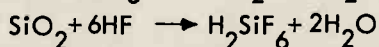
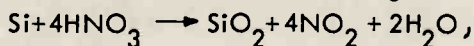


## Chemiczne trawienie płytek krzemu w mieszaninie $\text{HNO}_3$ -HF- $\text{CH}_3\text{COOH}$

Procesy zachodzące podczas trawienia krzemu są zależne od wielu czynników. Oprócz składu roztworu trawiącego istotną rolę w tych procesach odgrywają: zawartość zanieczyszczeń w roztworze, temperatura i sposób mieszania roztworu, stosunek objętości roztworu do ilości strawionego materiału oraz stan powierzchni trawionego materiału. Bardzo istotną rolę odgrywają poza tym defekty strukturalne, rodzaj i koncentracja atomów domieszkowych oraz orientacja krystalograficzna krzemu.

Wielu autorów [1] - [3] uważa, że każdy proces trawienia płytek krzemu w roztworach kwaśnych jest w pewnym stopniu procesem selektywnym i zachodzi z różną szybkością w różnych obszarach powierzchni. Selektywność trawienia można ograniczyć przede wszystkim przez odpowiednie dobranie składu mieszaniny trawiącej. Mieszaniny działające stosunkowo równomiernie-izotropowo są używane do usuwania zanieczyszczeń z powierzchni i warstwy uszkodzonej powstałej podczas obróbki mechanicznej oraz do określonego zmniejszania grubości płytek. Mieszaniny działające anizotropowo są stosowane np. do określania orientacji krystalograficznej, wykrywania defektów strukturalnych.

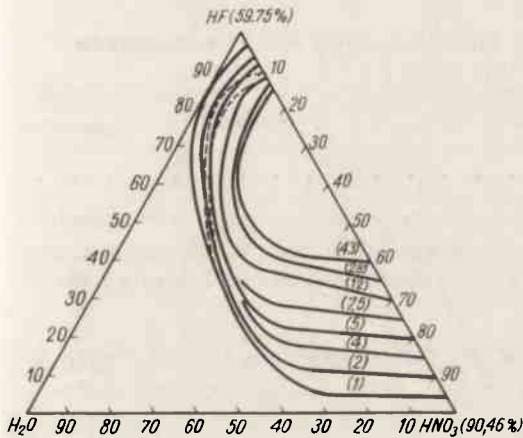
Zdaniem autorów [1] - [4] chemiczne trawienie krzemu w roztworach kwaśnych zachodzi w dwóch zasadniczych etapach: utlenianie - redukcja, a następnie rozpuszczanie produktów utleniania. Wszelkie niejednorodności powierzchni wywołują przestrzenne rozdzielanie reakcji katodowych i anodowych. Poszczególne reakcje lokalizują się tam, gdzie ich przebieg jest ze względów energetycznych łatwiejszy, co jest przyczyną nierównomiernego trawienia powierzchni. Reakcje zachodzące podczas trawienia krzemu w roztworach  $\text{HNO}_3$ -HF można zapisać w następującej formie [4] :



Informacje na temat trawienia krzemu w mieszaninach  $\text{HNO}_3$ -HF- $\text{H}_2\text{O}$  oraz  $\text{HNO}_3$ -HF- $\text{CH}_3\text{COOH}$  można znaleźć w wielu pracach [5] - [10]. Autorzy podkreślają, że mieszaniny o tym składzie mogą działać zarówno izotropowo, jak i anizotropowo. Rola kwasów jest w tych mieszaninach następująca: kwas azotowy jako czynnik utleniający tworzy warstwę  $\text{SiO}_2$  na powierzchni krzemu. Kwas fluorowodorowy jest czynnikiem kompleksującym: rozpuszcza tlenki krzemu, tworząc jednocześnie związki zespolone  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ . Kwas octowy jest czynnikiem zwalniającym szybkość procesu trawienia.

Niekiedy do tego rodzaju mieszanin dodaje się substancje spełniające rolę katalizatorów /np.  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_2$ /, jod, przyspieszające reakcje utleniania. Składniki mieszanin trawiących powinny mieć wysoką czystość. Zanieczyszczenia mają wpływ na procesy absorpcji na powierzchni krzemu. Proces trawienia może być przyspieszony lub opóźniony w zależności od rodzaju zanieczyszczeń. W czasie trawienia jest konieczne odpowiednie mieszanie roztworu, ponieważ lokalne zmiany temperatury i stężenia mogą zwiększyć nierówności trawionej powierzchni.

