которой дополнительным химическим травлением удаляется оставшаяся небольшая часть алюминиевых покрытий.

Гидроокись тетраалкиламмония в [7] использовалась для электролитического травления покрытого алюминием полупроводника. Предложенный метод электролитического травления полупроводниковых структур с алюминиевыми контактами в планарной технологии изготовления диодов и транзисторов предусматривает следующие операции: на область *p-n*-перехода наносится слой титана толщиной 200 Å, на который осаждаются пленки алюминия (20000—40000 Å). Необходимый рисунок электрического контакта задается фото-

резистивным маскированием с помощью пленки окисла. Структура погружается в раствор, состоящий из 2%-ной гидроокиси тетраалкиламмония. В качестве катода используется молибденовая проволока в виде кольца, расположенная на расстоянии 2—3 см над покрытием из алюминия. Скорость травления при токе 200 мА составляет 1000 Å/мин, а при толщине пленок алюминия, равной 40000 Å, продолжительность растворения не превышает 4-5 минут. Указанный электролит позволяет получить четкую границу травления с идеальным выступом нестравленного слоя металла, при этом подтравливания алюминия под фоторезист не наблюдалось. Известно, что при кислотном травлении не всегда удается получить четкий контур из-за растравливания слоя алюминия под фоторезистом.

Используя этот электролит, можно значительно снизить концентрацию катионов щелочных металлов на поверхности *p-n*-перехода, значительно ухудшающих вольт-амперные характеристики приборов. Последующее травление титанового подслоя проводится в смеси двух кислот: H_2SO_4 и HF .

В работах [8, 9] электрохимическое травление алюминиевых пленок использовано для выявления элементов микросхем с диффузионными *p-n*-переходами (транзисторов, диодов, резисторов), имеющих дефекты или короткие замыкания с последующим формированием токонесущих межсоединений БИС только между годными приборами. На пластину с готовыми диффузионными структурами наносят пленку алюминия толщиной 6000 Å и методом фотолитографии создают контактные площадки, полностью закрывающие контактные окна. Затем проводят электролитическое травление в 3%-ном растворе КОН при напряжении на электродах 3 В в течение 15 с. Скорость травления алюминиевой пленки составляет 500 Å/с.

Напряжение между пластиной и платиновым электродом является обратносмещающим для *p-n*-переходов, поэтому в элементах, содержащих дефектные *p-n*-переходы, алюминиевая пленка вытравливается, а в годных элементах, содержащих по крайней мере один обратносмещенный *p-n*-переход, сохраняет целостность.

Годные элементы с целыми контактными площадками соединяются способом произвольной разводки без дополнительного контроля электрических параметров.

В работе [10] описан способ травливания благородных металлов (Au, Ag или их сплавов) с металлической подлож-

ки. Для этого изделие помещают в раствор цианида щелочного металла (предпочтительно 5%-ный раствор NaCN) и пропускают постоянный ток, причем поддерживают такой потенциал, при котором скорость растворения Au или Ag значительно превышает скорость растворения материала, т. е. обеспечивается селективность травления.

Метод селективного электрохимического травления тонких хромовых пленок толщиной 100—500 Å при производстве тонкопленочных микросхем предложен в [1]. При обычном анодном растворении хромовых покрытий происходит неравномерное их травление на различных участках обрабатываемой поверхности. Устранение этой неравномерности стравливания может быть достигнуто за счет применения электролита, нижний слой которого представляет собой индифферентную жидкость, например трихлорэтилен, верхний слой — раствор для электрорастворения хрома: 43 г/л NaOH + 56 г/л Na_2CO_3 . После стравливания участков, не защищенных фоторезистом, во время движения панели в глубь электролита стравленные участки попадают в толщу инертного слоя, где растворение не происходит.

На подобном принципе работает устройство для химического травления, описанное в [11]. В качестве защитной жидкости, находящейся в нижней части электролитической ванны, могут быть использованы тетрахлорид углерода, дихлорэтилен или перхлорэтилен.

В работе [12] описано растворение вольфрамовых пленок. Последние электролитически удалялись с поверхности кремния в растворе, полученном смешиванием равных объемов 10%-ного раствора феррицианида калия и 10%-ного раствора NaOH . В такой электролит в качестве смачивателя добавляют 20%-й водный раствор эфира полиэтиленгликоля — 5% от объема всего раствора. Травление проводится при 20°С и анодной плотности тока, равной 100 мА/см². Скорость травления пленки составляет 0,96 мкм/мин. После нарушения электрического контакта отдельных участков пленки между собой пленка дополнительно травится химическим путем, причем скорость химического травления в предлагаемом растворе в два раза ниже скорости анодного процесса.

Для травления тонких пленок из тантала, нитрида тантала TaN и окиси тантала Ta_2O_5 используют электролит, состоящий из 30%-ного раствора NaOH или KOH и 30—35%-ного раствора H_2O_2 , в пропорции (9—10): 1 [13]. Перед приготовлением электролита раствор NaOH нагревают до 90°, после чего в него добавляют H_2O_2 . Этот электролит практически не

воздействует на двуокись кремния и обеспечивает скорость травления до 1000—3000 Å/мин.

В процессе формирования металлизации на основе химически инертных металлов типа титан—платина—золото серьезную проблему представляет селективное травление слоя платины. При химическом травлении трудно контролировать скорость растворения металла, и обычно имеет место значительное подтравливание под маскирующий слой фоторезиста.

В работах [2, 14] предлагается способ контролируемого электрохимического травления Ti-Pt-Au слоев, который заключается в наложении разности потенциалов между обрабатываемым образцом и вспомогательным электродом таким образом, что потенциал образца меняется периодически относительно каломельного электрода сравнения.

