

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский университет
«Московский институт электронной техники»

Кафедра интегральной электроники и микросистем

Жданов Александр Александрович

Магистерская диссертация по направлению 11.04.04
«Электроника и нанoeлектроника»

**Исследование и разработка основных операций процесса создания
кремниевых кантилеверов для атомно-силовой микроскопии**

Студент	_____	Жданов А.А.
Научный руководитель, д.т.н., профессор	_____	Шевяков В.И.

Москва 2020

Введение.....	3
Глава 1. Обзор литературы по применению и изучению анизотропного жидкостного травления монокристаллического кремния.....	6
1.1. Анизотропное жидкостное травление кремния.....	6
1.2. Анизотропное стоп-травление кремния с использованием сильнолегированных областей бором (борное стоп-травление).....	9
1.3. Электрохимическое стоп-травление кремния с использованием обратносмещенного р-п перехода.....	17
Глава 2. Исследование процесса изготовления кремниевых игл методом анизотропного жидкостного травления в КОН.....	25
2.1. Получение и изучение формы кремниевых игл.....	26
2.2. Исследование процесса заострения кончиков кремниевых игл.....	31
Глава 3. Исследование процесса электрохимического стоп-травления кремния в КОН при изготовлении мембран.....	35
3.1. Получение образцов для исследования процесса электрохимического стоп-травления.....	36
3.2. Схемы подключения используемые при электрохимическом травлении стоп-травления.....	37
3.3. Изучение зависимости плотности тока от времени при электрохимическом травлении стоп-травления.....	40
Глава 4. Разработка топологии маски для обратной стороны пластины и технологического маршрута изготовления кремниевых кантилеверов.....	46
4.1. Разработка топологии маски для обратной стороны пластины.....	46
4.2. Разработка технологического маршрута изготовления кремниевых кантилеверов.....	50
Заключение.....	57
Список литературы.....	59

Введение

Актуальность

Сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ) один из мощных современных методов исследования морфологии и локальных свойств поверхности твердого тела с высоким пространственным разрешением [1]. Атомно-силовая микроскопия (АСМ) является наиболее используемой методикой среди различных видов СЗМ [1]. Производителями атомно-силовых микроскопов являются как российские, так и зарубежные предприятия, среди которых: ООО «НТ-МДТ Спектрум Инструментс», ООО НПП «Центр перспективных технологий», Bruker, Asylum Research, AIST-NT, Agilent, NovaScan, NanoSurf, Omicron, JEOL.

Зондирование поверхности образцов в атомно-силовом микроскопе производится с помощью специальных зондовых датчиков, представляющих собой упругую консоль кантилевер (cantilever) с острым зондом на конце, от характеристик которого сильно зависит качество получаемых АСМ-изображений. Кантилеверы являются расходной деталью, поскольку в процессе сканирования образцов происходит затупление острия иглы. Наиболее распространенными и используемыми являются модели кантилеверов из монокристаллического кремния.

В настоящее время в России имеется несколько производителей атомно-силовых микроскопов, однако кантилеверы из монокристаллического кремния для атомно-силовой микроскопии не производятся. В тоже время, в рамках программы импортозамещения представляется актуальным разработка технологии изготовления и освоение производства кремниевых кантилеверов для атомно-силовой микроскопии. Технология изготовления кремниевых кантилеверов основана на анизотропном жидкостном травлении кремния в растворах гидроксида калия (KOH), тетраметиламмония (ТМАН) и этилендиамина (EDP), которая так же широко используется при изготовлении различных элементов микроэлектромеханических систем (МЭМС), например, чувствительных элементов датчиков давления и ускорения, кантилеверов, микрозеркал и др [2-9]. Однако, несмотря на наличие значительного количества работ, посвященным различным аспектам анизотропного травления, опубликованных данных недостаточно, чтобы непосредственно, без дополнительных исследований, воспроизвести технологические процессы получения кантилеверов.

Цель работы

Целью данной работы является изучение и разработка технологии, позволяющей изготавливать кантилеверы из монокристаллического кремния с радиусом острия зонда менее 10 нм.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

Провести изучение и разработку технологии изготовления кремниевых игл, основанной на жидкостном анизотропном травлении кремния, технологию заострения острия кремниевых игл;

Исследовать и разработать процесс анизотропного травления кремния ориентации (100) в растворе КОН с электрохимической остановкой процесса для изготовления тонких кремниевых мембран.

На защиту выносятся:

Результаты изучения и разработки технологии изготовления кремниевых игл, заключающиеся в жидкостном анизотропном травлении в сильноконцентрированном растворе гидроксида калия КОН.

Результаты изучения и разработки технологии электрохимического стоп-травления в КОН структур, содержащих n-слой кремния, сформированный методом диффузии фосфора, для изготовления мембраны.

Научная новизна

Найдено, что форма иглы, а именно кристаллографические плоскости образующие ее, аспектное отношение иглы сильно зависят от концентрации раствора КОН при анизотропном травлении кремния. Аспектное отношение вытравливаемых игл увеличивается с ростом концентрации раствора КОН.

Получены зависимости плотности тока J_n между n-слоем кремния и раствором от времени травления t , которые позволяют определить окончание процесса электрохимического стоп-травления кремния. Найдено, что величина плотности тока J_n в процессе травления для образцов с рельефной поверхностью в 170–250 раз больше по сравнению со структурами с гладкой поверхностью.

Практическая значимость

Разработанная технология позволила изготовить опытные образцы кремниевых кантилеверов, являющихся аналогами зарубежных моделей кантилеверов для полуконтактного режима сканирования NSG01, NSG10, NSG30 и контактного CSG10, CSG01, CSG30.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения, списка используемых источников из 25 наименований.

Содержание диссертации

Во введении обоснована актуальность темы, определены цели и задачи исследования, изложены научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе производится рассмотрение основных работ по использованию анизотропного жидкостного травления кремния в растворах гидроксида калия (KOH), тетраметиламмония (ТМАН) и этилендиамина (EDP) в традиционной кремниевой технологии, в частности при изготовлении различных элементов микроэлектромеханических систем (МЭМС), например, чувствительных элементов датчиков давления и ускорения, кантилеверов, микрозеркал и др.

Во второй главе приведены результаты исследования процесса изготовления кремниевых игл методом анизотропного жидкостного травления в растворе KOH.

В третьей главе приведены результаты изучения процесса электрохимического стоп-травления в структурах, содержащих n-слой кремния, сформированный методом диффузии фосфора, который необходим для изготовления мембраны.

1. Обзор литературы по применению и изучению анизотропного жидкостного травления монокристаллического кремния.

1.1. Анизотропное жидкостное травление кремния.

Анизотропное жидкостное травление кремния в растворах гидроксида калия (KOH), тетраметиламмония (ТМАН) и этилендиамина (EDP) широко используется в традиционной кремниевой технологии [2-9], в частности при изготовлении различных элементов микроэлектромеханических систем (МЭМС), например, чувствительных элементов датчиков давления и ускорения, кантилеверов, микрозеркал и др.

Применение анизотропных травителей позволяет обеспечить точные габариты микроструктур, имеющих прямоугольную форму [2]. Это объясняется тем, что в отличие от изотропных травителей (Рис. 1) данные травители (Рис. 2) неодинаково воздействуют на различные кристаллографические плоскости кремния. Скорость химической реакции минимальна в направлении (111), а максимальна – в направлении (100). Соотношение скоростей травления в указанных направлениях может составлять 10...400 раз. После травления пластины ориентации (100) получается канавка, боковые стенки которой ориентированы в плоскости (111), т.е. перпендикулярны направлению, соответствующему наименьшей скорости травления. При малом времени травления канавка имеет плоское дно (Рис. 2,а), с ростом времени она углубляется и становится V-образной (Рис. 2,б). После этого травление резко замедляется (практически останавливается), так как дальше оно возможно лишь в направлении (111). Глубина канавки d определяется размерами отверстия в маске W и составляет приблизительно $0,7 \cdot W$. Угол между стенками $\varphi = 70,52^\circ$.

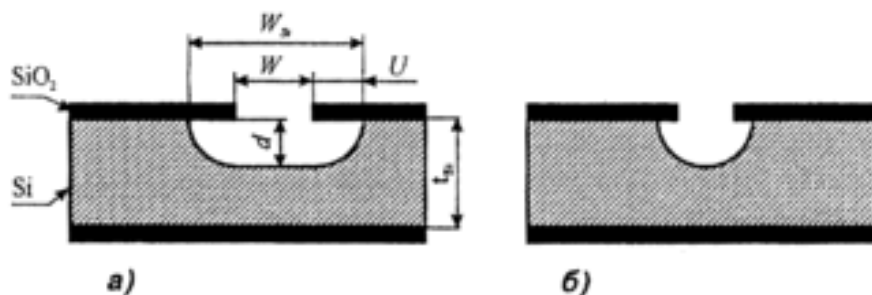


Рис. 1. Изотропное травление кремния: а – без перемешивания раствора; б – с перемешиванием раствора

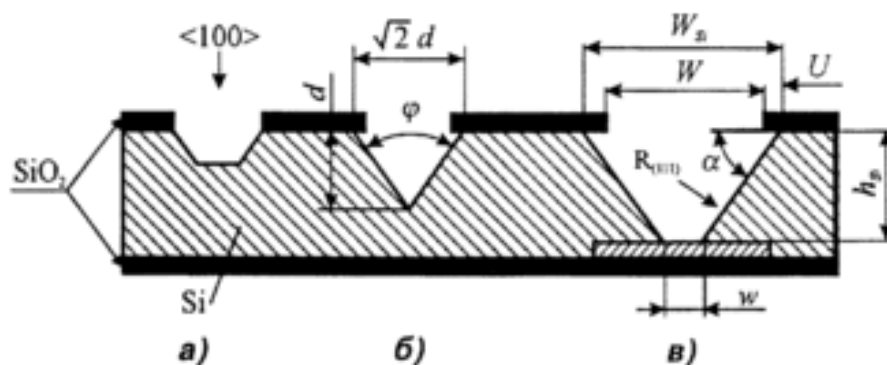


Рис. 2. Анизотропное травление кремниевой пластины ориентации (100).

Если же на пути распространения фронта травления сформировать ограничивающую область (Рис. 2,в), то при ее достижении процесс обработки останавливается, и получается глубокая канавка с плоским дном. Таким образом, возможно изготовление, например, тонких мембран в кремнии, толщина которых будет определяться толщиной ограничивающей области или ее положением относительно поверхности пластины.

Ширина получаемой мембраны ω зависит от размера окна в маскирующем покрытии W , величины подтрав под оксид U и глубины травления h_{Si} :

$$\omega = W_{Si} - \sqrt{2}h_{Si}; \quad U = V_{\langle 111 \rangle} \tau / \sin \alpha; \quad W_{Si} = W + 2U$$

где $\alpha = 54,74^\circ$; τ – время травления.

Подтрав U образуется из-за того, что, несмотря на то, что скорость $V_{\langle 111 \rangle}$ мала, но при большой длительности процесса воздействие травителя все же сказывается.

Разнотолщинность пластин, как и при изотропном травлении, также будет влиять на размеры получаемого элемента. Однако при анизотропном травлении смещение фронта травления происходит с вполне определенной скоростью, равной $V_{\langle 100 \rangle}$. Это позволяет устранить неопределенность границ формируемого углубления при касании фронта травления и ограничивающей области.

Таким образом, анизотропное травление позволяет с достаточной точностью формировать прямоугольные углубления и выступы в кремниевых пластинах, и поэтому оно широко используется в технологии микромеханики. Необходимо,

однако, отметить некоторые особенности и ограничения анизотропных травителей. Они значительно медленнее изотропных, даже скорость травления плоскости (100) обычно не превышает 1...2 мкм/мин. Для достижения такой скорости необходимо разогреть травитель до температуры 85...115°C, что затрудняет использование при защите топологии пластин таких традиционных для технологии травления материалов, как воск. Как и у изотропных травителей, скорость травления в данном случае существенно зависит от температуры. Но анизотропные травители мало чувствительны к перемешиванию – это является их достоинством.

1.2. Анизотропное стоп-травление кремния с использованием сильнолегированных областей бором (борное стоп-травление).

Для формирования тонких кремниевых мембран чувствительных элементов используются различные методы анизотропного стоп-травления, одним из которых является стоп-травление с использованием сильнолегированных областей бором (борное стоп-травление) [10].

Первое наблюдение явления остановки травления в кремнии р-типа для раствора на основе этилендиамина было опубликовано в 1969 году в работе [11], где делается предположение, что причиной этого эффекта было наличие р-п перехода. Два года спустя в работе [12] обнаружено, что это явление остановки травления происходит при концентрации бора $C_B = 7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ без какого-либо значительного эффекта травления на р-п-переходе. Позже было замечено, что даже при более высоком уровне концентрации легирующей примеси, сохраняется ненулевая скорость травления [13, 14].

Для растворов на основе гидроксида калия КОН в работе [7] сообщается о значительном снижении скорости растворения для концентраций бора C_B выше $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, также в [15] приводится формула для расчета скорости травления R от концентрации бора C_B .

$$R = 2.5 \cdot 10^{24} \cdot C_B^{-1.3}$$

В ранних публикациях приводятся в основном эмпирические данные о зависимости скорости травления от концентрации легирующего бора и не дается каких-либо объяснений происходящего механизма.

В работе [16, 17] наблюдали образование пассивирующего слоя SiO_x толщиной несколько ангстрем на поверхности кремниевых пластин, легированных бором, с использованием эллипсометрических измерений в процессе травления в растворе КОН. Этот пассивирующий слой считался ответственным за снижение скорости травления. Кроме того, было высказано предположение, что формированию этого слоя может способствовать деформация кристаллической решетки, вызванная высокой концентрацией легирующей примеси.

В работе [18] сообщается, что механизм ответственный за снижение скорости травления имеет электрохимический характер. Согласно наблюдениям

для растворов этилендиамин-пирокатехол-вода (EDP), снижение скорости травления зависит только от концентрации, а не от атомной концентрации бора или от индуцированной деформации. Для концентраций бора, превышающих $1 \cdot 10^{19} \text{см}^{-3}$, было обнаружено, что скорость травления уменьшается обратно пропорционально концентрации легирующей примеси в четвертой степени. Это наблюдение привело к выводу, что перенос заряда через границу раздела полупроводник-электролит играет существенную роль в реакции окисления-восстановления. Восстановительная полуреакция ограничивает скорость как для кремния с высоким, так и низким содержанием легированного кремния. Уменьшение скорости травления объясняется уменьшением времени жизни инжектированных электронов из-за увеличения вероятности оже-рекомбинации вследствие более высокой концентрации дырок. В работе [18] приводится выражение для расчета скорости травления от концентрации бора C_B :

$$r = 1/(1+(C_B/C_0)^2)^4$$

где r - относительная скорость травления, нормированная на скорость травления слабо легированного кремния, а C_0 - это так называемая критическая концентрация бора. Это уравнение предсказывает уменьшение скорости травления обратно пропорционально концентрации бора в восьмой степени, хотя в данной работе [18] экспериментальные данные указывают примерное четвертое снижение скорости травления.

Травление кремния сильно легированного бором в водных растворах на основе этилендиамина, KOH, NaOH и LiOH ранее изучалось в работе [10]. Для всех травителей, было замечено значительное замедление скорости травления из-за высокой концентрации бора, значение которой превышало примерно $2 \cdot 10^{19} \text{см}^{-3}$. Это значение хорошо согласуется с опубликованными данными о начале вырождения кремния p-типа.

Растворы на основе этилендиамина

Типичная зависимость скорости травления как функция от концентрации бора для раствора EDP показана на Рис.3. Раствор на основе этилендиамина состоял из 1.0 литра этилендиамина, 133 мл воды и 160 г. пирокатехин.

Две основные ориентации кристаллов <100> и <110> демонстрируют по сути ту же характеристическую зависимость скорости травления от концентрации

легирующей примеси. Скорость травления остается постоянной до концентрации примерно $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. После этого значения происходит резкое снижение, которое обратно пропорционально концентрации бора в четвертой степени. Это хорошо согласуется с результатами, полученными в работе [18].

Основываясь на этих наблюдениях, типичная диаграмма скорости травления может быть разделена на область с постоянной скоростью травления и область с резко уменьшающейся скоростью травления. Пересечение асимптот этих областей определяет так называемый критическую концентрацию бора C_0 . Ниже C_0 скорость травления R не зависит от концентрации бора и равна R_1 . Выше C_0 , R становится обратно пропорциональным концентрации бора C_B в четвертой степени.