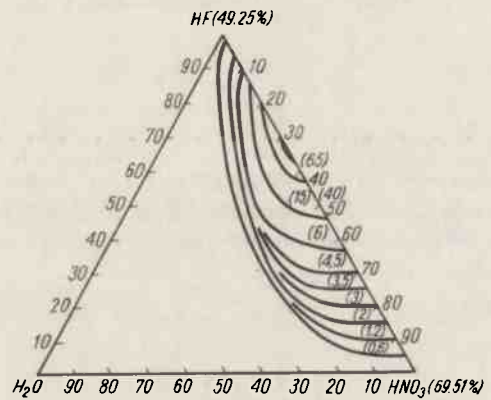
Badania dotyczące kinetyki procesu trawienia krzemu były prowadzone przez Robbinsa i Schwartza [ 8 ] [ 10 ] . Badali oni szybkość procesu trawienia w funkcji składu mieszaniny trawiącej w temperaturze  $25^\circ\text{C}$ , w układach  $\text{HNO}_3$ -HF,  $\text{HNO}_3$ -HF- $\text{H}_2\text{O}$  oraz  $\text{HNO}_3$ -HF- $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Do mieszanin dodawano niekiedy, w śladowych ilościach  $\text{NaNO}_2$ , który odgrywał rolę katalizatora. Azotyn sodu rozkładał się w roztworach kwasów, tworząc tlenki azotu. Autorzy stwierdzili, że zamiast  $\text{NaNO}_2$  można dodawać  $\text{KNO}_2$  lub  $\text{NH}_4\text{NO}_2$ . Na wykresach trójkątnych /rys. 1, 2/ przedstawiono krzywe szybkości trawienia w roztworach  $\text{HNO}_3$ -HF- $\text{H}_2\text{O}$ . Pokazano również zmiany w szybkości trawienia po dodaniu azotynu sodu. Przesunięcie krzywych nastąpiło w kierunku obniżonej koncentracji  $\text{HNO}_3$  /rys. 1/. Na rysunku 3 przedstawiono szybkość trawienia w funkcji stężenia  $\text{HNO}_3$ . Krzywe wykreślono na podstawie wartości przeniesionych z wykresu na rys. 2.



Rys. 1. Szybkość trawienia krzemu w roztworze  $\text{HNO}_3$ -HF- $\text{H}_2\text{O}$  w temp.

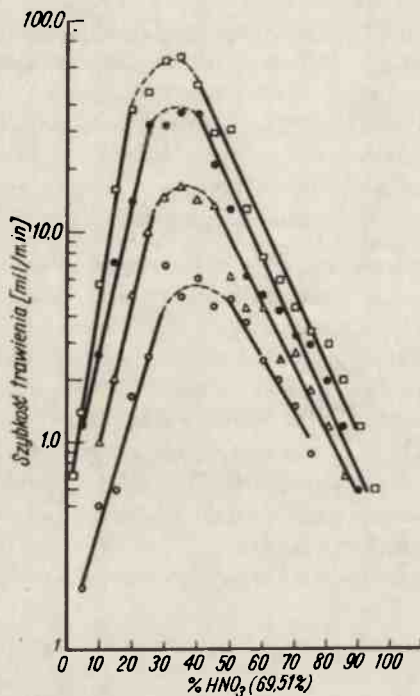
$25^\circ\text{C}$ . Liczby w nawiasach podają szybkość trawienia w  $\text{mil}/\text{min}^{\text{x/}}$  [ 8 ] ; linia ciągła dla układu z dodatkiem  $\text{NaNO}_2$ , linia przerywana dla układu bez dodatku  $\text{NaNO}_2$

x/ Jeden mil =  $25,4 \mu\text{m}$



Rys. 2. Szybkość trawienia krzemu w roztworze  $\text{HNO}_3$ -HF- $\text{H}_2\text{O}$  w temp.

$25^\circ\text{C}$ . Liczby w nawiasach podają szybkość trawienia w  $\text{mil}/\text{min}^{\text{x/}}$  [ 8 ]



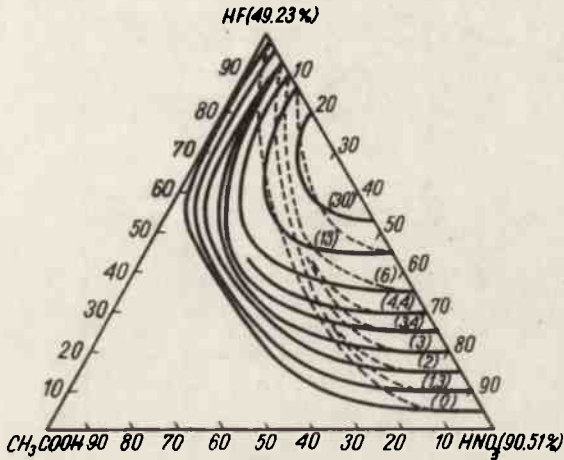
Rys. 3. Szybkość trawienia krzemu w funkcji stężenia HNO<sub>3</sub> w roztworze HNO<sub>3</sub> - HF - H<sub>2</sub>O [ 8 ]

o 15% wody, Δ 10% wody, • 5% wody, □ bez wody

W pracy [ 7 ] autorzy przedstawili wyniki badania roli kwasu octowego w mieszaninie trawiącej. Wyniki dotyczące szybkości trawienia w mieszaninach z lodowatym kwasem octowym i dla porównania w mieszaninach z wodą przedstawiono na wykresie trójkątnym na rys. 4.