В качестве электролитов могут использоваться растворы HCl, H₂SO₄, HF, H₃PO₄ и т. д. при pH < 1. Наложение потенциала осуществляется потенциостатом, соединенным с генератором импульсов. Электрод сравнения обеспечивает контроль потенциала образца относительно электролита. Верхний уровень потенциала 1450—1600 мВ, нижний — от 550 до 60 мВ, причем при уменьшении нижнего уровня скорость травления возрастает. Метод может быть использован для травления Pt-Au и Rh, причем в интервале 900—1100 мВ идет селективное травление Rh из его сплавов с Pt и Au, а при 1100—1450 мВ — селективное травление Pt и Rh из их сплавов с Au. Продолжительность цикла пульсации потенциала 2—200 мс, при увеличении частоты пульсации скорость травления возрастает. Приводится пример травления металлизации: Ti (500 Å), Pt (500 Å) и Au (10000 Å) на керамической подложке в 25%-ном растворе HCl [4]. Вспомогательный электрод изготовлен из графита. Травление ведут при колебании потенциала образца от 60 до 1600 мВ относительно каломельного электрода сравнения до полного удаления слоя Au. Продолжительность цикла пульсации потенциала 2 мс. Далее обработку ведут при изменении потенциала от 60 до 1240 мВ. При этом происходит удаление Pt-слоя со скоростью 4000 Å/мин.

Этот метод использовали для селективного травления слоев платины на кремниевых подложках (диаметр 38 мм), на которых выращивали слой термического окисла, затем пиролитическим разложением наносили слой нитрида кремния (0,2 мкм) и поверх него пленки титана (0,1 мкм) и платины (0,2 мкм). На поверхности металлических пленок создавали

фоторезистивную маску в форме извилистой непрерывной линии — от одного края кристалла до противоположного, с промежуточными отрезками прямых. Такой рисунок позволял определять наличие замыканий между проводниками и разрывов в извилистой линии.

Травление проводили в трехмолярном водном растворе соляной кислоты при комнатной температуре. В процессе травления электролит перемешивали. По окончании травления образец, не отключая от импульсного источника тока, вынимали из емкости с электролитом, быстро промывали в трехмолярном растворе соляной кислоты (для предупреждения выпадения платины из оставшегося на образце тонкого слоя жидкости), затем промывали в дистиллированной воде и высушивали в потоке азота.

Качество травления проверяли при помощи оптического либо электронного растрового микроскопа и электронного микроанализатора. Дополнительным способом проверки служило травление титана, который не растворяется в том случае, если на нем имеется остаточный слой платины. Помимо этого, измеряли сопротивление металлизации, подключая электроды к диаметрально противоположным точкам по краю образца, а также сопротивление между титановым держателем и центром образца. Эти величины необходимы для определения падения напряжения в процессе травления.

Положительные результаты дало использование треугольных импульсов, а также импульсов с модифицированным треугольным профилем, с размахом напряжения от $-0,3$ В до $+1,4$ В. При этом достигалось полное, с хорошим разрешением и незначительным подтравливанием под маскирующий слой, растворение слоя платины.

Модифицированная форма импульсов, представляющая собой суперпозицию прямоугольных и треугольных импульсов с одинаковой частотой следования, позволяет обеспечить высокую эффективность травления и избежать пассивации травливаемой пленки. Если при треугольной форме импульсов собственно травление занимает 5—10% продолжительности цикла, то модифицированная форма обеспечивает эффективность свыше 25%.

2. АНОДНОЕ ТРАВЛЕНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

В отличие от металлов процесс анодного растворения полупроводников оказывается сильно зависящим от типа проводимости образца. В общем случае травление и полирование

полупроводников *n*-типа протекает значительно труднее, чем *p*-типа.

Экспериментально было доказано участие дырок в анодном процессе. Полупроводники *n*-типа при травлении обычно освещают для повышения концентрации дырок на поверхности.

Поскольку электрохимическое травление полупроводников подробно рассмотрено в ряде фундаментальных отечественных работ, в этом разделе кратко освещены результаты применения электрохимического травления для принципиально новых целей.

2.1. Выбор электролита для анодного растворения полупроводников

При выборе электролита необходимо учитывать, с одной стороны, требования, предъявляемые к свойствам поверхности полупроводника, а с другой — токсичность травителя и возможность его взаимодействия с другими компонентами приборов.

При анодном травлении полупроводников их электропроводность чаще оказывается меньше электропроводности электролита, что приводит к неравномерному растворению поверхности: реакция протекает более интенсивно вблизи контакта. Чтобы обеспечить равномерное воздействие травителя, необходимо понижать электропроводность электролита, хотя в ряде случаев проще продумать расположение контактов на образце и геометрию катода.

В настоящее время не существует общепризнанного метода выбора электролита, потому что точный механизм химических реакций, происходящих на аноде, часто неизвестен, можно лишь указать ряд общих моментов, которые необходимо учитывать при выборе электролита [24].

Электролит должен соответствовать следующим требованиям:

- 1) иметь достаточно большую электропроводность, чтобы обеспечить сравнительно быстрое растворение материала;
- 2) содержать комплексообразующие ионы, так как продукты окисления и вообще продукты реакции должны быть растворимы в используемом электролите;
- 3) обеспечивать образование вязких жидкостных пленок на поверхности анода, например содержать анионы с большим сопротивлением, но малым зарядом ($\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7^-$, ClO_4^- , H_2PO_4^-).

Условие 3 обязательно для электрохимического полирования и может не выполняться в случае травления.

Поскольку для электролитического полирования необходим вязкий слой, химические травители обычно не годятся в качестве электролитов.

2.2. Применение электролитического травления кремния

Тотальное электрохимическое травление широко используют для полировки кремниевых подложек.

Так, в работе [18] электрополировка кремния *n*-типа проводилась в различных электролитах при плотностях тока от 7,6 до 153 мА/см² и времени обработки от 5 до 120 мин. В зависимости от используемой при обработке плотности тока поверхности по качеству обработки разделялись на 2 группы. При плотности тока меньше 110 мА/см² наблюдались ямки травления по всей поверхности. Размеры этих ямок увеличивались пропорционально времени обработки.