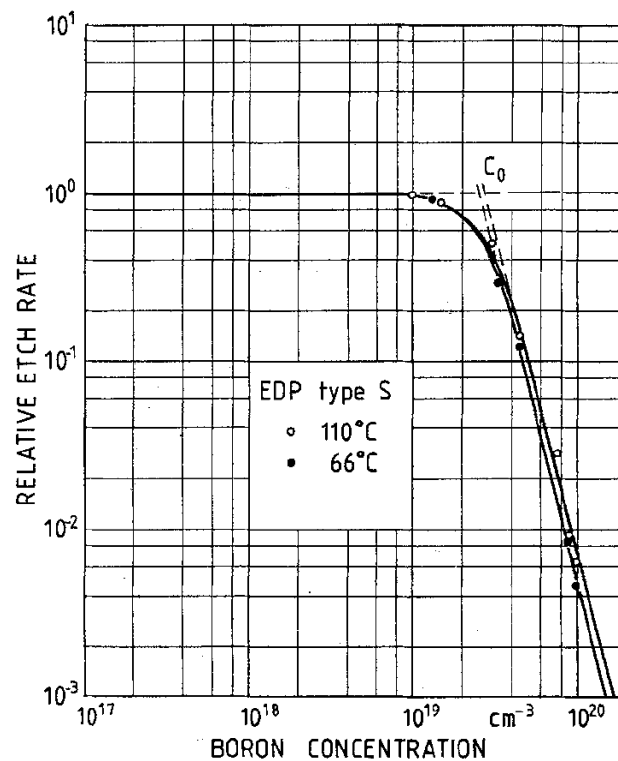


Рис. 3. Зависимость скорости травления кремния $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$ в зависимости от концентрации бора для раствора этилендиамина EDP.

$$R = R_1 \text{ для } C_B \ll C_0$$

$$R \approx 1 / C_B^4 \text{ для } C_B \gg C_0$$

Без учета механизма, вышеуказанные граничные условия могут быть описаны с помощью следующих уравнений.

$$R = \frac{R_i}{(1+(C_B/C_0)^a)^{4/a}} \quad (3)$$

Параметр - a является действительным числом, которое может принимать любое положительное значение больше нуля. Оно определяет гладкость переходной области рядом C_0 . Примеры этого уравнения для трех разных значений параметра - a показаны на Рис. 4. На этой диаграмме скорость травления R и концентрация бора C_B нормированы на R_i и C_0 соответственно. Наилучшее соответствие для данных приведенных на Рис. 3 было получено подстановкой параметра - a равным 4, что показано сплошными линиями на Рис. 3.

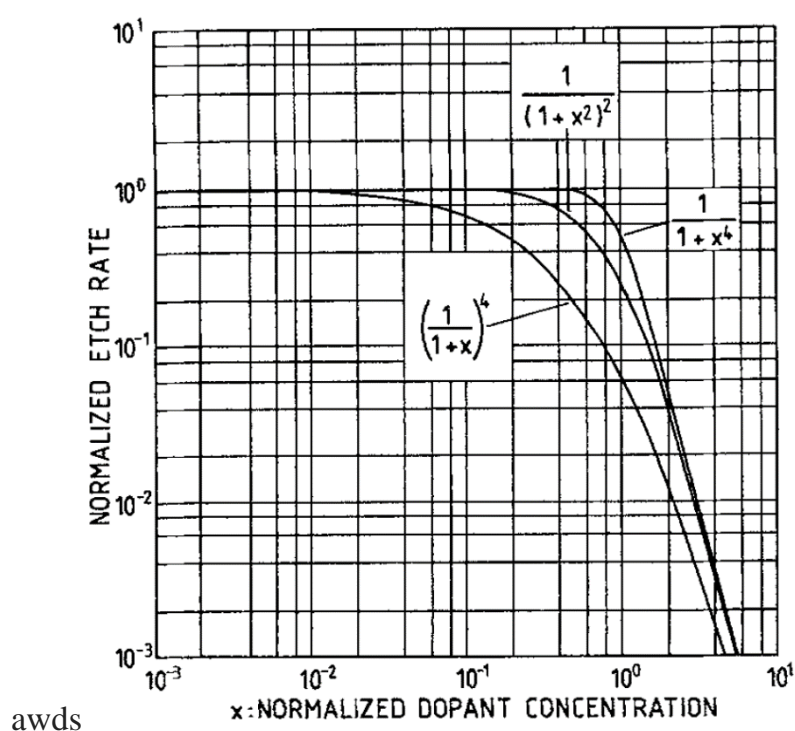


Рис. 4. Зависимости относительных скоростей травления, полученных по формуле (3), при установке параметра a равным 1, 2 и 4 соответственно.

Аналогичные зависимости наблюдаются для всех температур травления в этилендиаминах, как показано на Рис. 5, где была использована та же кривая (с параметром a равным 4), что и на Рис. 3. Температурным эффектом является общее изменение скорости травления, которое приводит к вертикальному смещению кривых для скорости травления. Меньший, но все же значительный эффект –

температурная зависимость критической концентрации бора C_0 , обозначенная пунктирными линиями на Рис. 5. С повышением температуры происходит небольшое увеличение критической концентрации бора C_0 от 2.7 до $3.0 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

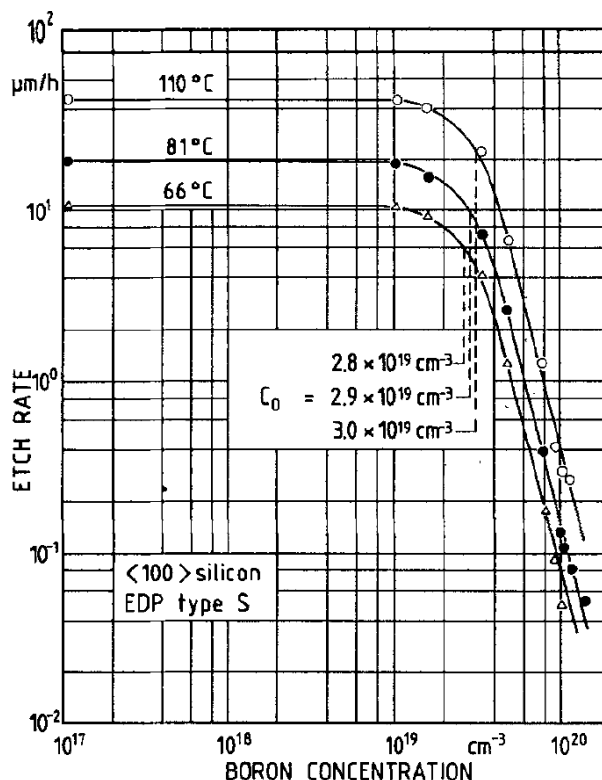


Рис. 5. Скорость травления кремния <100> в зависимости от концентрации бора при различных температурах травления в растворе этилендиамина EDP.

Растворы гидроксида калия КОН

Зависимость скорости травления кремния <100> от концентрации бора для различных растворов КОН, измеренная при температуре 60 °C показана на Рис. 6 как в абсолютном (рис. 6а), так и в относительном (рис. 6б) масштабе. Для 10% раствора КОН это поведение очень похоже на то, которое получено для этилендиамина EDP (сравните с Рис. 3). Следовательно, наилучшее соответствие экспериментальным данным было получено путем установки параметра a в формуле (3) равным 4. При увеличении концентрации КОН переходная область между постоянной и убывающей частью кривой скорости травления становится более округлой, а критическая концентрация бора увеличивается незначительно. Из полученных экспериментальных данных в работе [10], для концентраций КОН, превышающих 40%, не видно, что скорость травления уменьшается обратно пропорционально концентрации легирующей примеси в четвертой степени. Тем не

менее, следует ожидать, что при получении новых экспериментальных данных для скоростей травления кремния с более высоким уровнем концентрации бора эта обратная зависимость скорости травления будет также наблюдаться.

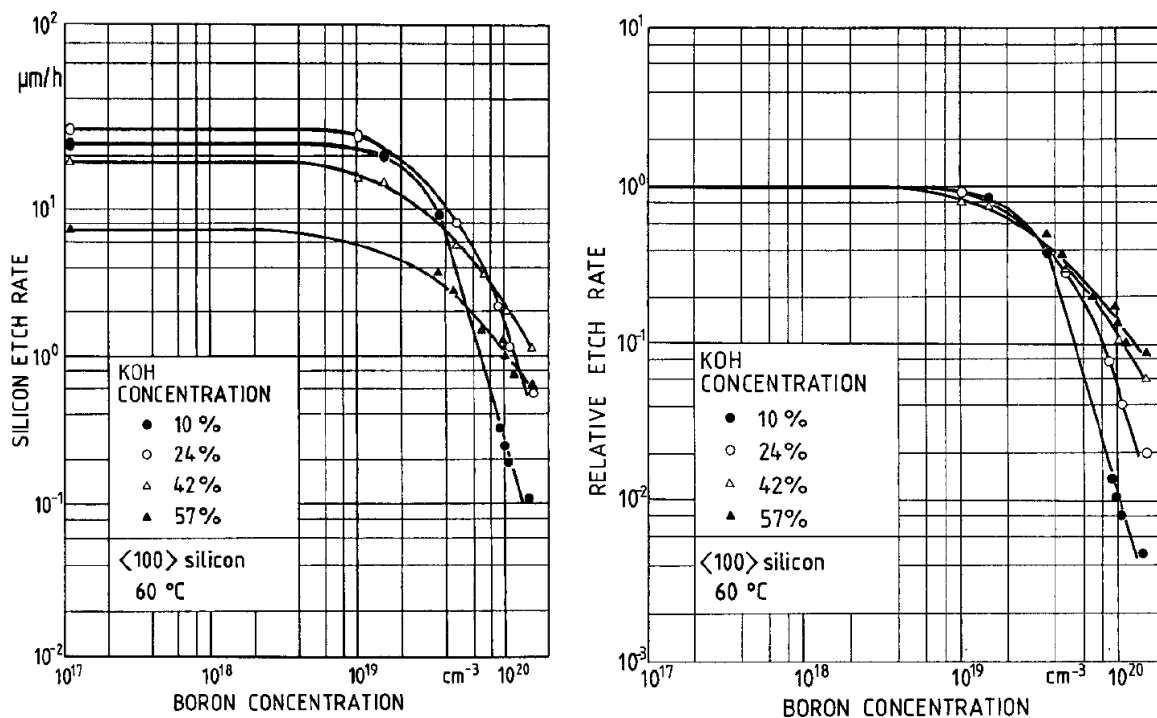


Рис. 6. Зависимости скорости травления кремния <100> от концентрации бора для различных растворов КОН при температуре 60° (а, слева), относительные скорости травления, (б, справа).

Наилучшая зависимость, описывающая экспериментальные данные скорости травления для 24% раствора КОН, была получена при подстановке в формулу (3) параметра a равного 2, тогда как для еще более высоких концентраций раствора КОН значение параметра a было выбрано от 1 до 2.

На Рис. 7 показано влияние температуры на зависимости скорости травления кремния <100> от концентрации бора, при использовании 24% раствора КОН. Наблюдается похожая на случай с раствором этилендиамина EDP (сравните Рис. 5), небольшая температурная зависимость критической концентрации бора C_0 от температуры травления. Этот эффект обозначен на Рис. 7 пунктирными линиями.

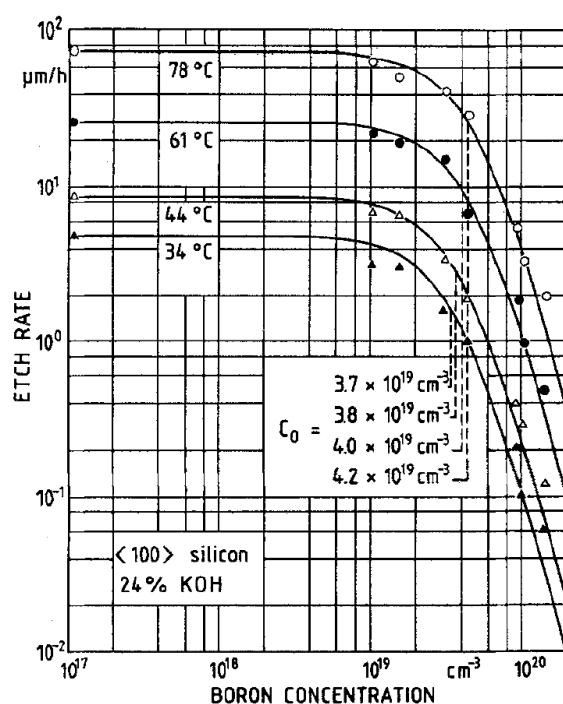


Рис. 7. Зависимости скорости травления кремния <100> от концентрации бора при различных температурах травления в растворе 24% гидроксида калия КОН.

Все щелочные травители исследованные в работах [10] демонстрируют заметное снижение скорости травления кремния, начиная с концентраций бора приблизительно $2 \div 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Важно отметить, что при концентрациях бора, превышающих $2.2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, кремний вырождается и начинает вести себя как металл. Для вырожденного полупроводника р-типа уровень Ферми находится в валентной зоне, как показано на Рис. 8.

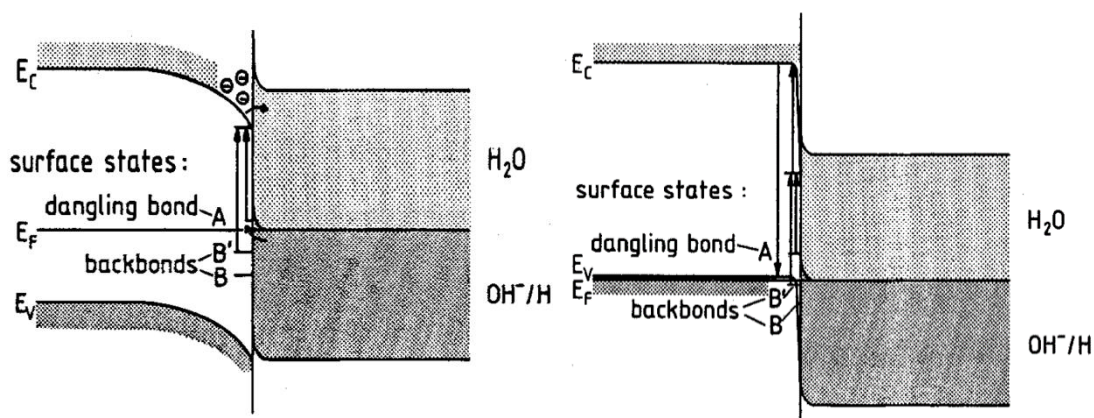


Рис. 8. Зонные диаграммы границы раздела кремния р-типа и электролита для невырожденного полупроводника р-типа (а, слева) и вырожденного полупроводника р-типа (б, справа).

Реакция травления состоит из стадии окисления и может быть описана следующим уравнением:



и шага восстановления, описываемого уравнением



Как следствие, ширина области пространственного заряда на поверхности кремния резко сжимается до значения порядка одного атомного слоя, который сопоставим с размерами области поверхностного пространственного заряда, как наблюдалось на металлических электродах. Это приводит к эквивалентному сужению потенциальной ямы, заданное изгибом вниз энергетических зон на поверхности кремния. Эта узкая область не может задержать четыре электрона, введенных в зону проводимости на стадии окисления в процессе химической реакции, определяемой формулой (4), как в случае невырожденного полупроводника p-типа.

Следовательно, эти инжектированные электроны будут вынуждены туннелировать через поверхностный слой области пространственного заряда в более глубокие области кремния. Из-за очень большой концентрации дырок они будут иметь высокую вероятность рекомбинации с дыркой из валентной зоны. Как следствие, эти инжектированные электроны больше не доступны для последующей стадии восстановления, которая требуется для генерации новых гидроксид-ионов на поверхности кремния, согласно формуле (5).

Оставшаяся скорость травления, наблюдаемая при высоком содержании бора определяется количеством доступных электронов в зоне проводимости на поверхности кремния. Из закона действующих масс (когда произведение концентрации электронов и дырок в полупроводнике равно квадрату собственной концентрации $n \cdot p = n_i^2 = \text{const}$) число электронов обратно пропорционально количеству дырок, т.е. концентрации акцепторной примеси бора $p_p = n_i^2 / N_A$. Предполагается, что эта обратная пропорциональная зависимость также справедлива на поверхности кристалла кремния. Поскольку для распада одного атома кремния требуются четыре электрона, а электроны в потенциальной яме неразличимы и обычно располагаются по всей поверхности кристалла, то этим

объясняется степенная зависимость скорости травления от концентрации бора в четвертой степени.

1.3. Электрохимическое стоп-травление кремния с использованием обратносмещенного р-п перехода.

Одним из наиболее распространенных методов изготовления чувствительных элементов заданной толщины является анизотропное травление с электрохимической автоматической остановкой процесса [2,3,6,17,19]. Данная технология электрохимического стоп-травления [2,3,6,17,19] основана на остановке травления в области р-п перехода при приложении положительного потенциала анодной пассивации на слой n-типа, сформированного на подложке р-типа кремния, относительно травящего раствора КОН или ТМАН.

Электрохимическое р-п стоп-травление по сравнению с борным стоп-травлением не требует столь высокого уровня легирования. Высокое содержание бора делает невозможным пролегировать компенсирующей примесью стоп-слой, например пролегировать примесью другого типа для изготовления пьезорезистора для датчика давления. Высокое содержание бора так же является причиной сильных механических напряжений в кремнии. При использовании электрохимического рп стоп-травления возможна дальнейшая обработка n-легированного слоя, например легирование примесью другого типа (отличного от n-типа) или травление через легированный n-слой, когда пассивирующий потенциал отключен. С другой стороны электрохимическое р-п стоп-травление требует хорошего электрического соединения во время травления и n-легирование внесет сжимающее напряжение.