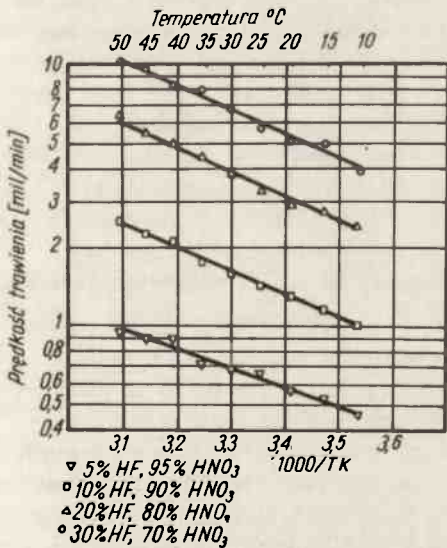
Szybkość trawienia dla roztworów HNO<sub>3</sub>-HF-CH<sub>3</sub>COOH oznaczono liniami ciągłymi, a dla roztworów HNO<sub>3</sub>-HF-H<sub>2</sub>O liniami przerywanymi. W obydwu przypadkach dodawano NaNO<sub>2</sub> w ilościach śladowych. Wodę oraz kwas octowy autorzy nazywają rozcieńczalnikiem. Stwierdzają, że krzywe obu układów zbiegają się na zerowej linii rozcieńczalnika i rozchodzą się, gdy ilość składnika rozcieńczającego wzrasta. Podkreślają, że proces trawienia w roztworach z kwasem octowym jest podobny jakościowo do procesu trawienia w roztworach z wodą. Omawiając wyniki przedstawione na wykresach trójkątnych autorzy zwracają uwagę na trzy zasadnicze obszary: obszar dużej koncentracji HNO<sub>3</sub>, dużej koncentracji HF i obszar w pobliżu maksimum szybkości trawienia. W rejonie dużej koncentracji HNO<sub>3</sub> krzywe szybkości trawienia biegną równoległe do linii stałej zawartości HF. Wskazuje to, podkreślają autorzy, na "doniosłą kinetyczną rolę HF", tzn. na fakt, że w tym obszarze szybkość trawienia rośnie wraz ze wzrostem zawartości HF w mieszaninie trawiącej. W rejonie dużej koncentracji HF krzywe są natomiast równoległe do linii stałej zawartości HNO<sub>3</sub>. Wskazuje to na kinetyczną rolę HNO<sub>3</sub>, tzn. na fakt, że w tym obszarze szybkość trawienia rośnie

w miarę wzrostu zawartości  $\text{HNO}_3$ . W trzecim rejonie, w pobliżu maksimum szybkości trawienia, obydwa składniki, tzn. zarówno  $\text{HNO}_3$ , jak i  $\text{HF}$  odgrywają ważną kinetyczną rolę w procesie.

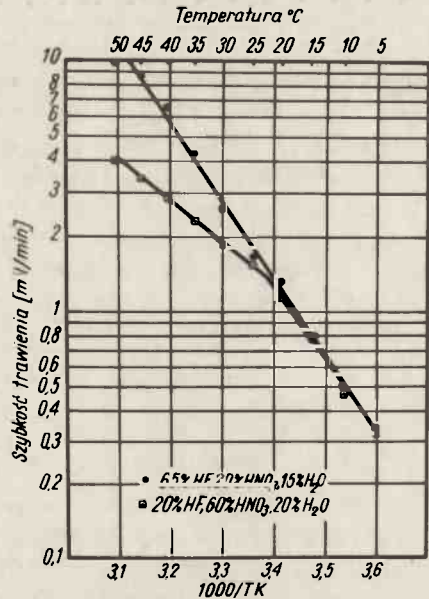


Rys. 4. Szybkość trawienia krzemu w roztworze  $\text{HNO}_3$ - $\text{HF}$ - $\text{CH}_3\text{COOH}$  oraz w roztworze  $\text{HNO}_3$ - $\text{HF}$ - $\text{H}_2\text{O}$  w temperaturze  $25^\circ\text{C}$ . Liczby w nawiasach podają szybkość trawienia w mil/min: [9] linia ciągła dla roztworu  $\text{HNO}_3$ - $\text{HF}$ - $\text{CH}_3\text{COOH}$ , linia przerywana dla roztworu  $\text{HNO}_3$ - $\text{HF}$ - $\text{H}_2\text{O}$   
x/ Jeden mil =  $25,4 \mu\text{m}$