При плотности тока более 150 мА/см² на всей поверхности наблюдалось множество мелких расплывчатых пятен. Размеры этих пятен не изменялись с увеличением времени обработки. Установлено, что монокристаллы Si с гладкой бездефектной поверхностью должны обрабатываться в две стадии. Сначала электролитическая полировка должна проводиться при плотности тока 150 мА/см², затем при плотности тока 15 мА/см².

Отметим, что электрополировка обеспечивает более качественную обработку поверхности кремниевых подложек, чем химико-динамическая [18].

Селективное электрохимическое травление кремния без растворения нижележащего или смежного слоя другого типа проводимости или уровня легирования используется при изготовлении приборов на тонких монокристаллических пленках и структурах с диэлектрической изоляцией. Эпитаксиальная структура $n^+ - n$ или $n^+ - p$ -типа подвергается анодному растворению так, что травление n^+ -слоя автоматически прекращается вблизи границы с эпитаксиальным слоем. Таким способом могут быть получены монокристаллические пленки толщиной менее 0,5 мкм [19]. Исследования проводились на однородно легированных пластинах *n*- и *p*-типов с концентрацией фосфора и бора соответственно от 10^{15} до 10^{19} см⁻³, на эпитаксиальных структурах с концентрацией примеси в подложке выше 10^{18} см⁻³ и в эпитаксиальном слое ниже $2 \cdot 10^{18}$ см⁻³. Электрохимическое травление проводилось в 5%-ном растворе HF при температуре электролита 18°C и анодном напряжении 10 В. Травление прекращалось, когда

анодный ток становился постоянным, что указывало на полное растворение низкоомного слоя кремния.

После анодного травления низкоомного слоя оставшийся эпитаксиальный слой стравливался до нужной толщины в смеси HF, $KMnO_4$ и уксусной кислоты.

С целью изучения возможности применения анодного растворения кремния при изготовлении тонкопленочных структур был исследован характер травления монокристаллического кремния с различной концентрацией примесей в 5% HF. Обнаружено, что кремний n -типа с концентрацией доноров выше $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ растворяется полностью. При концентрации донорной примеси в интервале от $3 \cdot 10^{18}$ до $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ имеет место лишь частичное растворение, причем скорость растворения падает по мере уменьшения концентрации доноров. Кремний с концентрацией доноров ниже $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ практически не подвергается травлению, если длительность процесса не превышает 0,5 ч. Однако, если травление продолжалось дальше, то плотность анодного тока возрастала от 1 мА/см^2 до 5 мА/см^2 и более, а поверхность пластины тускнела. Исследования показали, что в этом случае в поверхностном слое кремния образуются каналы глубиной до 20 мкм.

Кремний p -типа растворяется в данном электролите, если концентрация акцепторов превышает $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, причем скорость растворения возрастает с увеличением концентрации акцепторов. При концентрации ниже $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ поверхность пластин покрывается коричневым налетом.

В соответствии с данными, полученными при травлении однородно легированного кремния, травление эпитаксиальной структуры $n^+ - n$ -типа происходит следующим образом. Низкоомный слой стравливается, а обнажившаяся поверхность покрывается темным коричневым налетом. Толщина налета и качество поверхности кристалла под ним зависят от крутизны распределения концентрации примеси на границе между n^+ и n -слоями. Чем круче профиль концентрации, тем более гладкой получается поверхность кристалла. При анодном травлении $n^+ - p$ -структур на p -слое остается тонкий n -слой, покрытый темным налетом. Толщина этого слоя зависит от крутизны концентрационного профиля.

Травление сильно легированного p^+ -слоя на структуре $p^+ - n$ -типа заканчивается образованием неровной поверхности без налета. Часто наблюдается сохранение проводимости p -типа на малой части поверхности пластины.

Анодное травление $p^+ - p$ -структур происходит аналогично травлению $n^+ - n$ -структур, причем образуется неровная

поверхность, которая не сглаживается при химическом травлении.

В эпитаксиальной пленке, как правило, располагаются диффузионные слои. Оставшийся высокоомный слой кремния, расположенный между сильно легированной подложкой и диффузионным слоем, служит барьером при анодном растворении кремния и препятствует растворению диффузионных областей.

Разработаны [19, 20] различные варианты использования избирательного анодного травления для изготовления приборов на тонких пленках кремния. Первый вариант технологии заключается в следующем. На подложке n^+ -типа выращивают эпитаксиальный слой n -типа толщиной около 10 мкм. Поверхность этого слоя покрывается термической окисной пленкой, и на ней выращивается слой поликристаллического кремния. Подложка n^+ -типа удаляется электрохимическим травлением, эпитаксиальным n -слоем доводится до нужной толщины, например 2 мкм. В полученной пленке кремния изготавливаются мезаструктуры.

В приложении к технологии изготовления интегральных схем с применением диэлектрической изоляции метод избирательного электрохимического травления состоит в следующем. На пластине с эпитаксиальной структурой $n^+—n$ -типа вытравливаются канавки в n -слое, поверхность покрывается слоем диэлектрика (SiO_2 или др.), и на нем выращивается толстый слой поликристаллического кремния. Затем n^+ -слой удаляется анодным травлением. Химическое травление проводится до тех пор, пока не вскрыется изоляционная пленка на дне канавок. Таким образом получают изолированные островки кремния.

Между дном канавки и границей $n^+—n$ должен оставаться слой высокоомного кремния толщиной около 5 мкм. Для этого необходимо иметь постоянную толщину эпитаксиального слоя по всей площади пластины и четко выраженную $n^+—n$ -границу.

В другом варианте изоляция осуществляется посредством воздушных зазоров. В эпитаксиальной структуре типа $n^+—n$ проводится диффузия донорной примеси в окна со стороны n -слоя. Глубина диффузии такова, что диффузионный слой смыкается с подложкой n^+ -типа. В результате образуются области n -типа, окруженные n^+ -областью. В этих областях формируют необходимые структуры, причем межсоединения выполняют из металла, не подвергающегося травлению.