Известно, что механизм процесса электрохимического травления для кремния n-типа и р-типа существенно меняется в зависимости от величины напряжения, прикладываемого к кремнию, и, соответственно, на измеряемых вольтамперных характеристиках (ВАХ) наблюдается ряд характерных участков. На Рис. 9 приведены типичные ВАХ, полученные для р-типа и n-типа кремния в работе [19] для раствора КОН при температуре 60°C. Однако, концентрация и

температура травящего раствора, тип и степень легирования кремния будет влиять на получаемые электрохимические ВАХ.

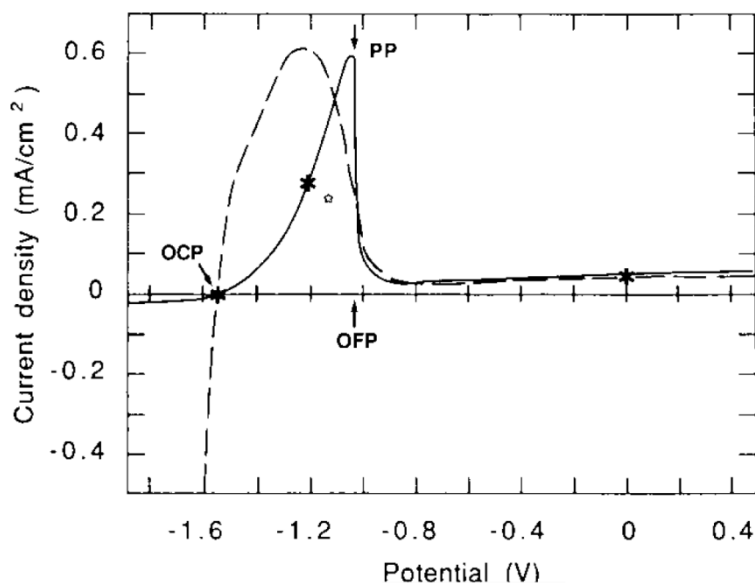


Рис. 9. Вольт-амперные характеристики кремния р (сплошная линия) и n-типа (штрихованная линия) проводимости при электрохимическом травлении в КОН при 60°C, полученные в работе [19].

На зависимостях (Рис. 9) наблюдаются характерные точки, в которых происходит изменение процесса электрохимического травления кремния. При напряжении, большем потенциала анодной пассивации U_{pp} , происходит пассивация с образованием оксида на поверхности кремния и процесс травления останавливается, а при напряжениях меньших потенциала U_{pp} кремний травится обычным образом. Другая характерная точка на ВАХ это потенциал открытой цепи U_{ocp} , который определяется как потенциал при котором ток равен нулю, здесь наблюдается максимальная скорость электрохимического травления. Электрохимические ВАХ для n- и р-кремния отличаются тем, что для n-кремния потенциал анодной пассивации U_{pp} сдвинут относительно того же потенциала для р-кремния в сторону меньших напряжений [6,7]. Это означает, что при подаче величины напряжения, лежащей между значениями пассивирующих потенциалов для n- и р-типа, в случае образца р-типа будет происходить процесс травления, а в случае n-типа нет. Данный допинг-селективный эффект и используется для остановки травления. Более того, в работах [7,17] сообщалось, что потенциал анодной пассивации U_{pp} сильно зависит от концентрации примеси в n-типе

кремния, повышение концентрации приводит к катодному сдвигу ВАХ (в сторону отрицательных напряжений) и остановка травления происходит при более катодном потенциале. Это означает, что не только для двухслойных структур n^+/p , но даже для двухслойных структур n^+/n приложенное напряжение U_{pp} будет пассивировать n^+ слой, тогда как травление n -типа кремния будет продолжаться.

Вначале при изготовлении кремниевых мембран n -типа в работах [3,19,20] при электрохимическом стоп-травлении использовалась двухэлектродная схема включения, показанная на Рис. 10а. Такая схема подключения наиболее проста в реализации, она состоит из двух электродов. Один электрод подключен к n -слою, а второй помещен в травящий раствор. Между электродами прикладывается напряжение, а именно n -слой находится при потенциале более анодном, чем потенциал анодной пассивации n -типа кремния U_{pp} . Подложка p -типа травится до n -слоя обычным химическим путем, а прикладываемое положительное напряжение к n -слою означает обратное включение p - n структуры, поэтому наблюдается обратный ток.

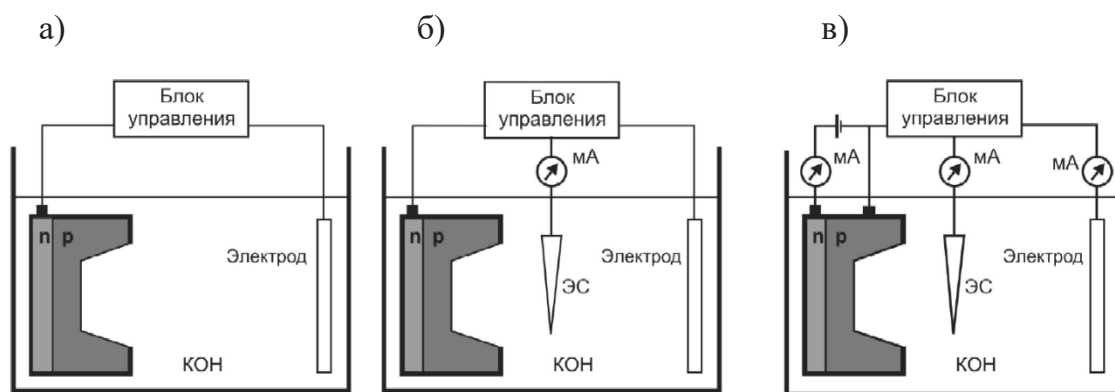


Рис. 10. Различные схемы включения при электрохимическом стоп-травлении: а) двухэлектродная, б) трехэлектродная, в) четырехэлектродная.

Из временной зависимости тока между n -кремнием и раствором, обычно и определяют завершение процесса стоп-травления при достижении p - n перехода. На Рис. 11 приведена типичная зависимость обратного тока от времени травления. В ходе процесса травления наблюдается небольшой обратный ток, в момент протравки p -подложки обратносмещенный p - n -переход исчезает и травящий раствор контактирует с n -слоем и происходит резкое возрастание тока. Далее происходит быстрое окисление поверхности, препятствующее дальнейшей реакции

растворения, ток при этом уменьшается и стабилизируется на минимальном уровне.

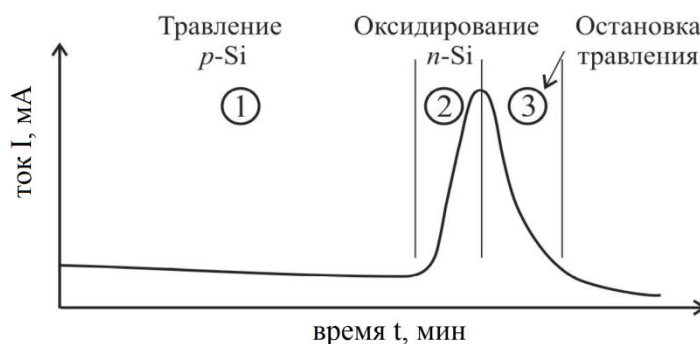


Рис. 11. Типичная зависимость обратного тока от времени травления.

Схема приведенная на Рис. 10 б) отличается от схемы на Рис. 10 а) тем, что в ней добавлен дополнительный электрод сравнения (ЭС), который выдает постоянный потенциал относительно потенциала травителя. Данный потенциал используется как база, чтобы формировать стабильный потенциал на n-слое. В первых двух схемах включения используется подключение только к n-слою.

В работах [3,19] сообщается, что когда используется двух или трехэлектродная схема для электрохимического стоп-травления, то может происходить прекращение травления за несколько микрометров до того, как фронт травления достигнет легированного n-слоя. Это по-видимому вызвано тем, что наличие различных точечных дефектов и токов утечки в области p-n перехода может вызывать повышение потенциала пассивации p-типа кремния и приводить к прекращению травления кремния p-типа задолго до достижения p-n перехода. Поэтому для решения данной проблемы в работах [3,19] использовалось дополнительное подключение к травящейся подложке p-типа кремния, чтобы контролировать его потенциал. Такая схема включения называется четырехэлектродной и показана она схематично на Рис. 10 в).

Впервые использование четырехэлектродной схемы описано в работе [19]. На Рис. 12 показана четырехэлектродная схема и схема распределения прикладываемого потенциала.

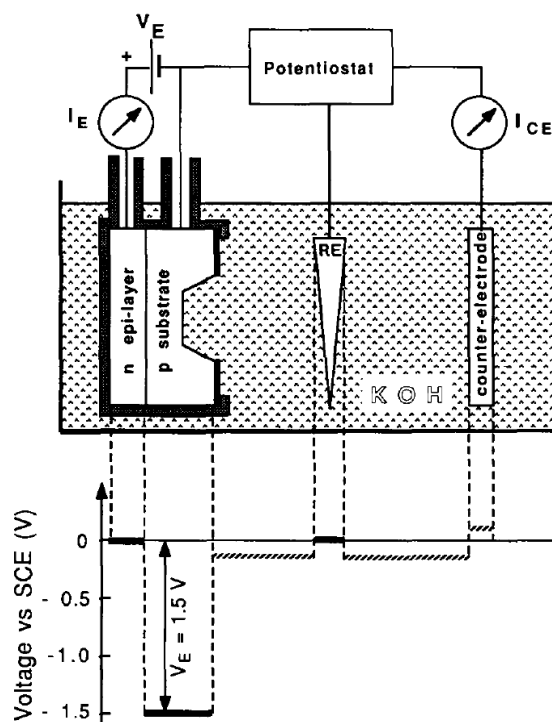


Рис. 12 Четырехэлектродная схема, используемая в работе [19] и схема распределения прикладываемого потенциала.

Так, если в трехэлектродной схеме включения потенциостат был подключен к эпитаксиальному слою n-типа, то теперь он подключен к р-подложке Рис. 12. Напряжение прикладывается непосредственно к подложке, чтобы гарантировать, что она находится при потенциале близком к потенциалу открытой цепи U_{OCP} для р-типа кремния ($\approx -1,5$ В) относительно электрода сравнения (RE). Второй источник напряжения V_E подключен между эпитаксиальным слоем n-типа и подложкой для смещения эпитаксиального слоя в сторону более пассивирующих потенциалов. Т.е. при потенциале более анодном, чем потенциал анодной пассивации для n-кремния $U_{pp} \approx -1.08$ В, и таким образом смещенным на $+0.4$ В относительно подложки. Напряжение V_E устанавливается на уровне около 1,5 В, это означает, что эпитаксиальный n-слой находится на уровне 0 В относительно электрода сравнения (RE).

Сообщается [19], что при использовании данной схемы подключения остановка травления происходила строго на металлургической границе рп-перехода несмотря на довольно большие токи утечки, порядка 10 мА. Однако данная схема требует подключения к р-подложке, в отличие от других, что

усложняет и удорожает процесс создания топологии и требуется проведение дополнительной операции фотолитографии.

В другой работе [3] при изготовлении сеточных электродов также использовалась схема похожая на четырехэлектродную схему, которая описана выше. На Рис. 13 приведены трехэлектродная схема включения (сплошная линия) и схема с добавленным электродом к травящейся р-подложке (штрихованная линия) используемые в работе [3].

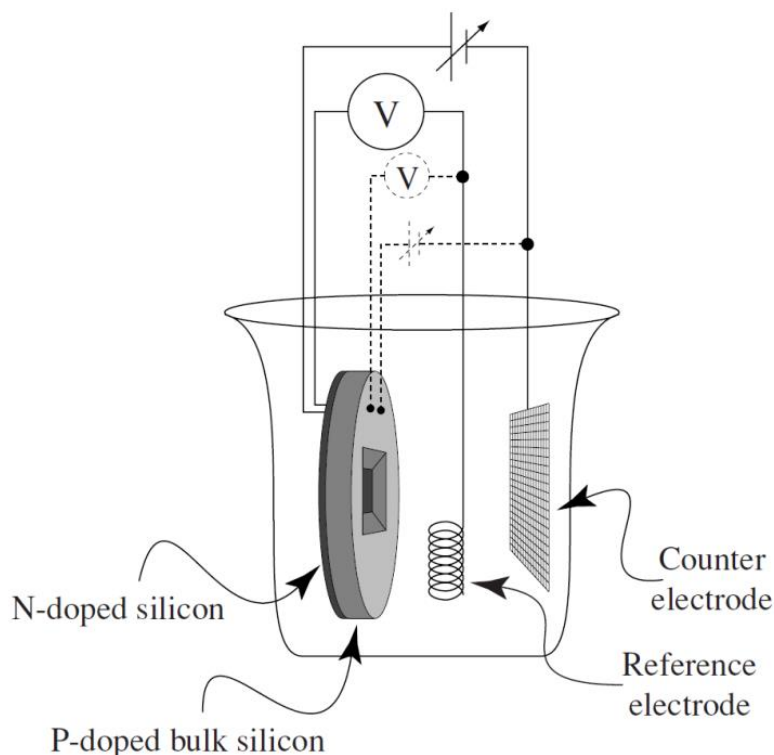


Рис. 13 Трехэлектродная схема включения (сплошная линия) и схема с добавленным электродом к травящейся р-подложке (штрихованная линия) в работе [3].

Авторы работы столкнулись с проблемой вытравливания электрохимическим способом в растворе КОН тонких отдельно расположенных линий n-типа при использовании трехэлектродной схемы подключения. На n-слой прикладывалось различное напряжение и было обнаружено, что когда напряжение меньше, то можно было вытравить меньшие по размеру линии. При использовании напряжения около потенциала пассивации ($-0,3$ В) травились нелегированные линии шириной 60–70 мкм, а более тонкие линии не травились. Приложенный потенциал равный 3 В не позволял травить линии тоньше 90–100 мкм. На Рис. 14 показано РЭМ-изображение структуры, полученной при напряжении на n-слое

равным 1 В, можно видеть, что линии шириной 100 мкм Рис. 14 (а) еще были вытравлены, а линии шириной 80 мкм на Рис. 14 (b) травились значительно медленнее, а для 70 мкм линии были практически запассивированы во время травления Рис. 14 (с).

При добавлении контакта к травящейся подложке р-типа кремния и подачи на него более отрицательного потенциала (-2,5В) стало возможным вытравить более тонкие линии, шириной около 40 мкм.

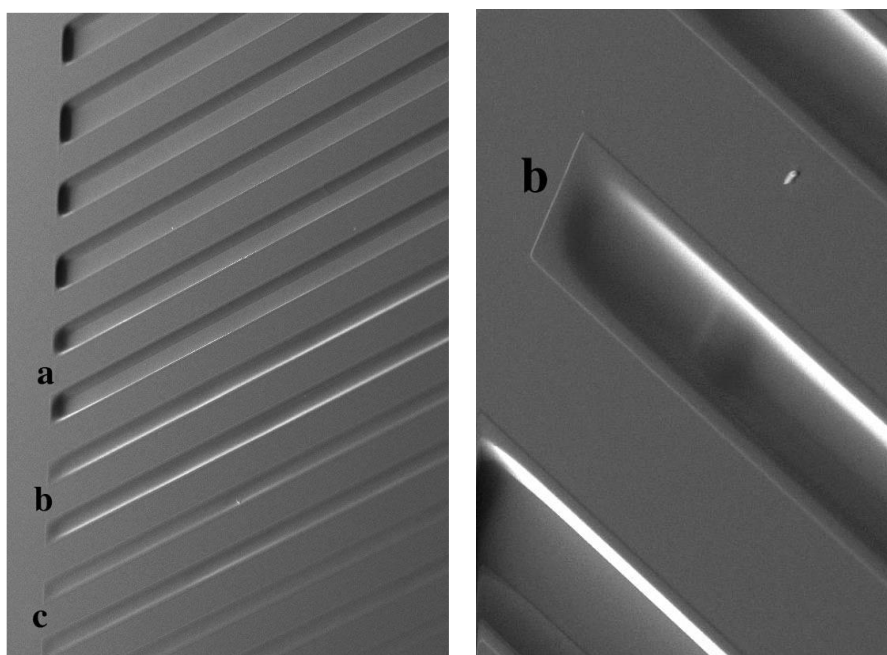


Рис. 14. РЭМ-изображения структуры, полученной при напряжении на п-слое равным 1 В, можно видеть, что линии шириной 100 мкм (а) еще были вытравлены, а линии шириной 80 мкм (b) травились значительно медленнее, а для 70 мкм линии были практически пассивированы (с).

На Рис. 15 приведена диаграмма на которой показаны минимальные размеры между линиями п-типа, которые были вытравлены при различном прикладываемом потенциале между кремнием п-типа и раствором КОН: • - трехэлектродная система; ■- четырехэлектродная схема с добавленным электродом к р-подложке.

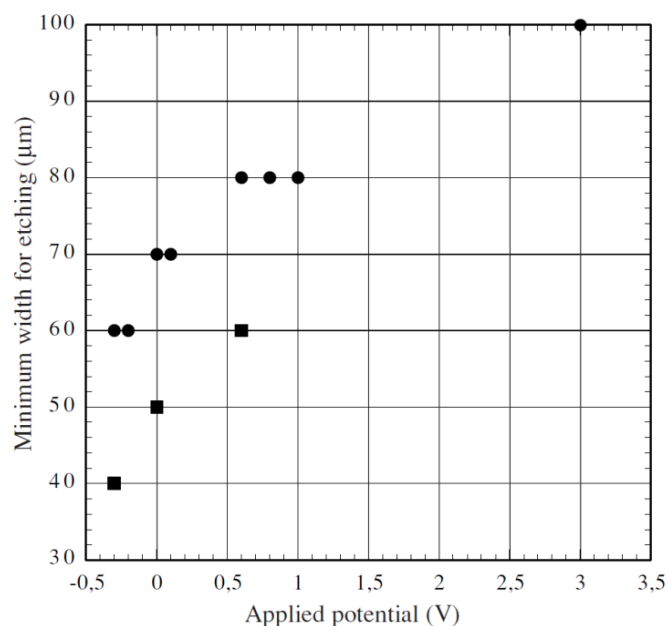


Рис. 15. Диаграмма на которой показаны минимальные размеры между линиями n-типа, которые были вытравлены при различном прикладываемом потенциале между кремнием n-типа и раствором KOH: ● - трехэлектродная система; ■ - четырехэлектродная система.

Считается, что именно ток через кремний пассивирует травление n-легированного слоя. Плотность тока (как тока обратного включенного p-n- перехода, так и тока утечки) значительно выше в углах и острых краях из-за увеличения электрического поля в этих структурах. Это увеличение плотности тока на углах может привести к пассивации p-легированного объемного кремния рядом с n-областью. Подавая на p-легированный объемный кремний более отрицательный потенциал (в случае четырехэлектродной схемы), этот эффект тока в углах уменьшается, и более тонкие кремниевые линии можно вытравить между n-легированными областями кремния.

Глава 2. Исследование процесса изготовления кремниевых игл методом анизотропного жидкостного травления в КОН

Как следует из анализа литературных данных, при анизотропном травлении в растворах на основе КОН или ТМАН с использованием одинакового маскирующего покрытия, концентрация раствора оказывает существенное влияние на форму вытравливаемых структур. При этом другие технологические параметры являются фиксированными. Это связано с тем, что в зависимости от концентрации раствора меняется скорость травления для различных кристаллографических направлений кремния.

На рисунке схематично показаны профили вытравливаемых кремниевых структур [21] для различных концентраций растворов от 7,5 до 15 М для масок в виде отверстий (Holes) сформированных в SiO₂ и отдельных островков (Islands) из SiO₂.

Etchants	Etching parameters	Holes		Islands	
		[h10] _{h = 2, 3, 4}	[100]	[h10] _{h = 2, 3, 4}	[100]
КОН	7,5 – 10 М 70 – 90 °С	—	(100)	(211), (221) (311), (331) (411), (441)	(100)
	15 М 60 °С	—	(100)	(211) (311) (411)	(100)
КОН + IPA	3 – 10 М 60 – 80 °С	(221) (331) (441)	(110)	(221) (331) (441)	(110)
	15 М 60 °С	—	(100) (110)	(211), (221) (311), (331) (411), (441)	(100) (110)

Рис. 16. Профили вытравливаемых кремниевых структур для различных концентраций растворов от 7,5 до 15 М для масок в виде отверстий (Holes) сформированных в SiO₂ и отдельных островков (Islands) из SiO₂

В данной работе [21] не проводилось окончательного формирования игл, а вытравливались структуры соответствующие основаниям игл, т.е. процесс травления останавливался задолго до слетания маскирующей маски в процессе травления.

2.1. Получение и изучение формы кремниевых игл

Травление кремниевых игл производили в водном растворе гидроксида калия КОН в фторопластовой ванне. При травлении использовались пластины монокристаллического кремния КДБ 12 с ориентацией (100). Концентрация раствора варьировалась от 50% до 70%, концентрация C определялась как отношение веса КОН к общему весу самого раствора гидроксида калия КОН и воды H_2O :

$$C = (\text{вес КОН} / (\text{вес КОН} + \text{вес } H_2O)) * 100\%.$$

Температура травления составляла от 100 до 120°C, время травления менялось от 10 до 25 минут. Маскирующее покрытие формировалось из достаточно толстого термического SiO_2 , толщиной 1.3 мкм сформированного на лицевой стороне пластины. На начальном этапе для определения общей формы вытравливаемой иглы использовалась маски в форме круга с диаметром 15 мкм и квадратная маска со сторонами квадрата 15 мкм, при этом стороны квадрата были параллельны и перпендикулярны плоскости базового среза.

Контроль окончания процесса осуществлялся при помощи оптического микроскопа (Leitz Ergolux АМС), а именно при наблюдении того слетела или нет маска в процессе травления. На Рис 17. Показана фотография с еще не слетевшей (а) и слетевшей (б) с кончика формируемой иглы маска в виде круга. На Рис. 17а видна просвечивающаяся маска в форме круга и восьмиугольная площадка вершины иглы к которой крепится маска, на Рис 17 б показано восьмиугольное основание уже сформированной иглы.

Исследование формы, размеров и аспектного отношения полученных игл производили на растровом электронном микроскопе (Helios Nanolab 660 FEI).



Рис.17. Фотография с еще не слетевшей (а) и слетевшей (б) с кончика формируемой иглы маска в виде круга.

Влияние формы маскирующего покрытия (круг или квадрат)

На рис. 18 показано РЭМ-изображение массива вытравленных кремниевых игл с еще не слетевшей маской в форме круга диаметром 15 мкм и квадрата со сторонами 15 мкм.

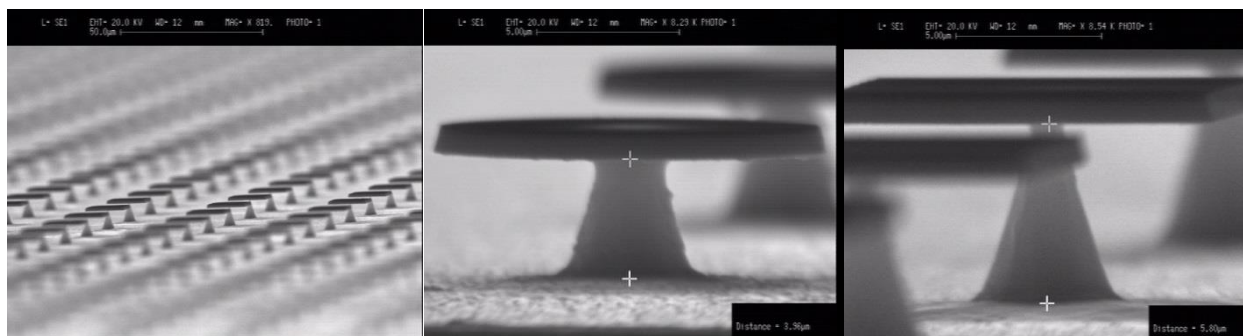


Рис. 18 РЭМ-изображение массива вытравленных кремниевых игл с еще не слетевшей маской в форме круга диаметром 15 мкм и квадрата со сторонами 15 мкм.

Из анализа РЭМ-изображений показанных на Рис. 18 видно, что форма, размеры получаемых игл практически не отличаются в зависимости от того какая форма маски - квадратная или круглая. При этом время травления при получении игл в случае с маской в форме квадрата больше приблизительно в 1.5 раза по сравнению с круглой маской. Поэтому, в дальнейшем использовалась маска в виде круга.

Влияние концентрации раствора

На Рис 19 показаны РЭМ-изображения кремниевых игл полученных с использованием круглой маски диаметром 15 мкм при травлении в 50% растворе КОН (это примерно соответствует 10М раствору). Видно что форма у основания полученных игл, наклон плоскостей имеют схожий вид с вытравленными структурами в работе [21] при использовании 10 М раствора, в которой не проводилось окончательного формирования игл.

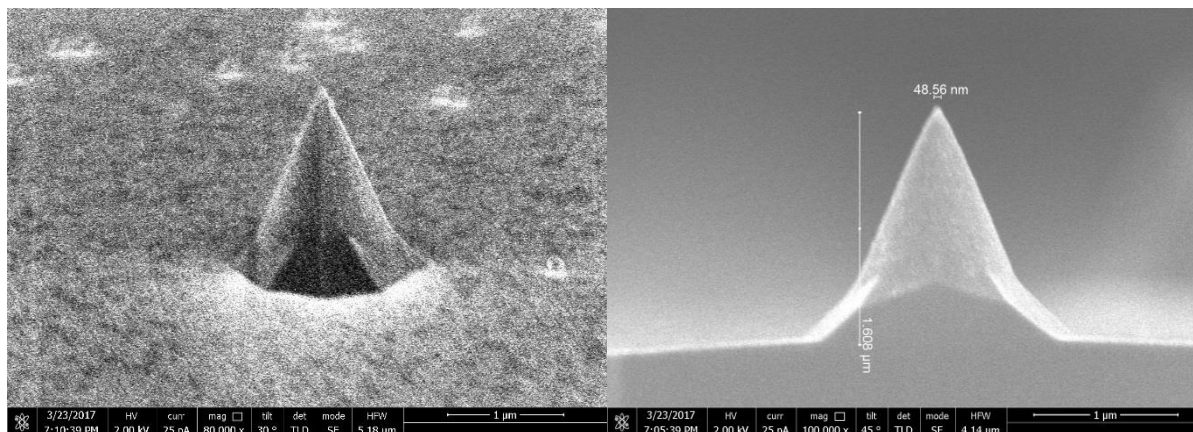


Рис. 19 РЭМ-изображения кремниевых игл полученных с использованием круглой маски диаметром 15 мкм при травлении в 50% растворе КОН.

Для концентрации 50% раствора КОН аспектное отношение иглы, определяемое как отношение высоты иглы к размеру ее основания составляет примерно от 0.9 до 1.0, угол при вершине иглы составляет больше 35° .

На Рис. 20 показаны РЭМ-изображения кремниевых игл вытравленных с использованием круглой маски диаметром 15 мкм при травлении в 70% растворе КОН (примерно соответствует 15 М раствору в работе [21]). Форма игл похожа на полученные трехмерные структуры в работе [21] для 15 М раствора.

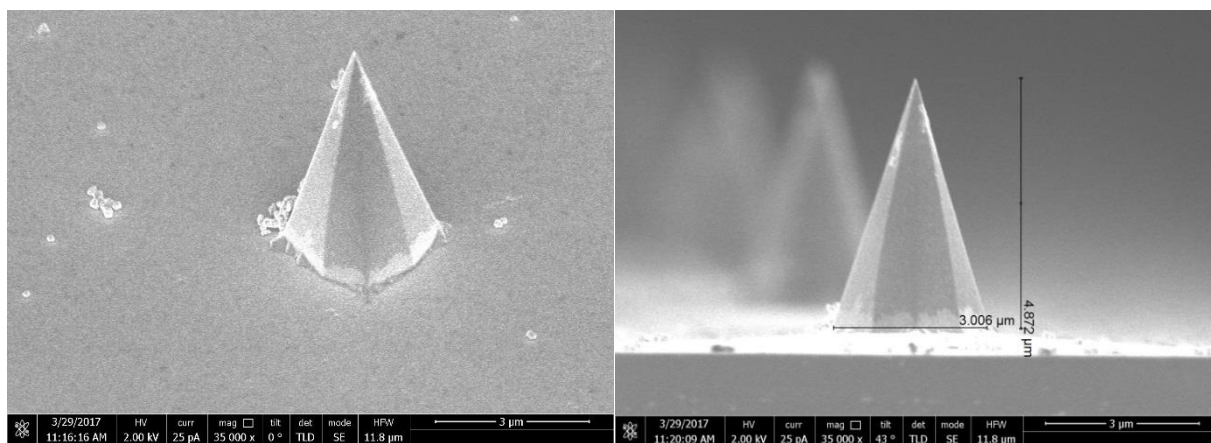


Рис. 20. РЭМ-изображения кремниевых игл полученных с использованием круглой маски диаметром 15 мкм при травлении в 70% растворе КОН

Аспектное отношение иглы полученной для концентрации 70% раствора КОН примерно составляет от 1.6 до 1.7, угол при вершине иглы равен 30-35°. Для данной концентрации раствора в 70% форма иглы представляет собой восемь граней сходящихся в вершине, при виде сверху у основания наблюдается восьмиугольник Рис 17.

Найдено, что максимальная высота иглы которая может быть получена при использовании концентрации 70% раствора КОН составляет 1/3 от диаметра маски. Полученные экспериментальные данные согласуются с результатами в работе [22], где вытравливали иглы высотой примерно 80 мкм. Так для маски диаметром 15 мкм максимальная высота иглы составляла 4.8 – 5.0 мкм. Поскольку данные иглы, полученные при 70% КОН имели большее аспектное отношение и меньший угол при вершине острия чем для концентрации 50%, то далее при изготовлении и исследовании кремниевых игл использовался 70% раствор КОН.

Известно, что для кремниевых кантилеров требуются иглы высотой приблизительно 11 – 15 мкм, что примерно в 2.5 – 3.0 раза больше высоты полученных игл, то диаметр круглого маскирующего покрытия был увеличен до 45 мкм.

На Рис 21 показаны РЭМ-изображения кремниевых игл, вытравленных с использованием круглой маски диаметром 45 мкм при травлении в 70% растворе КОН, на Рис 21 а) показана игла сразу после травления в растворе КОН, а на Рис 21 б) игла изготовленного кантилера, которая была подвергнута многочисленным

технологическим операциям, таким как термическое окисление и химическое травление SiO_2 и другие.

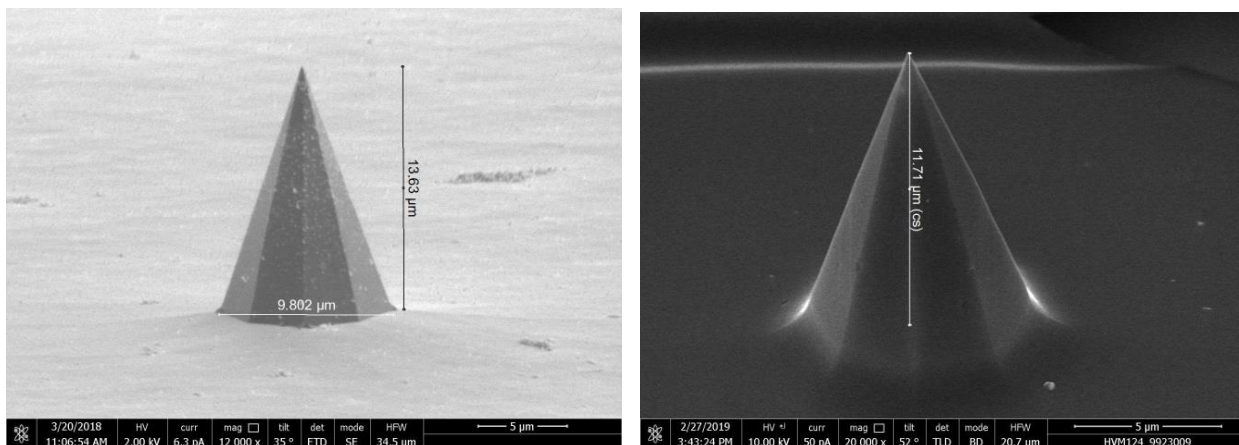


Рис. 21. РЭМ-изображения кремниевых игл полученных с использованием круглой маски диаметром 45 мкм при травлении в 70% растворе КОН

Для кремниевых игл полученных в 70% растворе КОН были проведены расчеты индексов Миллера (hkl) плоскостей образующих иглу. В результате расчетов было обнаружено, что форма иглы образована восьмью кристаллографическими плоскостями (311) , $(\bar{3}11)$, $(3\bar{1}1)$, $(\bar{3}\bar{1}1)$, (131) , $(\bar{1}31)$, $(1\bar{3}1)$, $(\bar{1}\bar{3}1)$. В работе [21] сообщается, что для трехмерных структур похожих на полученные нами кремниевые иглы угол β между направлениями $[310]$ и $[110]$ соответствующих плоскостей составляет $26,57^\circ$, что согласуется с нашими расчетами.

2.2. Исследование процесса заострения кончиков кремниевых игл

Острота кончика кремниевой иглы является очень важным параметром для кантилеверов используемых в атомно-силовой микроскопии (АСМ), поскольку «степень остроты» зонда влияет на количественные характеристики морфологии, получаемые при АСМ измерениях. Известно, что АСМ-изображение является в некоторой степени искаженным изображением исходной поверхности, поскольку фактически является “сверткой” зонда и исследуемой поверхности [1, 2]. Степень искажения тем меньше, чем острее зонд. Соответственно, количественные характеристики морфологии поверхности, рассчитанные из АСМ-изображений, также отличаются от характеристик реальной поверхности.