Анодным травлением n^+ -области растворяются и образуются «островки», изолированные друг от друга воздушными зазорами.

2.3. Анодное растворение полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$

Антимониды индия, галлия и алюминия. В качестве окислителей этих веществ широко используются HNO_3 , $HClO_4$, H_2O_2 . Однако при взаимодействии антимонидов с сильными окислителями образуются нерастворимые трехокись или пятиокись сурьмы. Чтобы удержать сурьму в растворе, необходимо использовать какой-нибудь комплексообразователь: HF , HCl или органические кислоты. При использовании органической кислоты соотношение между ней и HNO_3 должно быть в пользу первой, например 3:1, так как в сильно кислых растворах подавляется диссоциация органических кислот.

Арсениды индия и галлия. Большая часть окислителей и комплексообразователей, используемых для травления антимонидов, применима и для арсенидов. Однако, в отличие от антимонидов, при взаимодействии арсенидов с сильными окислителями образуется не нерастворимая окись, а растворимая мышьяковая кислота. Поэтому в качестве электролитов можно применять водные растворы сильных окислителей с введением вязкостной добавки.

Известные электролиты для травления полупроводниковых соединений приведены в табл. 1.

Таблица 1

Соединение	Электролит	Плотность тока, $mA \cdot cm^{-2}$	Потенциал, В	Примечания
InSb	1) HNO_3 + этиленгликоль (1:8) + несколько капель HF .	100		5°C. Дает сплошную черную пленку, которая отмывается в воде. Полирующий травитель Дает сплошную черную пленку, которая хорошо отмывается в воде. Полирующий травитель
	2) $HClO_4$ + H_2O + уксусный ангидрид (10:2:40)	50		
	3) $HClO_4$ + уксусная кислота ледяная + глицерин (20:60:20, об. %)	40		

Соединение	Электролит	Плотность тока, $\text{мА}\cdot\text{см}^{-2}$	Потенциал, В	Примечания
JnSb	4) 4% HNO_3 в этиленгликоле	100	4	Скорость поверхностной рекомбинации $S < 500 \text{см}\cdot\text{с}^{-1}$
	5) 0,01 м-экв HCl или HNO_3 + глицерин (1:6)			Дает трудноудаляемую пленку из хемосорбированных на поверхности веществ. Полирующий травитель
	6) $\text{HClO}_4 + \text{AcOH}$ (1:4)		12—24	Полирующий травитель
	7) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (1:1)		12—24	Полирующий травитель
JnAs	1) $\text{HClO}_4 + \text{AcOH}$ (1:4)		12	Полирующий травитель
	2) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (насыщенный раствор)		12—24	80°C. Полирующий травитель
	3) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 20\%$ KOH в H_2O		12—24	Полирующий травитель
JnP	1) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 20\%$ KOH в H_2O		12—24	Полирующий травитель
	2) 2MHF + 0,5MKOH		0,2 + 0,5	Освещение. Неселективный травитель
GaAs	H_3PO_4 1	350		Полирующий травитель
	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ 2			
	H_2O 3			
	1) $\text{HClO}_4 + \text{AcOH}$ (1:4)		0,49	Неселективный травитель
	2) 0,2 М $\text{NaOH} + 0,1$ М оксалат			Струйное травление
3) водный раствор $\text{NaCl} + \text{NaNO}_3$				
4) 40% KOH				
5) 1% $\text{H}_2\text{O}_2 + 0,1$ М H_3PO_4		—1,5 + —1,3	Неселективный травитель	
GaAlAs	1% $\text{H}_2\text{O}_2 + 0,1$ М H_3PO_4 (1:10)		—1,5 + —1,3	Полирующий травитель
GaP	1MHF в этиловом спирте	50		Неселективный травитель
	Коллоидальная сера + этилендиаминтетрауксусная кислота + полирующий травитель Норра		1—2	Селективный травитель

Примечание. Если температура травления специально не оговорена, это означает, что процесс проводят при комнатной температуре.

В таблице приведены следующие виды травителей:

1) полирующие травители — сглаживают микронеровности, давая гладкую поверхность;

2) неселективные травители — дают полированную поверхность и в то же время приводят к образованию дислокационных ямок травления;

3) селективные травители — вызывают образование на поверхности хорошо очерченных ямок травления, грани которых являются кристаллографическими плоскостями с низкими индексами.

Из приведенных в табл. 1 электролитов для полирования JnSb наиболее хорошие результаты дает электролит 3). В этом растворе уксусная кислота значительно уменьшает диссоциацию хлорной кислоты-окислителя. Кроме того, уксусная кислота и глицерин являются вязкостными добавками, позволяющими регулировать скорость анодного процесса и улучшить качество обработки поверхности полупроводника за счет сглаживающего действия. При полировании в этом растворе обратную сторону и торцы образцов, а также омический паяный контакт покрывают химически стойким лаком, помещают в электролизер с полирующим раствором и присоединяют к положительному полюсу источника постоянного тока. Катодом может служить любой проводник, не взаимодействующий с раствором, например графит, платина. В табл. 2 приведены результаты травления JnSb при изменении концентрации окислителя и комплексообразователя в электролите 3). Результаты аналогичны данным по химическому травлению антимонида индия при изменении концентрации компонентов того же назначения в травителе.

Таблица 2

НСlO ₄ , об. %	Уксусная кислота, об. %	Глицерин, об. %	Примечания
10	60	20	Скорость травления очень низка
20	60	20	Зеркально-полированная поверхность
30	60	20	Микрорельеф типа апельсиновой корки
20	40	20	Большое количество ямок травления
20	90	20	Трудноудаляемая черная пленка хемосорбируемых веществ на поверхности

При травлении арсенида и антимонида индия тип проводимости почти не влияет на анодный процесс, так как при комнатной температуре эти полупроводниковые соединения вырождены. Для широкозонных галлийсодержащих соединений электрохимическое травление и полирование протекает значительно труднее для *n*-типа, чем для материала *p*-типа, вследствие существования внутреннего потенциального барьера в *n*-GaAs. Этот барьер можно понизить увеличением концентрации дырок на *p*-поверхности, наиболее простой способ для этого — освещение поверхности светом соответствующей длины волны и интенсивности.