Исследование процесса заострения кончика сформированных кремниевых игл производили на основе методов, описанных в работах [23,24]. Данный метод заключается в термическом окислении игл и последующем удалении сформированного оксида кремния химическим травлением в HF или в буферном травителе, что позволяет изготавливать кончики игл с нанометровым размером. В работах [23,24] сообщается, что для областей кремния с большой кривизной (на кончиках игл, выступах или углах) при температурах окисления меньше 1050-1100°C скорость окисления кремния замедляется, это связано с тем, что у этих не планарных (не плоских) областях возникают напряжения на границе раздела SiO₂ и кремния из-за увеличения молярного объема при окислении кремния. При температурах более 1050-1100°C оксид имеет тенденцию течь, снимая напряжения на не плоских областях (на кончиках игл, выступах или углах) и, следовательно, устраняя ингибирование окисления. Так для уже сформированной структуры с небольшим радиусом острия меньше 5 нм процесс окисления при температурах более 1050-1100°C происходит быстрее, чем для плоской поверхности (локально доступно больше кислорода), и радиус острия начинает увеличиваться. В работе [23,24] сообщается, что разработанная технология [23] позволила изготовить иглы электронных эмиттеров с размерами острия около 1 нм.

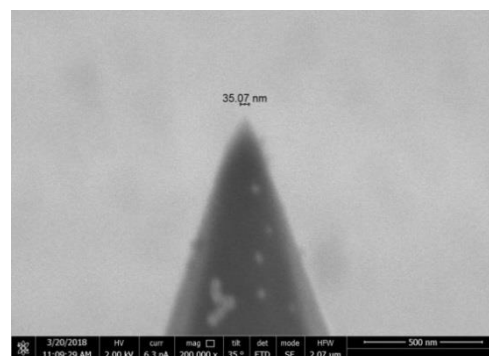
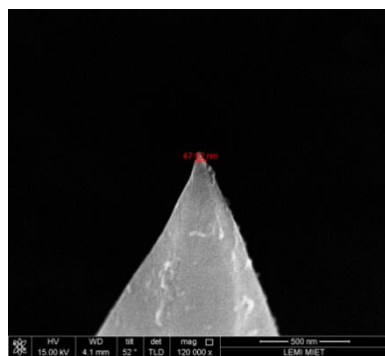
На Рис. 22. показаны РЭМ-изображения кончиков вытравленных игл – а) не прошедших дальнейших технологических операций, б) подвергнутых пирогенному окислению при 950°C и дальнейшему травлению SiO₂ в БТ, в) подвергнутых

сухому окислению при температуре 950°C и дальнейшему стравливанию SiO₂ в БТ. Видно из анализа РЭМ-изображений (Рис.22 а), что размеры изначального острия игл без каких либо дополнительных операций составляют около 30-50 нм.

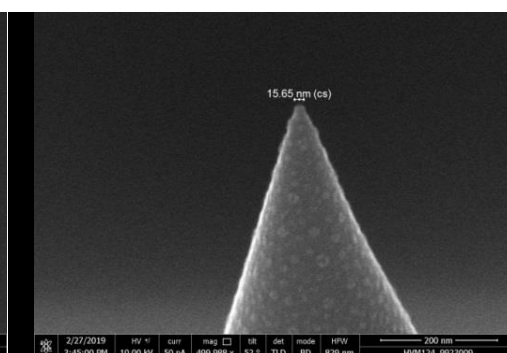
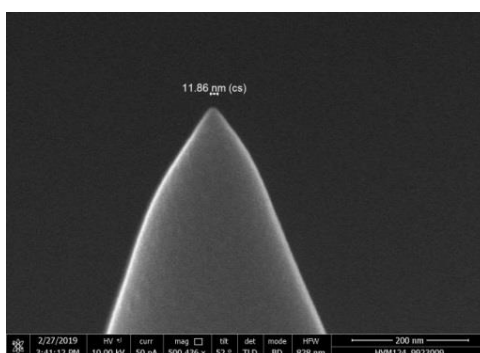
Для заострения кончиков иглы были окислены при температуре 950°C методом пирогенного окисления, толщина образовавшегося оксида составила 400-500 нм, далее сформированный оксид был стравлен в буферном травителе (БТ). Размеры кончика при данной обработке составили 10-15 нм (Рис.22 б). Другие образцы кремниевых игл были подвергнуты окислению в атмосфере сухого кислорода при температуре 950°C, толщина сформированного оксида составила около 50 нм, который стравливался в буферном травителе. Из анализа РЭМ-изображений (Рис. 22 в) видно, что сухое окисление при 950°C позволяет заострить кончик иглы до размеров менее 5-6 нм. По видимому размеры при данной обработке еще меньше, однако разрешение РЭМ микроскопа не позволяет это определить. Полученные результаты по заострению кончиков игл согласуются с данными, опубликованными в работах [23,24]. В [23,24] сообщается, что при более интенсивном окислении, как в нашем случае для пирогенного окисления при 950°C размеры кончиков игл имеют большие размеры по сравнению с более медленным процессом окисления, в нашем случае для окисления в атмосфере сухого окисления при 950°C.

Размеры кончиков игл, полученные при пирогенном окислении при 950°C составляют 10-15 нм, соответственно радиус острия зонда составляющий половину от размера равен 5-7,5 нм. Полученные размеры радиуса острия зонда менее 10 нм соответствуют параметрам коммерческих кремниевых кантилеверов серии полуконтактных NSG и контактных CSG (<http://tipsnano.ru/catalog/afm-standard/semicontact/>). Кончики игл, полученные при сухом окислении при 950°C имеют размеры 5-6 нм, соответственно радиус острия зонда равен 2,5-3,5 нм. Полученные размеры радиуса острия соответствуют параметрам коммерческих кремниевых «Супер острых» кантилеверов (<http://tipsnano.ru/catalog/afm-special/super-sharp/>).

а)



б)



в)

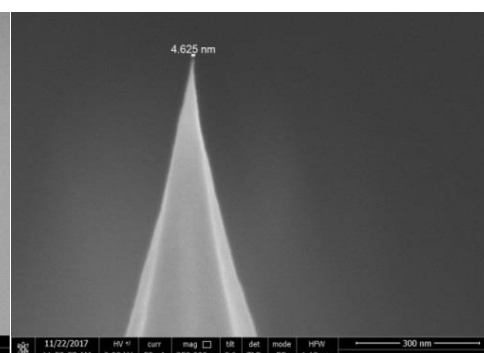
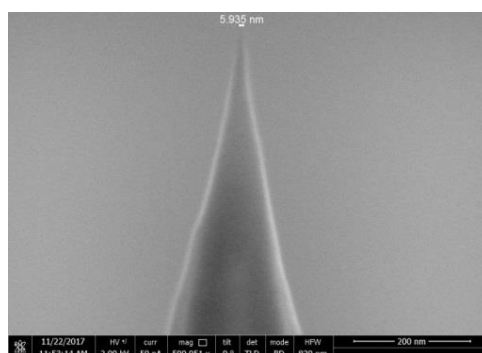


Рис. 22. РЭМ-изображения кончиков вытравленных игл – а) не прошедших дальнейших технологических операций, б) подвергнутых пирогенному окислению при 950°C и дальнейшему стравливанию SiO₂ в БТ, в) подвергнутых сухому окислению при температуре 950°C и стравливанию SiO₂ в БТ.

Выводы ко второй главе

1. Исследована и разработана технология изготовления кремниевых игл, заключающаяся в жидкостном анизотропном травлении в сильноконцентрированном растворе гидроксида калия КОН.
2. Обнаружено, что форма иглы, а именно кристаллографические плоскости образующие ее, аспектное отношение иглы сильно зависят от концентрации раствора КОН при анизотропном травлении кремния. Аспектное отношение вытравливаемых игл увеличивается с ростом концентрации раствора КОН.
3. Найдено, что при травлении кремния в 70% растворе КОН и температуре 120°C формируются иглы с аспектным отношением 1.6 - 1.7 и углом при вершине 30-35°, которые более всего подходят для кантилеверов. Для данной концентрации раствора высота получаемой иглы составляет приблизительно 0.33 от диаметра маскирующего покрытия.
4. Найдено, что форма иглы получаемая при травлении в 70% растворе КОН и температуре 120°C образована восьмью кристаллографическими плоскостями (311) , $(\bar{3}11)$, $(3\bar{1}1)$, $(\bar{3}\bar{1}1)$, (131) , $(\bar{1}31)$, $(1\bar{3}1)$.
5. Исследована и разработана технология заострения кончика кремниевой иглы на основе окисления в атмосфере сухого кислорода при температуре менее 1000°C, позволяющая формировать иглы с размерами кончика менее 8 нм.

Глава 3. Исследование процесса электрохимического стоп-травления кремния в КОН при изготовлении мембран.

Для изготовления мембраны (балки) кремниевых кантилеверов применялся метод электрохимического стоп-травления структур, содержащих сформированный диффузией фосфора n-слой кремния. Электрохимическое стоп-травление основано на остановке травления в области р-n перехода при приложении положительного потенциала анодной пассивации на слой n-типа, сформированного на подложке р-типа кремния, относительно травящего раствора КОН или ТМАН. Основная сложность электрохимического стоп-травления состоит в том, что наличие различных точечных дефектов и токов утечки в области р-n перехода может вызывать повышение потенциала пассивации р-типа кремния и приводить к прекращению травления кремния р-типа задолго до достижения р-n перехода. Для решения данной проблемы используются различные схемы подключения [3,19], в которых к двум рабочим электродам к эпитаксиальному n-слою и травящему раствору добавляется электрод к р-слою кремния, чтобы контролировать его потенциал.

В большинстве работ [2,7,19] изучался процесс электрохимического стоп-травления для структур, где n-слой формировался методом эпитаксии на пластины р-типа кремния (КДБ), и только в некоторых работах [3] изучались структуры, в которых n-слой формировался методом диффузии фосфора в подложку р-типа кремния. В тоже время, посредством диффузии фосфора можно изготавливать структуры с р-n переходами с различной глубиной залегания и различной толщиной, в отличие от эпитаксиальных, в которых n-слой имеет одинаковую толщину. Кроме того опубликованные данные об используемых схемах подключения являются не достаточно полными, в частности, часто не приводятся временные зависимости тока между n-кремнием и раствором, из которых обычно и определяют завершение процесса стоп-травления при достижении р-n перехода. Также, данные об исследовании процесса электрохимического стоп-травления для р-n переходов сформированных на рельефной поверхности кремния практически отсутствуют.

3.1. Получение образцов для исследования процесса электрохимического стоп-травления

Структуры, использовавшиеся для изучения процесса электрохимического стоп-травления в КОН, представляли собой кремниевые пластины КДБ 12 с ориентацией (100), диаметром 150 мм и толщиной 500 мкм. Использовались два типа структур. Первый тип представлял пластины с исходно гладкой, плоской поверхностью. В этом случае лицевая сторона, на которой формировался n-слой, имела достаточно гладкую поверхность. Второй тип структур имел с лицевой стороны рельефную поверхность, на которой, перед формированием n-слоя, были сформированы иглы кантилеверов высотой 13-15 мкм и другие локальные рельефные элементы, посредством процесса анизотропного травления в высококонцентрированном водном растворе гидроксида калия КОН. Диффузия фосфора проводилась в лицевую сторону пластин при температуре 950°C в течении 60 минут. После диффузии, для разгонки фосфора на глубину 5-6 мкм, следовал процесс высокотемпературного отжига при температуре 1100°C в атмосфере азота N₂ в течении 5 часов. Глубину залегания p-n перехода определяли по контрольным пластинам при помощи метода «шар-шлифа». Далее на обратной стороне пластин формировали маску в виде окон, размером ≈ 3x5 мм² из нитрида кремния Si₃N₄, получаемого методом химического парового осаждения при низком давлении (Low pressure chemical vapor deposition - LPCVD). Омические контакты к n- и p-слою кремния формировались посредством магнетронного напыления алюминия. Для защиты лицевой стороны пластин при электрохимическом травлении в КОН использовалась герметичная кассета из фторопласта и вакуумной резины.

На Рис. 23 показаны вольт-амперные характеристики (ВАХ) для кремниевых пластин диаметром 150 мм на рельефной лицевой стороне которых сформирован слой n-типа толщиной 5-6 мкм. Видно, что ВАХ имеют вид похожий на диодные характеристики.

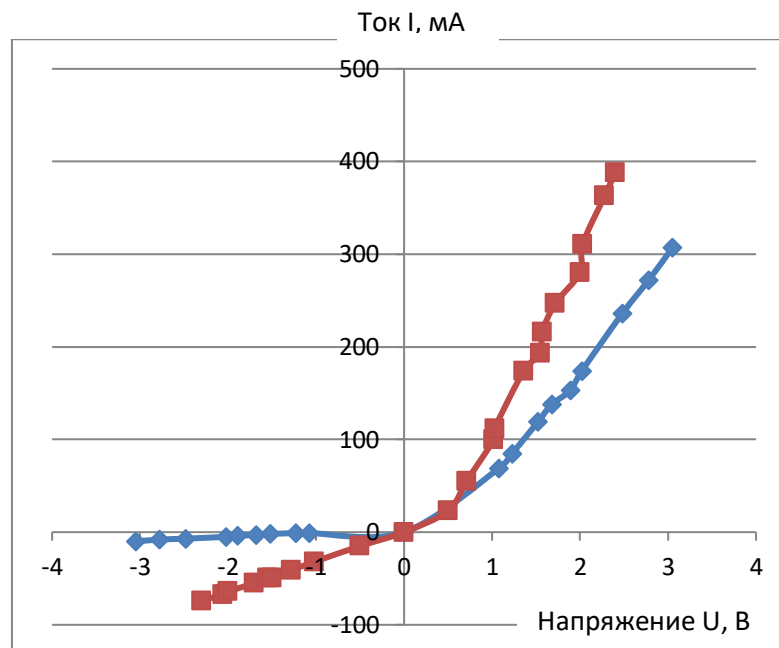


Рис. 23 Вольт-амперные характеристики (ВАХ) для кремниевых пластин диаметром 150 мм на рельефной лицевой стороне которых сформирован слой n-типа толщиной 5-6 мкм.

3.2. Схемы подключения используемые при электрохимическом травлении стоп-травления

Электрохимическое травление пластин проводилось в 30% водном растворе гидроксида калия КОН при температуре 70°C, при данной концентрации и температуре скорость травления кремния в направлении <100> составляет приблизительно 44 мкм/час. При электрохимическом травлении использовались две схемы подключения, схематично показанные на Рис.1: схема 1, с использованием одного источника напряжения, с двумя электродами, где рабочие электроды подключаются к n-слою и травящему раствору [7,19,20] (Рис. 24а); и схема 2 (Рис. 24б) с двумя источниками напряжения, в которой добавлен рабочий электрод к травящемуся p-слою кремния для контроля его потенциала [3,19,20].

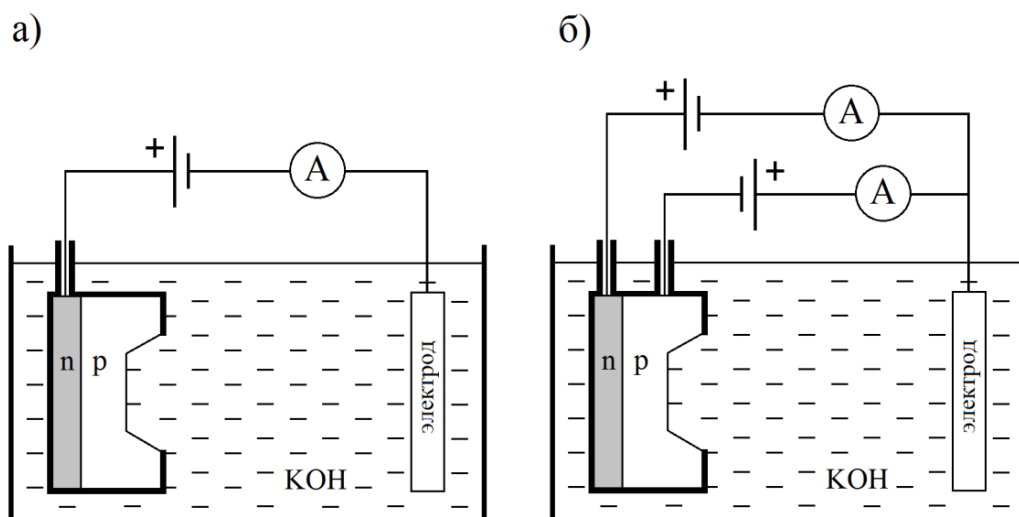


Рис. 24. Схематичные изображения используемых схем подключения для электрохимического травления: а) схема 1 (двухэлектродная схема с одним источником напряжения); б) схема 2 (с добавленным электродом к р-слою, с двумя источниками напряжения).

К n-слою прикладывалось положительное напряжение относительно травящего раствора, необходимое для анодной пассивации, а в схеме 2 подключения, помимо положительного смещения к n-слою, к травящейся подложке р-типа прикладывалось отрицательное напряжение относительно раствора. В процессе травления измерялась временная зависимость тока I_n , протекающего между слоем n-типа кремния и электродом, находящемся в растворе КОН. Из временной зависимости тока I_n определялся момент завершения процесса стоп-травления. Для полученных образцов мембран со сформированными на лицевой стороне иглами далее вытравливались в КОН балки кантилеверов.