После выбора электролита необходимо определить оптимальные рабочие условия: плотность тока, температуру, интенсивность перемешивания и продолжительность травления. Эти условия определяются на основании кривых плотность тока-напряжение, микроскопического исследования поверхности и определения толщины удаляемого слоя материала.

На зависимости плотности тока от напряжения при полировании GaAs в электролите состава 1) (см. табл. 1) можно выделить четыре области:

I участок: $i < 250 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Выявляется макроструктура (двойниковые границы и границы зерен).

II участок: $i = 250\text{—}300 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Образуются хорошо очерченные ямки травления.

III участок: $i = 300\text{—}400 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. На кривой наблюдается плато. Происходит полирование, т. е. сглаживание микрорельефа поверхности.

IV участок: $i > 400 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Поверхность имеет неоднородную структуру после травления. Для ряда электролитов начинается рост сплошной пассивирующей пленки на поверхности.

Таким образом, электрополирование протекает при более высоких плотностях тока, чем электротравление. В большинстве случаев полирования соединений $A^{III}B^V$ при неизменной площади образца, типе и величине проводимости и прочих равных условиях полирования достаточно определить один раз плотность тока полирования, чтобы обеспечить воспроизводимое полирование поверхности от образца к образцу.

Для понимания процессов, протекающих на полупроводниковой поверхности при электрохимической обработке, необходимо рассмотреть две стадии электродной реакции: диффузионную и электрохимическую. Первая включает диффузию продуктов анодного растворения от поверхности электрода в общий объем электролита и диффузию анионов окислителя в обратном направлении — через обедненный анионами, или

вязкий, слой из объема электролита к поверхностям полупроводника. Вторая стадия предполагает перенос заряда через границу полупроводник-электролит и включает адсорбцию анионов окислителя на поверхности анода и переход в раствор атомов полупроводникового соединения (эта стадия будет подробно рассмотрена для JnSb).

Если для анодного процесса лимитирующей является скорость электрохимической стадии, т. е. анодный ток ограничен со стороны полупроводниковой поверхности, то происходит неселективное травление поверхности. При этом возникают углубления на дефектах кристаллической структуры, обусловленные тем, что скорость травления в области дефектов выше. Скорость неселективного травления зависит от кристаллографической ориентации поверхности полупроводника.

Если анодный процесс ограничен скоростью диффузии (не всегда можно сказать, диффузии какого именно вещества анионов электролита или продуктов анодной реакции, так как эти скорости взаимосвязаны), т. е. анодный ток ограничен со стороны электролита, происходит электрохимическое полирование поверхности.

Если электролит имеет проводимость более низкую, чем полупроводник, электрическое поле будет максимально на выступах поверхности, и именно эти участки будут растворяться наиболее быстро. Присутствие вязкого слоя у поверхности еще более увеличивает разность потенциалов между впадинами и выступами поверхности. Это справедливо для участков I и II, где происходит активное сглаживание макронеровностей. Увеличение плотностей тока (участок III зависимости) приводит, во-первых, к накоплению продуктов анодного окисления у анода, во-вторых, начинается пассивация полупроводниковой поверхности во впадинах, где анодный потенциал выше. За счет пассивации растворения материала во впадинах почти не происходит; при этом микровыступы сглаживаются полирующим образом за счет диффузионного ограничения анодного тока. Иными словами, электрохимическое полирование происходит, когда полупроводниковая поверхность находится на границе активно-пассивного состояния.

При дальнейшем увеличении плотности тока (участок IV) в кислотных электролитах начинается рост сплошной пассивирующей пленки. При этом на выступах выделяются пузырьки O_2 . Разрывая вязкую пленку, эти пузырьки облегчают доступ к поверхности свежей порции электролита. Начинается

преимущественное растворение выступов и сглаживание макрорельефа.

Критическая плотность тока, при которой начинается электрополирование, растет с повышением интенсивности перемешивания, концентрации комплексообразователя и температуры электролита, что подтверждает описанную кинетику электродных реакций при полировании и травлении.

Толщину вязкого слоя можно определить по глубине царапин, сглаживаемых в процессе электрополировки. Дело в том, что происходит полирование мелких и узких царапин, а глубокие и широкие царапины растравливаются, если глубина царапины больше толщины вязкого слоя. В данном случае [6] толщина обедненного по окислителю NO_3^- , или вязкого, слоя была меньше 0,1 мкм.

Выявлена линейная зависимость толщины снятого слоя полупроводника от плотности анодного тока. Известно, что при фиксированной плотности тока толщина снятого слоя не зависит от типа JnSb и состава электролита. При анодном растворении соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ элементы А и В переходят в раствор в трехвалентном состоянии, т. е. перенос пары атомов из кристалла в раствор происходит с участием 6 элементарных зарядов. Напомним, что для Si характерен перенос четырехэлектронов на один атом. Экспериментальные данные близки к расчетной зависимости $d(i)$ для случая переноса 4 электронов на один атом только при малых токах, что указывает на изменение механизма растворения.

В отсутствие вязкостной добавки, например при электротравлении JnSb в концентрированном водном растворе KOH , вязкий слой может не образовываться. В этом случае электрод анодно растворяется с образованием ионов $[\text{Jn}(\text{OH})_4]^-$ и $[\text{Sb}(\text{OH})_4]^-$. На поверхности электрода формируется фазовый слой гидроксидов $\text{Jn}(\text{OH})_3$ и $\text{Sb}(\text{OH})_3$. Гидроксидный слой приводит к увеличению плотности тока в порах и замедлению конвекции электролита у поверхности анода. Под фазовым слоем образуется тонкая пассивирующая пленка оксида.

Полупроводниковые соединения группы $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ имеют структуру фалерита (цинковой обманки). Относительное расположение атомов в этой решетке такое же, как и в решетке типа алмаза (т. е. в кремнии), однако узлы решетки заняты попеременно атомами III и V групп таким образом, что каждый атом одного сорта имеет в качестве ближайших соседей четыре атома другого сорта.

Рассмотрение такой решетки показывает, что некоторые плоскости в ней состоят полностью из атомов III и V группы. Наиболее важными плоскостями этого типа являются плоскости $\{111\}$. Представим схематически структуру JnSb в проекции на плоскость, перпендикулярную $\{111\}$. Очевидно, что плоскости $\{111\}$ располагаются парами, причем в каждой паре имеется плоскость, состоящая из атомов III группы, и плоскость из атомов V группы.

На одной из граней $\{111\}$ — (III) или, как еще ее обозначают, (III) В, каждый атом V группы связан с нижележащим слоем атомов III группы тремя связями, а каждый из атомов III группы, лежащих в этом втором слое, связан со следующим слоем одной связью. На противоположной грани, (III) или (III) А, справедливо обратное, т. е. атомы III группы трижды связаны с нижележащим слоем атомов V группы, которые в свою очередь связаны со следующим слоем одной связью. Слой атомов, связанных с поверхностью одной связью, чрезвычайно неустойчив; поэтому противоположные грани оканчиваются атомами, которые связаны с объемом кристалла тремя связями.

Связи Jn — Sb имеют частично ионный характер. Структура цинковой обманки и частично ионный характер связей обуславливают кристаллографическую полярность этих материалов вдоль осей $\langle 111 \rangle$, которая оказывает влияние на травление.

Легкость, с которой материалы удаляются с поверхности, и последовательность их удаления зависят прежде всего от прочности связи атомов в поверхностном слое, числа связей и от природы удаляемого атома.

Поверхность общего типа в структуре цинковой обманки можно представить себе состоящей из кусков, каждый из которых является одной из трех плоскостей с низкими индексами: $\{111\}$, $\{110\}$ и $\{100\}$. В отличие от $\{111\}$, имеется только один тип поверхностей $\{110\}$ и один тип поверхностей $\{100\}$. Зависимость энергии активации электрохимической стадии электродного процесса от кристаллографической ориентации поверхности сильнее выражена для соединений группы $A^{III}B^V$ по сравнению с другими полупроводниками; особенно это характерно для JnSb. При этом соотношение скоростей травления плоскостей $\{111\}$ зависит от состава электролита. В общем случае плоскость с ориентацией (III) В более активна и растворяется с большей скоростью, чем (III) А [24]. Однако присутствие в растворе, например, стеариновой кислоты сильно снижает скорость травления граней (III) В и не влияет на скорость травления (III) А.

Рассмотрим различия в механизме травления граней {111} JnSb в 40%-ном растворе KOH при плотностях тока, когда лимитирующей стадией анодного процесса является электрохимическая [33]. При этом скорость растворения определяется переходом в раствор пары ионов JnSb с потреблением шести OH⁻ ионов.

Выше отмечалось, что атомы Jn и Sb переходят в раствор в виде соединений, где их валентность равна трем. В растворе KOH этот процесс проходит в шесть одноэлектронных стадий (в других электролитах возможен переход в две трехэлектронные стадии). Каждая одноэлектронная стадия включает адсорбцию OH⁻ ионов на поверхности и окисление OH⁻ с образованием заряженных кислородных групп на поверхности. После этого связи гидратированной молекулы JnSb с монокристаллом обрываются, а на поверхности образуется фазовый слой окисных соединений Sb³⁺ и Jn³⁺.

Далее происходит серия химических реакций взаимодействия первично оторвавшегося комплекса с компонентами раствора.

Электрохимическое травление полупроводниковых соединений применяется для удаления нарушенного абразивной обработкой слоя, очистки поверхности, обнаружения кристаллографической ориентации плоскостей кристалла, для локального травления отдельных областей поверхности.

Конкретное применение зависит от природы полупроводникового материала. Например, для арсенида галлия электрохимическая очистка или полирование перед нанесением диэлектрика в процессе создания МДП-структур используются реже, чем химическая очистка в растворах кислот и щелочей, так как эти операции вызывают увеличение темновых токов канала МДП-полевых транзисторов на несколько порядков. Некоторые исследователи [24] отмечали преимущество электрохимического травления при выявлении кристаллографической ориентации поверхности: ямки на GaAs, образующиеся в результате электрохимического травления, имели более четкую форму, чем ямки, получаемые после химического травления. Электрохимическое полирование может применяться для обработки p-GaAs со средним удельным сопротивлением и n-GaAs с низким удельным сопротивлением. Для высокоомного GaAs применим только метод электротравления. Это обусловлено тем, что электротравление протекает при более низких плотностях тока, чем полирование, а анодный ток в

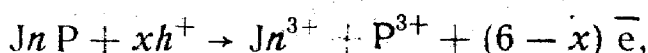
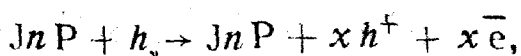
высокоомном GaAs ограничен из-за наличия на поверхности анода высокого потенциального барьера.

Гораздо большее применение нашло электрохимическое травление при подготовке поверхности индийсодержащих полупроводников. Локальное электрохимическое травление применяется, например, для очистки поверхности JnSb вблизи p - n -перехода от попавших в процессе изготовления загрязнений. Для операции локальной очистки используются и химические травители, однако электрохимическое травление позволяет локализовать процесс травления, ограничив его, например, площадью p - n -перехода. При использовании стандартного метода «погружения» в электролит травление можно локализовать положением катода или освещением нужного участка образца.