Электрохимическая ВАХ р-типа кремния

Механизм процесса электрохимического травления для кремния n-типа и р-типа существенно меняется в зависимости от величины напряжения, прикладываемого к кремнию, и, соответственно, на измеряемых вольтамперных характеристиках (ВАХ) наблюдается ряд характерных участков. На Рис. 2 приведена типичная ВАХ, полученная для р-типа кремния с концентрацией

10^{15}см^{-3} при электрохимическом травлении в 30% растворе КОН при температуре 70°C .

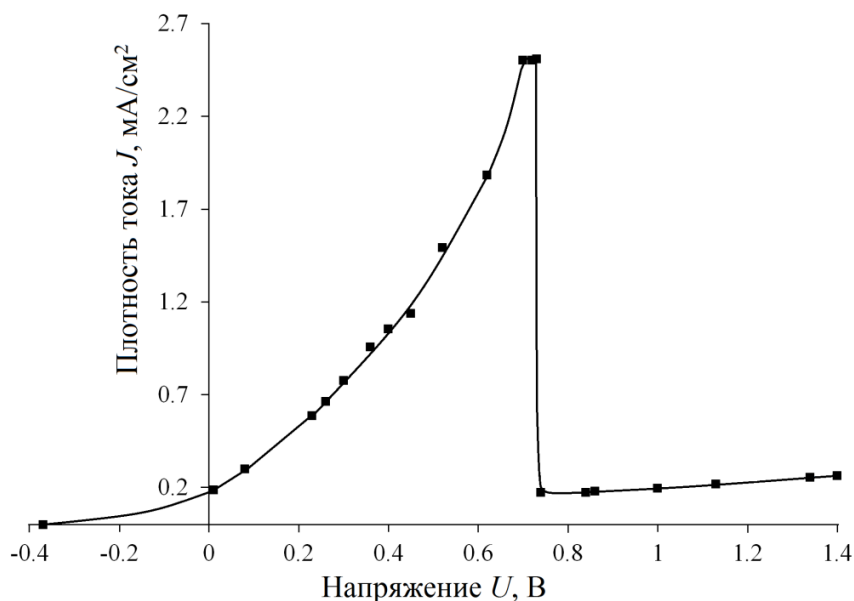


Рис. 25. Вольтамперная характеристика р-типа кремния при электрохимическом травлении в 30% растворе КОН

Из Рис. 25 видно, что при напряжении большем потенциала открытой цепи $U_{ocp} \approx -0.4$ В, который определяется как потенциал при котором $J = 0$, плотность тока возрастает до максимального значения $J = 2.51$ мА/см² при потенциале анодной пассивации $U_{pp} \approx 0.7$ В и далее резко падает до значений $J \approx 173$ мкА/см². При напряжении большем потенциала анодной пассивации $U_{pp} \approx 0.7$ В происходит пассивация с образованием оксида на поверхности р-типа кремния и процесс травления останавливается, а при напряжениях меньших $U_{pp} \approx 0.7$ В кремний травится.

Электрохимические ВАХ для п- и р-кремния отличаются тем, что для п-кремния потенциал анодной пассивации U_{pp} сдвинут относительно того же потенциала для р-кремния в сторону меньших напряжений [6,7]. Это означает, что при подаче величины напряжения, лежащей между значениями пассивирующих потенциалов для п- и р-типа, в случае образца р-типа будет происходить процесс травления, а в случае п-типа нет. Данный допинг-селективный эффект и

используется для остановки травления. Более того, в работах [6,17] сообщалось, что потенциал анодной пассивации U_{pp} сильно зависит от концентрации примеси в n-типе кремния, повышение концентрации приводит к катодному сдвигу ВАХ (в сторону отрицательных напряжений) и остановка травления происходит при более катодном потенциале. Это означает, что не только для двухслойных структур n^+/p , но даже для двухслойных структур n^+/n приложенное напряжение U_{pp} будет пассивировать n^+ слой, тогда как травление n-типа кремния будет продолжаться.

3.3. Изучение зависимости плотности тока от времени при электрохимическом травлении стоп-травления

При травлении структур первого типа (с гладкой поверхностью) по схеме 1 (по двухэлектродной схеме с одним источником напряжения) к n-слою прикладывалось напряжение $U_n = +1.0$ В относительно травящего раствора КОН, что соответствует включению по схеме обратно смещённого р-п перехода, и фиксировался ток I_n между слоем n-типа кремния и электродом находящемся в растворе КОН. Время травления кремния р-типа с толщиной 500 мкм составляло примерно 11 часов. На Рис. 3 приведены полученные зависимости плотности тока J_n от времени травления t .

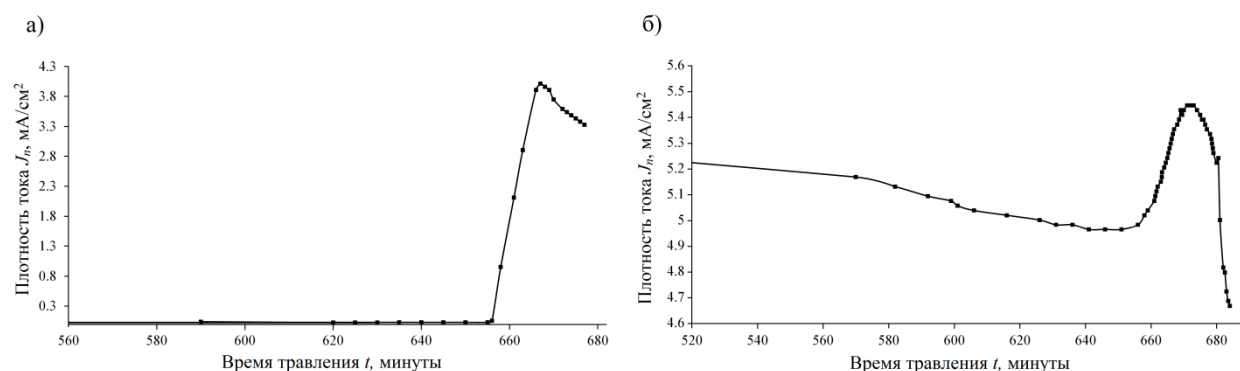


Рис. 26. Зависимость плотности тока J_n между n-слоем кремния и электродом в растворе КОН для схем травления: а) по схеме 1 (по двухэлектродной схеме с одним источником напряжения) для структуры с гладкой поверхностью; б) по схеме 2 (с добавленным электродом к р-слою, с двумя источниками напряжения) для структуры с рельефной поверхностью.

Из Рис. 26а видно, что для структуры с гладкой поверхностью, при процессе травления р-подложки, плотность тока имеет сравнительно небольшую величину и составляет около $J_n \approx 20 \div 30$ мкА/см², а в момент протрава подложки р-типа, когда раствор КОН начинает контактировать с n-слоем, плотность тока резко возрастает до максимальных значений $J_n \approx 4.0$ мА/см². Далее происходит окисление поверхности и остановка травления кремния, плотность тока J_n при этом уменьшается. Использование двухэлектродной схемы подключения (схемы 1) для структур с n-слоем, сформированным на гладкой поверхности, позволило изготовить кремниевые мембраны, достаточно однородные по толщине на всей площади пластины, и имеющие толщину приблизительно 6 мкм (Рис. 4а).

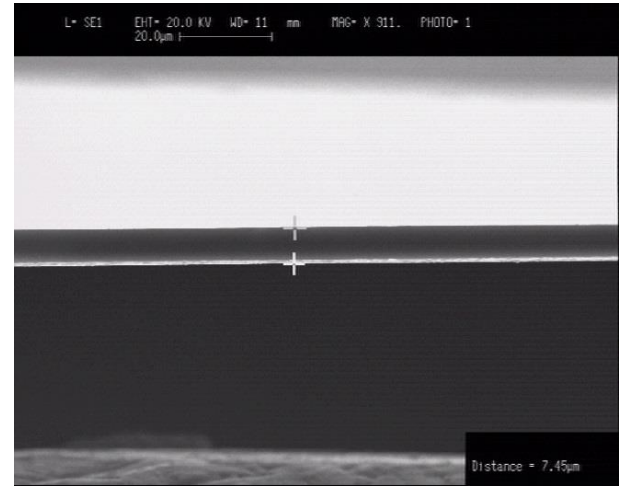
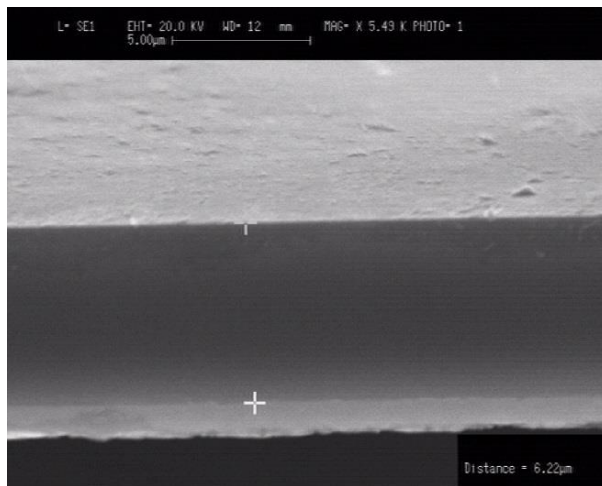
Однако, для структур второго типа (со сформированными на лицевой стороне иглами, т.е. с большим перепадом высот рельефа) использование двухэлектродной схемы подключения (схемы 1) не позволило получить удовлетворительных результатов. В этом случае при попытке подать на n-слой кремния напряжение $U_n = +1.0$ В (аналогично случаю образца с гладкой поверхностью) происходила остановка травления р-типа кремния. При уменьшении подаваемого напряжения до значений $U_n \approx 0.5 \div 0.6$ В процесс травления возобновлялся. Однако при этом, в отличие от структур с гладкой поверхностью, при травлении плотность тока имела существенно большую величину и составляла около $J_n \approx 2.0$ мА/см², что в 70÷100 раз больше по сравнению с образцами с гладкой поверхностью. При этом процесс травления происходил неоднородно по площади пластины, наблюдалась большая неравномерность по толщине мембраны, которая в центре пластины была тоньше, а по краям толще. Толщина полученных мембран была больше 6 мкм, т.е. остановка травления происходила задолго до достижения рп-перехода. Это обусловлено тем, что в случае рельефной поверхности согласно [3,20] плотность тока (как тока обратно включенного р-п- перехода, так и тока утечки) намного выше в углах и острых краях из-за увеличения электрического поля и соответственно это увеличение плотности тока может приводить к пассивации травящегося кремния р-типа.

Чтобы устранить пассивацию р-слоя кремния к нему был добавлен электрод на который подавалось отрицательное (относительно раствора) напряжение

$U_p = -2.0$ В, т.е. использовалась схема 2. При этом на п-слой подавалось положительное напряжение $U_n = 0.5 \div 0.6$ В. Из Рис. 26б видно, что в процессе травления по схеме с добавленным электродом и источником напряжения (по схеме 2) также наблюдается значительная плотность тока J_n (в $170 \div 250$ раз больше по сравнению с образцами с гладкой поверхностью), которая незначительно снижалась с $J_n \approx 5.30$ мА/см² в начале процесса травления до $J_n \approx 4.96$ мА/см² после 10 часов травления. В момент протравки подложки р-типа кремния происходило резкое возрастание плотности тока до $J_n \approx 5.45$ мА/см², с последующим уменьшением до 4.67 мА/см² приблизительно в течение 30 минут, аналогично как и для случая образцов с исходно-гладкой поверхностью. Для структур второго типа, полученные кремниевые мембраны, при использовании схемы 2 (схемы с дополнительным электродом к р-слою и двумя источниками напряжения), имели достаточно однородную толщину ≈ 6 мкм по всей площади пластины.

Изготовленные кремниевые мембраны и геометрические характеристики кантилеверов измеряли при помощи растрового электронного микроскопа (РЭМ), непосредственно толщины мембран определяли из РЭМ-изображений на сколе. На Рис. 27 показаны РЭМ-изображения скола кремниевой мембраны толщиной около 6 мкм для структур с гладкой поверхностью – а) и толщины консолей кантилеверов, изготовленных из структур с развитым рельефом. Видно, что толщина консолей примерно в два раза меньше толщины мембраны (≈ 6 мкм), это связано с тем что при изготовлении консоли из мембраны травление в КОН происходит с обеих сторон мембраны. На лицевой стороне мембраны сформирована маска для консолей под которой кремний не травится, а вокруг консоли на лицевой стороне и с обратной стороны мембраны кремний травится до тех пор когда оба фронта травления с лицевой и обратной стороны не соединятся. Максимально возможная толщина консоли может составлять половину от толщины мембраны.

а)



б)

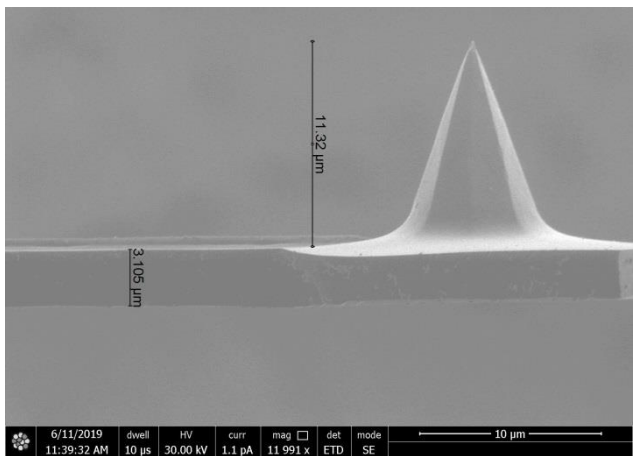
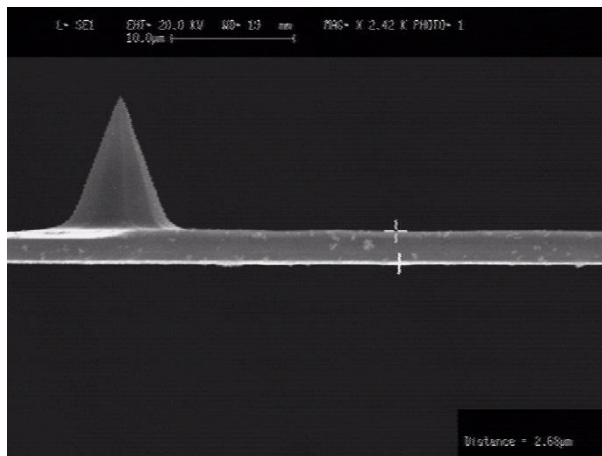


Рис. 27. РЭМ-изображения изготовленных структур: а) - мембрана, полученная для структуры с гладкой поверхностью при использовании двухэлектродной схемы с одним источником напряжения; б) и в) - кантилевер, изготовленный на основе структуры с рельефной поверхностью при использовании схемы с добавленным электродом к р-слою, с двумя источниками напряжения

На Рис. 28 показана фотография кремниевой пластины для структуры второго типа со сформированными мембранами, полученными по схеме 2, которая подсвечена с обратной стороны.

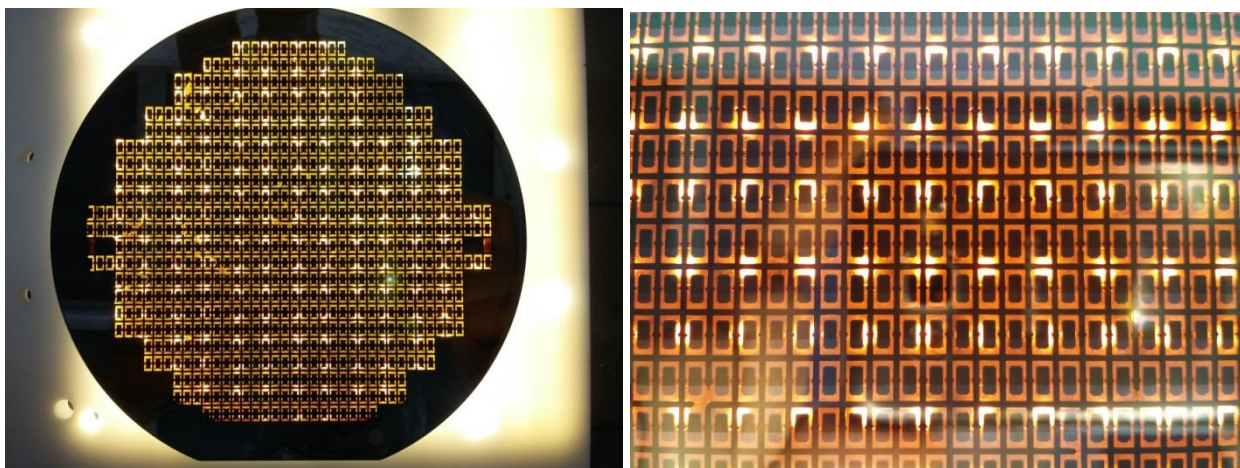


Рис. 28. Фотографии кремниевой пластины для структуры второго типа со сформированными мембранами, которая подсвечена с обратной стороны.