Изучено избирательное травление GaAs в структурах GaAlAs/GaAs и GaAsP/GaAs. В растворах с $\text{pH} = 7$ ($0,1 \text{M} \text{H}_3\text{PO}_4 + 1\% \text{H}_2\text{O}_2$), когда пассивация очень эффективна, при $\varphi = -1,5 \text{ В} \text{---} -1,1 \text{ В}$ тройные соединения пассивируются, а GaAs активно растворяется: отношение скоростей травления $v_{\text{GaAs}}/v_{\text{GaAlAs}}$ и $v_{\text{GaAs}}/v_{\text{GaAsP}}$ близко к 10. При этом поверхность GaAlAs после травления зеркально-гладкая, что является достоинством метода избирательного травления сложных структур на основе GaAs. В последние годы в связи с уменьшением размеров интегральных схем возникла необходимость проводить процессы травления с высоким разрешением; традиционное жидкостное травление обладает изотропными свойствами и непригодно для этой цели. Плазменное травление во многих случаях имеет малую скорость; кроме того, возникает проблема защитных масок и радиационного повреждения поверхности. В этих случаях перспективным является использование электрохимического травления в сочетании с лазерным излучением. Лазерное излучение активизирует электрохимические процессы на полупроводниковой поверхности и способствует удалению продуктов реакции из зоны взаимодействия. Луч легко может быть сфокусирован на рабочей поверхности в пятно диаметром менее 1 мкм с высокой плотностью энергии на единицу площади. Сканируя по поверхности таким лучом, можно формировать рисунок с высоким разрешением без масок. Под действием лазерного излучения на границе твердое тело—жидкость происходит фотогенерация носителей заряда, скорость которой пропорциональна интенсивности излучения.

Все сказанное справедливо и для химического травления под действием лазерного излучения, однако процесс протекает значительно эффективнее, если электрод находится под

положительным смещением. При этом на полупроводниковой поверхности возникает слой, обедненный одним типом носителей заряда. В [30] проводилось фотоэлектрическое травление дифракционных решеток на фосфиде индия p-типа. Использовался раствор $2\text{MHF} + 0,5\text{MKOH}$ при величине анодного потенциала $0,2-0,6$ В относительно заземленного электрода, которым служили покрытые каломелью стенки ячейки. Излучение лазерного источника расщеплялось на два луча, которые затем пересекались на поверхности, образуя интерференционный рисунок с синусоидальным распределением интенсивности. При этом на поверхности протекает реакция окисления, управляемая путем изменения интенсивности лазерного излучения



где x — число фотонов, участвующих в окислительной реакции. Процесс обеспечивает соотношение скоростей травления на свету и в темноте $100:1$ и формирует дифракционную решетку с постоянной решетки $0,5$ мкм при использовании He—Cd лазера с длиной волны $0,44$ мкм.

В табл. 3 приведены результаты фотоэлектрохимического травления JnP и GaAs.

Таблица 3

Материалы	Электролит	Мощность лазерного излучения, Вт·см ⁻²	Анодный потенциал, В	Скорость травления, нм·с ⁻¹	Примечания
n-JnP <100>	2MHF+0,5 M KOH	0,35	0,2+0,5	$3 \cdot 10^4$	0,5
p-GaAs <III>	0,2 M NaOH+0,1 M оксалат	0,75	-0,45+0,49	0,6	20
p-GaAs <III>	0,2 M H ₂ SO ₄	0,75	-0,2+0,25	1	20

Примечание. Минимальный размер протравленного элемента, мкм.

Для локального травления GaAs под действием лазерного излучения применяли периодическое переключение потенциала от $\varphi_1 \leq 0$ к $\varphi_2 > 0$, и наоборот [31]. При $\varphi \leq 0$ электрохимическое растворение GaAs задерживается, так как мышьяк переходит в раствор, а галлий долгое время остается на поверхности, сдерживая растворение. При $\varphi > 0$ концентрация дырок на поверхности увеличивается, галлий окисляется и

растворяется. Периодическое переключение потенциала обеспечивает попеременное протекание фотовосстановления и окисления: при $\varphi \leq 0$ фотогенерируются дырки, а при $\varphi > 0$ галлий окисляется. Скорость травления полупроводника зависит от длительности цикла. Если период мал, времени для растворения и отвода продуктов анодной реакции недостаточно и скорость мала. Если период большой, скорость травления тоже мала, так как анодный процесс тормозится из-за накопления образующихся за I цикл продуктов анодной реакции.

2.4. Травление полупроводников типа $A^{II}B^{VI}$

Большая часть соединений типа $A^{II}B^{VI}$ имеет структуру вюрцита. У этих соединений тоже есть два типа поверхностей $\{0,01\}$, оканчивающиеся атомами II группы (A) или VI группы (B), однако различия в травимости этих поверхностей не проявляются так четко, как для соединений $A^{III}B^V$.

Конфигурация связей, трижды связанных с объемом кристалла поверхностных атомов A и B, аналогична конфигурации, предполагаемой в случае соединений $A^{III}B^V$. Из трех связей, которыми они связаны с решеткой, две являются ковалентными и одна — координационной. Однако вследствие большой разницы электроотрицательностей между атомами II и VI групп маловероятно, чтобы относительные реакционные способности поверхностных атомов A и B определялись главным образом конфигурацией связей этих атомов, как в случае соединений $A^{III}B^V$, у которых разность электроотрицательностей их компонентов относительно невелика (табл. 4).

Таблица 4

Соединения типа $A^{II}B^{VI}$	$\Delta\chi_{AB}$ $\chi_A - \chi_B$	Соединения типа $A^{III}B^{VI}$	$\Delta\chi_{AB}$ $\chi_A - \chi_B$
ZnS	0,9	JnSb	0,2
ZnSe	0,8	JnAs	0,3
ZnTe	0,5	JnP	0,4
CdS	0,8	GaSb	0,3
SdSe	0,7	GaAs	0,4
SdTe	0,4	AlSb	0,4
HgSe	0,5		
HgTe	0,2		

Можно предположить, что по мере того, как разность электроотрицательностей увеличивается, различие в реакционной способности между атомами А и В уменьшается. Однако у соединений $A^{II}B^{VI}$ атомы группы А более реакционноспособны, в то время как у соединений $A^{III}B^V$ атомы В химически активнее атомов А. Так как при травлении соединений $A^{II}B^{VI}$ наблюдается гораздо меньше общего, чем для соединений $A^{III}B^V$, для каждого из $A^{II}B^{VI}$ подбирается свой специфический травитель. Окислительные процессы в соединениях $A^{II}B^{VI}$ сильно усложняются тем, что атомы В могут существовать в нескольких валентных состояниях, в том числе в элементарном виде.