Кремниевые мембраны с толщинами менее 22 мкм являются оптически прозрачными и имеют различные оттенки коричневого в зависимости от их толщины, что соответственно видно из фотографии. Далее из полученных мембран производилось формирование балок кантилеверов. Для этого на лицевой стороне мембран была заранее изготовлена маска из SiO_2 для балок кантилеверов, и в процессе их формирования производилось травление с обеих сторон мембраны, так что в результате толщина балок получалась примерно в два раза меньше толщины мембраны. На Рис. 27б,в показаны РЭМ-изображения кремниевого кантилевера с толщиной балки ≈ 3 мкм, длиной ≈ 170 мкм и имеющем резонансную частоту около 170 кГц.

Выводы к третьей главе

1. Изучен процесс электрохимического стоп-травления в КОН структур, содержащих n-слой кремния, сформированный методом диффузии фосфора, для изготовления мембраны.

2. Обнаружено, что при использовании 2-х электродной схемы с одним источником напряжения в случае структур с n-слоем, сформированным на гладкой поверхности остановка травления происходит на самой границе p-n перехода и удастся получить кремниевую мембрану, достаточно однородную по толщине на всей площади пластины. Однако, при использовании 2-х электродной схемы в случае структур с n-слоем, сформированным на рельефной поверхности травление происходит неоднородно по площади пластины, останавливается задолго до достижения p-n перехода и не удастся получить однородную по толщине кремниевую мембрану.

3. Обнаружено, что в случае структур с n-слоем, сформированным на рельефной поверхности, при использовании схемы с двумя источниками напряжения, с подачей отрицательного напряжения $U_p \approx -2.0\text{В}$ (относительно раствора КОН) через дополнительный электрод к подложке p-типа, остановка травления происходит на границе pn-перехода, и удастся получить кремниевую мембрану, достаточно однородную по толщине на всей площади пластины.

4. Получены зависимости плотности тока J_n между n-слоем кремния и раствором от времени травления t , которые позволяют определить окончание процесса травления. Найдено, что временные зависимости J_n в ходе процесса травления хотя и имеют схожий вид для структур первого и второго типов, однако, величина плотности тока J_n в начале процесса травления для образцов с рельефной поверхностью в 170–250 раз больше по сравнению со структурами с гладкой поверхностью.

5. Разработанный процесс электрохимического стоп-травления в КОН позволил изготовить кремниевые мембраны, толщиной $6 \div 6.5$ мкм из которых формировались балки кремниевых кантилеверов.

Глава 4. Разработка топологии маски для обратной стороны пластины и технологического маршрута изготовления кремниевых кантилеверов

Для изготовления различных микромеханических устройств, в частности кантилеверов часто требуется проведение операции фотолитографии по обратной стороне.

4.1 Разработка топологии маски для обратной стороны пластины

При анизотропном травлении в КОН длина консоли кантилевера определяется маской сформированной на обратной стороне и ее позиционированием относительно элементов на лицевой стороне. Для получения кантилеверов с заданной длиной консолей при расчете латеральных размеров маски по обратной стороне пластины необходимо учитывать на какую глубину будет травиться кремниевая пластина. Сами основания-держатели кантилеверов обычно представляют собой основания размерами $1,6 \times 3,4 \text{ мм}^2$ с одного конца которого выступает консоль. Таким образом размеры основания и длина консоли определяются маской на обратной стороне пластины.

На рис. 29 схематично показано как рассчитываются размеры маски по обратной стороне пластины, для толщины пластины составляющей 500 мкм.

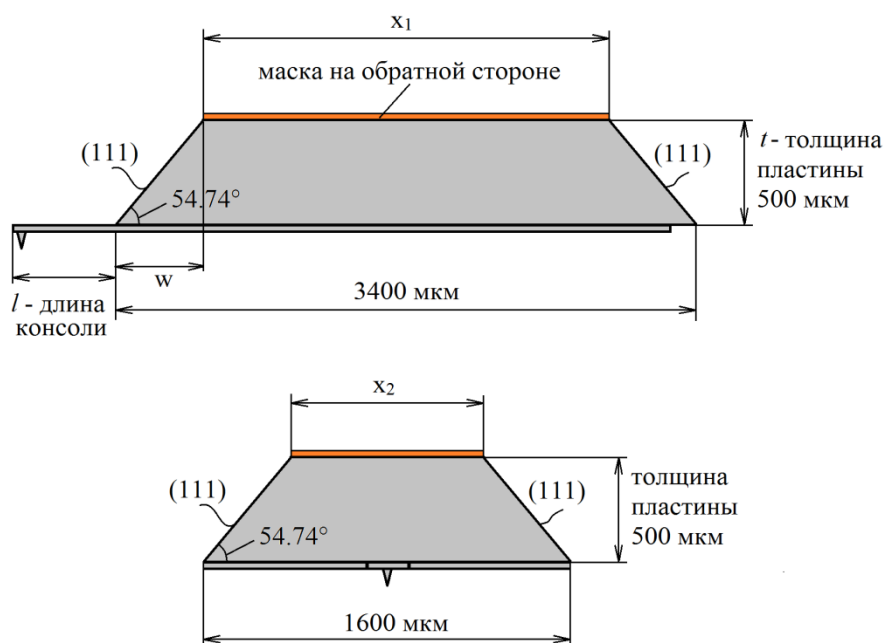


Рис. 29. Схематичное расположение и размеры маски по обратной стороне пластины, для основания дертолщины пластины составляющей 500 мкм.

Расчет латеральных размеров x_1 и x_2 маски для обратной стороны проводится по соответствующей формуле:

$$x = d - \frac{2 \cdot t}{\tan \alpha},$$

где t - толщина пластины, d – размер основания-держателя (который нужно получить), $\alpha = 54.74^\circ$ – угол между плоскостью (100) и (111), w - уход при травлении.

Для того чтобы получить основание-держатель с размерами 3400 мкм на 1600 мкм с лицевой стороны при толщине пластины 500 мкм размеры маски x_1 и x_2 должны составлять соответственно 2693 и 893 мкм. Видно, что размеры трапецевидного основания-держателя ограничены плоскостями (111), в направлении которых наблюдается небольшая скорость травления в КОН по сравнению с другими направлениями.

Однако задать маску просто в виде прямоугольника со сторонами параллельными семействам плоскостей (110) нельзя, поскольку в процессе травления в КОН углы оснований-держателей будут расстраиваться, и не удастся получить структуры с нужными геометрическими размерами. Поэтому по углам маски делают специальные компенсаторы, которые препятствуют расстраиванию углов оснований. В основном стороны маски для компенсаторов делают параллельными семейству плоскостей (110), как и в случае основной маски. На Рис. 30. схематично показаны различные используемые формы компенсирующей маски для предотвращения расстраивания углов. Размеры сторон компенсаторов рассчитывают исходя из того на какую глубину необходимо травить кремний [5], т.е. так чтобы при достижении определенной глубины практически весь кремний стравливался под компенсирующим элементом и получается структура с заданной геометрией.

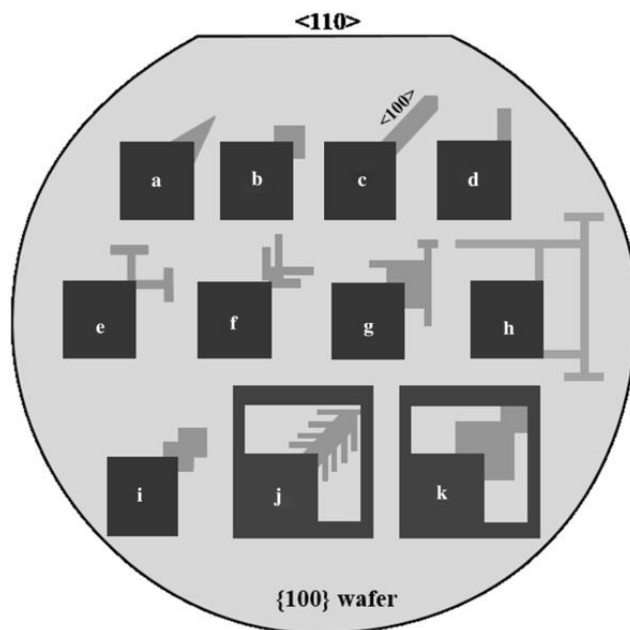
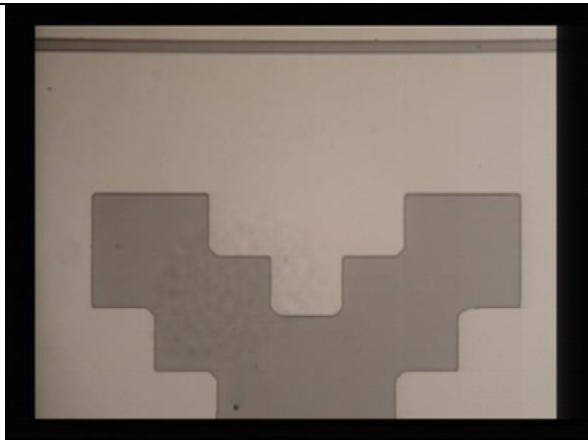
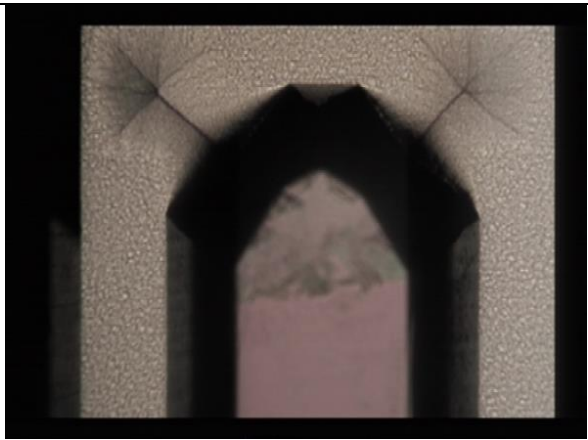
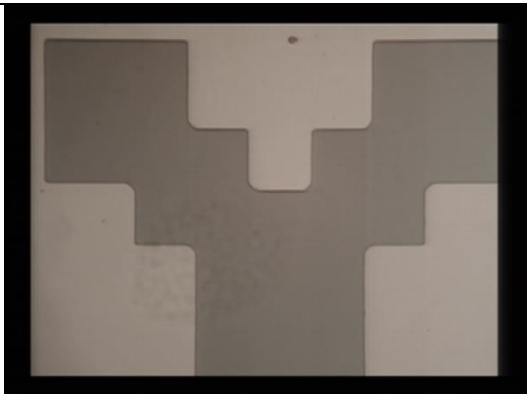
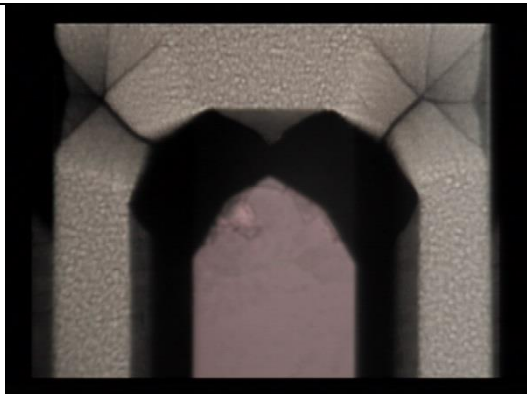

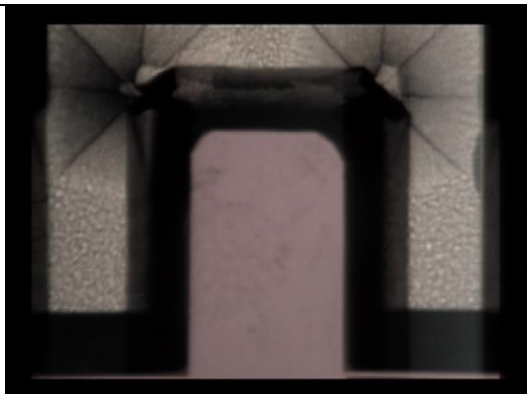


Рис. 30. Схематичные изображения различных используемых форм компенсирующих масок для предотвращения расставливания углов [5].

Сначала была исследована маска-компенсатор 1-го типа, представляющей собой два смещенных квадрата от угла основной маски прямоугольной формы. Стороны квадратной маски имеют размеры 600 мкм, на Рис. 31 а) показана фотография в оптическом микроскопе исходной маски и вытравленной структуры в течении 6 часов в 30% КОН. Толщина стравленного кремния составляла примерно 470 мкм в направлении $\langle 100 \rangle$. Видно, что углы оснований практически стравлились, поэтому площадь второго квадрата маски-компенсатора была увеличена, стороны второго квадрата составляли 800 мкм, на Рис. 31 б) показана фотография маски типа 2 и вытравленной структуры. Увеличение площади компенсирующей маски привело к уменьшению растравливания углов оснований. Далее была исследована маска просто в виде больших квадратов размерами 1000×1000 мкм², показанная на Рис. 31 в). Из Рис 31 в) видно, что растрав углов оснований был наименьшим по сравнению с другими типами. Поэтому компенсирующие элементы с данной формой были взяты за основу при окончательной разработке маски для обратной стороны.

а)	
Маска-компенсатор тип 1	Полученная структура после травления в КОН, время травления 6 часа
	
б)	
Маска-компенсатор тип 2	Полученная структура после травления в КОН, время травления 6 часа
	
в)	
Маска-компенсатор тип 3	Полученная структура после травления в КОН, время травления 6 часа
	

4.2 Разработка технологического маршрута изготовления кремниевых кантилеверов

Технологический маршрут изготовления кантилеверов

I. Формирование иглы кантилевера

1. Химическая отмывка пластин от органических и неорганических загрязнений.

Раствор КАРО.

2. Химическая обработка ХО-1.

3. Пирогенное окисление 1,3 мкм.

4. Фотолитография по SiO_2 (фотолитография маскирующего покрытия).

5. Плазмохимическое травление SiO_2 .

6. Плазмохимическая очистка (ПХО).

7. Снятие фоторезиста в растворе КАРО.

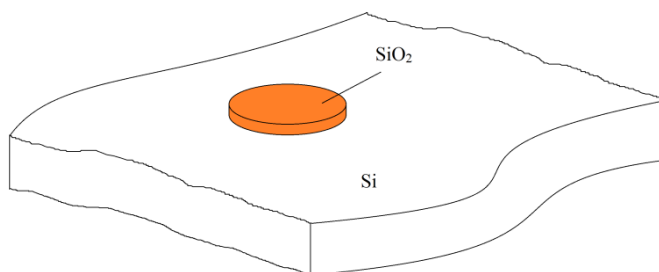


Рис.32. Сформированное маскирующее покрытие в форме круга из SiO_2 на поверхности кремниевой пластины

8. Формирование игл. Анизотропное жидкостное травление кремния в КОН.

9. Удаление маскирующего покрытия. Травление SiO_2 в буферномтравителе БТ.

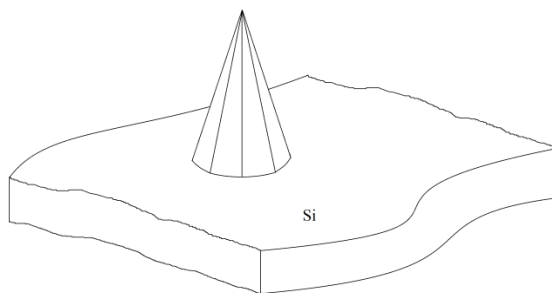


Рис.33. Сформированная игла на кремниевой пластине

II. Диффузия фосфора в лицевую сторону пластины

1. Химическая отмывка пластин от органических и неорганических загрязнений.

Раствор КАРО.

2. Химическая обработка ХО-1.

3. Пирогенное окисление 0,4 мкм.

4. Осаждение Si_3N_4 , толщиной 0,13 мкм.

5. Плазмохимическое травление Si_3N_4 с лицевой стороны пластины.

6. Плазмохимическое травление SiO_2 с лицевой стороны пластины (оставить оксид с небольшой остаточной толщиной).

7. Жидкостное травление SiO_2 с лицевой стороны пластины в буферномтравителе БТ,

8. Химическая обработка ХО-1.

9. Диффузия фосфора.

10. Удаление фосфоросиликатного стекла ФСС.

11. Разгонка фосфора.

12. Жидкостное травление Si_3N_4 в H_3PO_4 .

13. Жидкостное травление SiO_2 в буферномтравителе БТ.

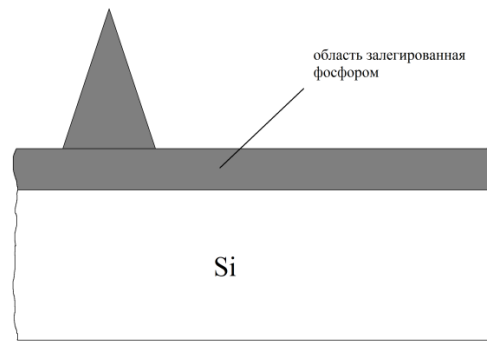


Рис.34. Сформированная игла на кремниевой пластине с залегированным фосфором поверхностным слоем, толщиной 4.5 - 5 мкм.

III. Формирование маскирующего покрытия для формирования консоли, окон для электрохимического травления.

1. Химическая отмывка пластин от органических и неорганических загрязнений.