В заключение необходимо отметить, что хотя до сих пор не выяснены механизмы многих реакций, происходящих на поверхности полупроводникового анода при травлении, нужды производства полупроводниковых приборов диктуют настоятельную необходимость разработки новых, более прецизионных вариантов электрохимической обработки полупроводниковых соединений.

3. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие преимущества имеет электрохимическое травление металлических пленок перед химическим?
2. Какие недостатки имеет электрохимическое травление?
3. Как обеспечивается селективность травления многослойных композиций?
4. Что называется электродной поляризацией?
5. Каким способом регистрируются поляризационные кривые?
6. Из каких составляющих складывается электродная поляризация?
7. Каковы особенности травления металлических пленок?
8. Какие количественные характеристики качества полупроводниковой поверхности Вы знаете? Приведите примеры влияния качества поверхности на характеристики полупроводниковых приборов.
9. Какие требования предъявляются к электролитам для электрохимического травления соединений $A^{III}B^V$? Каков их компонентный состав?
10. Как влияет проводимость полупроводника и освещение его поверхности на процесс травления?
11. Какова кинетика электродных реакций для процессов электрохимического травления и полирования?

12. В чем состоит процесс электрохимического полирования?
13. Объясните понятия «поверхности А и В соединений $A^{III}B^V$ ».
14. Каким образом можно точно контролировать толщину снятого с полупроводника поверхностного слоя?

ЛИТЕРАТУРА

1. Патент Великобритании № 1178554.
2. Патент США № 3798141.
3. Патент Японии № 49—39387.
4. J. Electrochem. Soc., 1972. V. 119. № 10. P. 1344.
5. Патент США № 3560354.
6. Патент США № 3703458.
7. Патент США № 3409523.
8. Патент Японии № 50—13153.
9. Патент США № 3846167.
10. Патент США № 3900375.
11. Патент Японии, кл. 12A62 № 39824.
12. Патент США № 3560357.
13. J. Electrochem. Soc., 1969. V. 116. № 5. P. 623.
14. J. Electrochem. Soc., 1976. V. 123. № 5. P. 703—706.
15. Патент США № 4828644.
16. Патент США № 5108562.
17. Патент США № 5098533.
18. J. Jap Soc. Precis. Eng., 1976. V. 42. № 8, p. 790—796.
19. J. Electrochem. Soc., 1970. V. 117, № 7, p. 959—965.
20. Proceedings of the IEEE, 1972. № 7, p. 915—916.
21. Solid-State Electron. 1974. V. 17, № 7, p. 675—681.
22. Solid-State Electron, 1974. V. 17, № 7, p. 667—674.
23. J. Electrochem. Soc. 1974. V. 121, № 2, p. 286—288.
24. Травление полупроводников. М.: Мир, 1965.
25. Авторское свидетельство СССР № 822583.
26. Мацас Е. П., Чайкин В. И. Электрохимия, 1975. Т. 11. С. 1873—1880.
27. Готра З. Ю., ЗЭТ. М.: ЦНИИ Электроника, 1986. Вып. 6. С. 3—56.
28. Васильева Н. А., Ерофеева И. Г. Электронная промышленность. 1988. Вып. 8 (176). С. 39—40.
29. Haroutonian E. J. Electrochem. Soc., 1984. V. 131. № 1. P. 27—34.
30. Barber Patrich G. J. Electrochem. Soc., 1984. V. 131. № 12. P. 2803—2805.
31. Memming R. Electrochem. Acta. 1968. V. 13. P. 1299—1301.
32. Файзуллин Ф. Ф., Егорова К. В. Электрохимия. 1975. Т. 11. Вып. 1. С. 93—95.
33. Ефимов Е. А., Ерусалимчик И. Г. Электрохимия, 1976. Т. 2. Вып. 5. С. 740—744.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. АНОДНОЕ ТРАВЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ	5
1.1. Общая характеристика процесса анодного травления металлов .	5
1.2. Электрохимическое травление тонких металлических пленок .	7
2. АНОДНОЕ ТРАВЛЕНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВ	13
2.1. Выбор электролита для анодного растворения полупроводников .	14
2.2. Применение электрического травления кремния	15
2.3. Анодное растворение полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$	18
2.4. Травление полупроводников типа $A^{II}B^{VI}$	28
3. Контрольные вопросы	29

**Сорокин Игорь Николаевич,
Милешко Леонид Петрович,
Гатько Людмила Евстафьевна,
Королев Алексей Николаевич,
Фомина Вера Николаевна**

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ИЗУЧЕНИЮ КУРСА
«ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
В ТЕХНОЛОГИИ РАДИОЭЛЕКТРОННЫХ СРЕДСТВ
И МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ»
ПО ТЕМЕ
«ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
В ТЕХНОЛОГИИ РЭС И МЭ»
Часть IV
«ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ТРАВЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ
И ПОЛУПРОВОДНИКОВ»**

Для студентов специальностей 20.08 и 20.02

Ответственный за выпуск Фомина В. Н.

Редактор Васютина О. К.

Корректор Богданова М. В.

ЛР № 020565

Сдано в набор 12.04.96 г.

Подписано к печати 20.07.96 г.

Формат 60×84¹/₁₆. Бумага газетная. Гарнитура литературная.

Высокая печать. Усл. п. л. — 2,0. Уч.-изд. л. — 1,8.

Заказ № 425. Тир. 200 экз.

«С»

**Редакционно-издательский отдел Таганрогского государственного
радиотехнического университета
ГСП 17 А, Таганрог, 28, Некрасовский, 44
Типография Таганрогского государственного
радиотехнического университета
ГСП 17 А, Таганрог, 28, Энгельса, 1**