Раствор КАРО.

2. Химическая обработка ХО-1.

3. Пирогенное окисление 0,1 мкм.

4. Осаждение Si_3N_4 , толщиной 0,13 мкм.

5. Фотолитография консоли кантилевера.

6. Плазмохимическое травление Si_3N_4 с лицевой стороны пластины.

7. Плазмохимическое травление SiO_2 с лицевой стороны пластины.

8. Плазмохимическая очистка (ПХО).

9. Снятие фоторезиста в растворе КАРО.

10. Химическая обработка ХО-1.

11. Пирогенное окисление, SiO_2 толщиной 0,6 мкм (служащий далее маской для формирования консоли).
12. Плазмохимическое травление Si_3N_4 с лицевой стороны пластины.
13. Плазмохимическое травление SiO_2 с лицевой стороны пластины (до кремния, формирование открытых участков кремния для напыления Al).

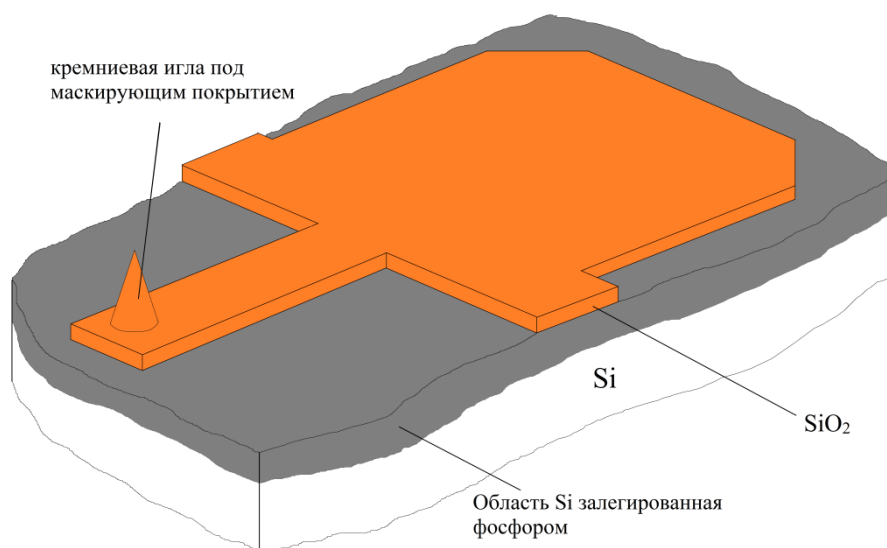


Рис.35. Маскирующие покрытие на лицевой стороне для последующего формирования (вытравливания) консоли кантилевера.

14. Нанести на лицевую сторону пластины фоторезист для защиты сформированной иглы.
15. Фотолитография с обратной стороны пластины (фотолитография окон для последующего проведения электрохимического стоп травления).
16. Плазмохимическое травление Si_3N_4 с обратной стороны пластины.
17. Плазмохимическое травление SiO_2 с обратной стороны пластины.
18. Плазмохимическая очистка (ПХО).
19. Снятие фоторезиста в растворе KAPO.

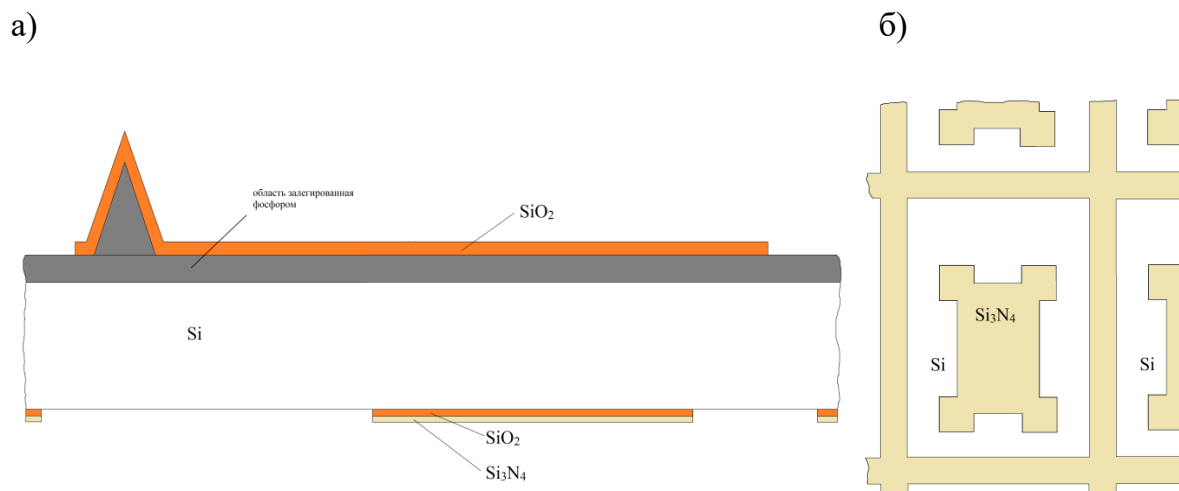


Рис.36. а) - Маскирующие покрытие на лицевой стороне и сформированное окно на обратной стороне пластины (разрез проходит через иглу и будущую консоль). б) - Вид с обратной стороны пластины на маску и окно для травления.

IV. Формирование мембраны

1. Химическая обработка ХО-1.
2. Магнетронное напыление Al на лицевую сторону пластины (напыленный слой Al используется в качестве омического контакта к n-слою кремния).

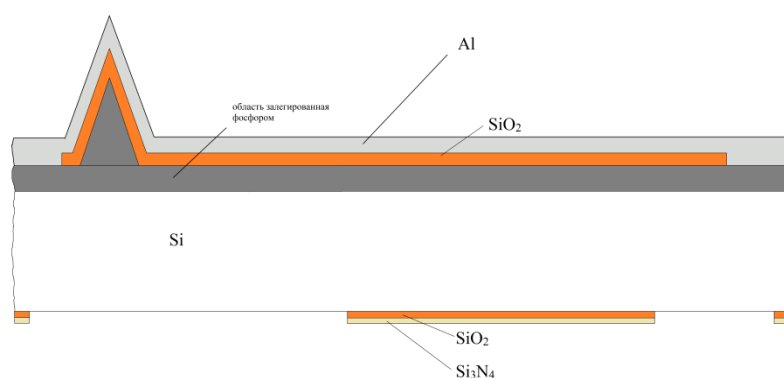


Рис.37. Пластина с напыленным слоем Al на лицевую сторону пластины.

3. Электрохимическое стоп-травление в КОН с обратной стороны пластины в герметичной фторопластовой кассете до n - слоя.
4. Жидкостное травление Al.

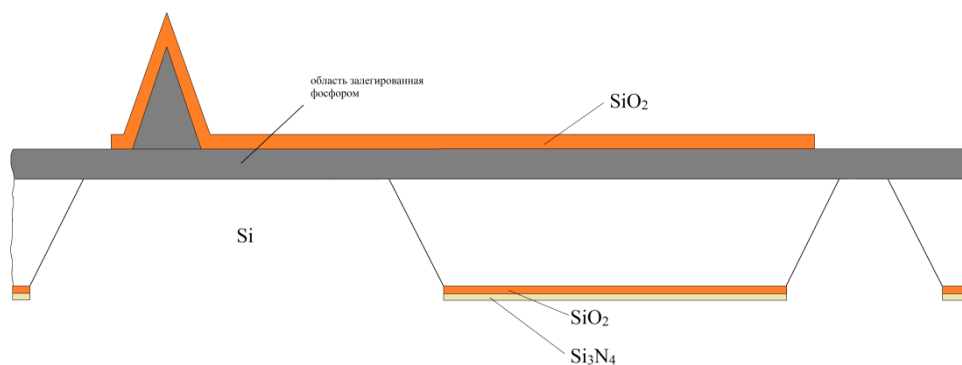


Рис.38. Сформированная мембрана (слой Al стравили, разрез проходит через иглу и будущую консоль)

V. Формирование консоли кантилевера

1. Химическая отмывка пластин от органических и неорганических загрязнений. Раствор КАРО.
2. Жидкостное травление кремниевой мембраны в КОН.
3. Жидкостное травление Si_3N_4 .
4. Жидкостное травление SiO_2 в буферном травителе БТ.
5. Химическая отмывка пластин от органических и неорганических загрязнений. Раствор КАРО.
6. Химическая обработка ХО-1.
7. Сухое окисление ≈ 500 нм (на основе процесса сух.окисления 360 А), температура 950°C
8. Жидкостное травление SiO_2 в буферномтравителе БТ.
9. Химическая отмывка пластин от органических и неорганических загрязнений. Раствор КАРО.
10. Разбраковка кантилеверов и контроль их параметров, РЭМ - контроль.

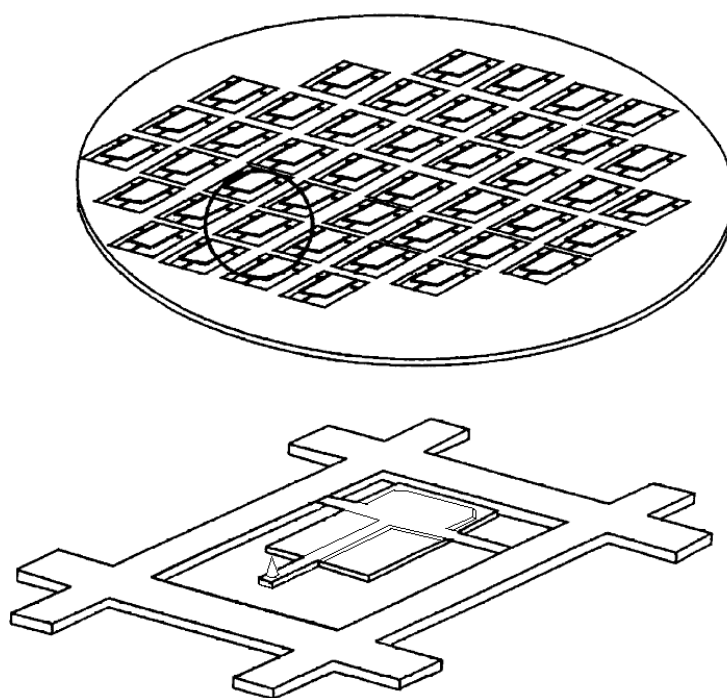


Рис.39. Общий вид сформированных кантилеверов на кремниевой пластине.

Заключение

В диссертационной работе получены следующие основные результаты:

1. Исследована и разработана технология изготовления кремниевых игл, заключающаяся в жидкостном анизотропном травлении в сильноконцентрированном растворе гидроксида калия КОН.
2. Обнаружено, что форма иглы, а именно кристаллографические плоскости образующие ее, аспектное отношение иглы сильно зависят от концентрации раствора КОН при анизотропном травлении кремния. Аспектное отношение вытравливаемых игл увеличивается с ростом концентрации раствора КОН.
3. Найдено, что при травлении кремния в 70% растворе КОН и температуре 120°C формируются иглы с аспектным отношением 1.6 - 1.7 и углом при вершине 30-35°, которые более всего подходят для кантилеверов. Для данной концентрации раствора высота получаемой иглы составляет приблизительно 0.33 от диаметра маскирующего покрытия.
4. Исследована и разработана технология заострения кончика кремниевой иглы на основе окисления в атмосфере сухого кислорода при температуре менее 1000°C, позволяющая формировать иглы с размерами кончика менее 8 нм.
5. Изучен процесс электрохимического стоп-травления в КОН структур, содержащих n-слой кремния, сформированный методом диффузии фосфора, для изготовления мембраны.
6. Для электрохимического стоп-травления получены зависимости плотности тока J_n между n-слоем кремния и раствором от времени травления t , которые позволяют определить окончание процесса травления. Найдено, что временные зависимости J_n в ходе процесса травления хотя и имеют схожий вид для структур с гладкой и рельефной поверхностью, однако, величина плотности тока J_n в начале процесса травления для образцов с рельефной поверхностью в 170–250 раз больше по сравнению со структурами с гладкой поверхностью.
7. Разработанный процесс электрохимического стоп-травления в КОН позволил изготовить кремниевые мембраны, толщиной $6 \div 6.5$ мкм из которых формировались балки кремниевых кантилеверов.

8. Разработана топология маски для обратной стороны пластины с компенсирующими элементами, которые препятствуют растравливанию углов оснований-держателей кантилеверов при их формировании в растворе КОН.

9. Разработан технологический маршрут изготовления кремниевых кантилеверов, являющихся аналогами зарубежных моделей кантилеверов для полуконтактного режима сканирования NSG01, NSG10, NSG30 и контактного CSG10, CSG01, CSG30.

Список литературы

1. Миронов В. Л. «Основы сканирующей зондовой микроскопии». Москва. Техносфера. 2009. 144 с.
2. Е.И.Иващенко, Ю.Б.Цветков –« Метод размерного стоп-травления кремния в производстве изделий микромеханики»
3. L.Wallman, J. Bengtsson¹, N. Danielsen and T.Laurell¹ – «Electrochemical etch-stop technique for silicon membranes with p- and n-type regions and its application to neural sieve electrodes»
4. Сайт - <http://www.lelandstanfordjunior.com/KOH.html>
5. P.Pall and K.Sato – «A comprehensive review on convex and concave corners in silicon bulk micromachining based on anisotropic wet chemical etching”.
6. Y.Linden, L.Tenerz, J.Tiren, B. Hok Fabrication of three-dimensional silicon structures by means of doping-selective etching (DSE) // Sensors and Actuators. – 1989. – Vol. 16. – P.67-82.
7. R.L. Smith, B. Kloeck , N. De Rooij, S.D. Collins. The potential dependence of silicon anisotropic etching in KOH at 60°C // J. Electroanal. Chem. – 1987. – Vol. 238. – P. 103-113.
8. E.D. Palik, H.F. Gray and P.B. Klein, J. Electrochem. Soc. 130, 4 (1983).
9. H. Seidel, L.Csepregi, A. Heuberger and H. Baumgartel, ” Anisotropic Etching of Crystalline Silicon in Alkaline Solutions: I . Orientation Dependence and Behavior of Passivation Layers“. J. Electrochem Soc. 137, 11, pp.3612-3626 (1990).
10. H. Seidel, L.Csepregi, A. Heuberger and H. Baumgartel, ” Anisotropic etching of crystalline silicon in alkaline solutions. II. Influence of dopants”. J. Electrochem Soc. 137, 11, pp.3626-3632 (1990).
11. J. C. Greenwood, *ibid.*, 116, 1325 (1969).
12. A. Bogh, *ibid.*, 118, 401 (1971).
- 13 A. Reisman, M. Berkenblit, S. A. Chan, F. B. Kaufman, and D. C. Green, *ibid.*, 126, 1406 (1979).

14. H. Seidel and L. Csepregi, AbstractNo. 123, p. 1941 The Electrochemical Society Extended Abstracts, Vol. 82-1, Montreal, Que., Canada, May 9-14, 1982.
- 15 J. B. Price, in "Semiconductor Silicon," H. R. Huffand R. R. Burgess, Editors, p. 339, The Electrochemical Society Softbound Proceedings Series, Princeton, NJ (1973).
16. E. D. Palik, J. W. Faust, Jr., H.F. Gray, and R.F. Greene, This Journal, 129, 2051 (1982).
17. E. D. Palik, V. M. Bermudez, and O. J. Glembocki. Ellipsometric Study of the Etch-Stop Mechanism in Heavily Doped Silicon // Journal of the Electrochemical Society. – 1985. – Vol. 132. – P.135-141.
18. N. F. Raley, Y. Sugiyama, and T. van Duzer, *ibid.*, 131, 161 (1984).
19. Ben Kloeck, Scott D. Collins, Nico F. De Rooij, and Rosemary L. Smith. Study of Electrochemical Etch-Stop for High-Precision Thickness Control of Silicon Membranes // IEEE Transactions on Electron Devices. – 1989. – Vol. 36. – № 4. – P. 663–669.
20. Новак А.В., Новак В.Р. Исследование процесса электрохимического стоп-травления кремния при изготовлении кантилеверов // Изв. вузов. Электроника. 2020. Т. 25. № 1. С. 31–39.
21. Irena Zubel. Silicon anisotropic etching in alkaline solutions III: On the possibility of spatial structures forming in the course of Si (100) anisotropic etching in KOH and KOH + IPA solutions // Sensors and Actuators. – 2000. – Vol. 84. – P. 116–125.
22. Li-Sheng Hsu, Shu-Wei Tung, Che-Hsi Kuo and Yao-Joe Yang. Developing Barbed Microtip-Based Electrode Arrays for Biopotential Measurement // Sensors. – 2014, 14, P. 12370-12386.
23. R. B. Marcus, T. S. Ravi, and T. Gmitter. Formation of silicon tips with <1 nm radius. Appl. Phys. Lett. 1990. Vol. 56.p. 236
24. R. B. Marcus and T. T. Sheng . The Oxidation of Shaped Silicon Surfaces. Journal of The Electrochemical Society, Volume 129, Number 6. p.1278.
25. Standard ASTM E291-09 "Standard Test Methods for Chemical Analysis of Sodium Hydroxide and Potassium Hydroxide" (2009).