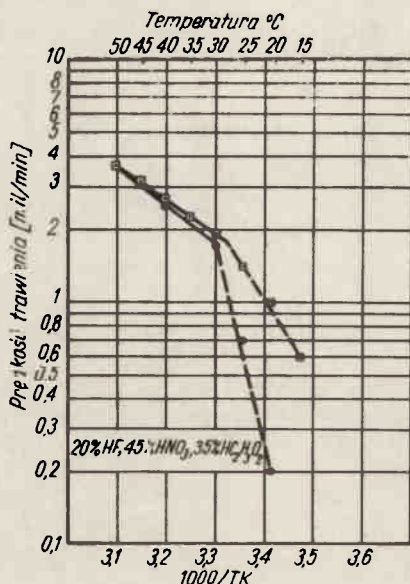
Robbins i Schwartz badali także szybkość trawienia krzemu w funkcji temperatury, w zakresie od  $0^\circ$  do  $50^\circ\text{C}$  [10]. Wyniki tych badań pokazano na rys. 5 - 7.



Rys. 5. Szybkość trawienia krzemu w funkcji temperatury [10]



Rys. 6. Szybkość trawienia krzemu w funkcji temperatury [10]



Rys. 7. Szybkość trawienia krzemu w funkcji temperatury: [10]  
 □ dla mieszaniny trawiącej z dodatkiem NaNO<sub>2</sub>  
 ⊙ dla mieszaniny trawiącej bez dodatku NaNO<sub>2</sub>

Na rysunku 5 przedstawiono wyniki dla roztworów HNO<sub>3</sub>-HF z dużą zawartością HNO<sub>3</sub>. Szybkość trawienia rośnie wówczas wraz z temperaturą i ze wzrostem zawartości HF. Autorzy podają, że wartość energii aktywacji dla tych procesów wynosiła około 4 kcal/mol. Na rysunku 6 przedstawiono szybkość trawienia w dwóch mieszaninach typu HNO<sub>3</sub>-HF-H<sub>2</sub>O: pierwsza o dużej zawartości HNO<sub>3</sub> i druga - o dużej zawartości HF, obydwie z dodatkiem NaNO<sub>2</sub>, jak zwykle w ilościach śladowych. /Autorzy zaznaczają, że dla tych mieszanin bez dodatku azotynu sodu otrzymano wyniki w bardzo dużym rozrzucie/. W przypadku mieszaniny z dużą zawartością HNO<sub>3</sub> krzywa zależności szybkości trawienia od temperatury załamuje się wyraźnie w temperaturze ok. 22°C i jest znacznie mniej pochylona w obszarze niskiej temperatury, co oznacza, że w obszarze wysokiej temperatury szybkość trawienia rośnie zdecydowanie wolniej. Natomiast w przypadku mieszaniny z dużą zawartością HF nie obserwuje się załamania krzywej. Na rysunku 7 pokazano zależność szybkości trawienia od temperatury dla mieszaniny HNO<sub>3</sub>-HF-CH<sub>3</sub>COOH z dużą zawartością HNO<sub>3</sub>, z dodatkiem NaNO<sub>2</sub> i bez dodatku. Obydwie krzywe załamują się w temperaturze 27<sup>o</sup>-30°C. Szybkość trawienia w niskiej temperaturze /do ok. 30°C/ rośnie jednak zdecydowanie szybciej w przypadku mieszaniny bez dodatku azotynu sodu. Natomiast w temperaturze powyżej 30°C różnice w szybkości trawienia są znacznie mniejsze. Jak wynika z przedstawionych przez autorów danych, w roztworach zawierających H<sub>2</sub>O lub CH<sub>3</sub>COOH energia aktywacji reakcji trawienia jest wyższa, niż w roztworach HNO<sub>3</sub>-HF. W przypadku mieszaniny z kwasem octowym w składzie 45% HNO<sub>3</sub>, 20% HF, 35% CH<sub>3</sub>COOH oraz mieszaniny z wodą o składzie 60% HNO<sub>3</sub>, 20% HF, 20% H<sub>2</sub>O wartość energii aktywacji była natomiast wyższa w temperaturach niższych i wynosiła w przybliżeniu

14 kcal/mol, natomiast w temperaturach wyższych, powyżej 30°C, energia aktywacji maleje i wynosi dla mieszaniny z kwasem octowym 6,5 kcal/mol, a dla mieszaniny z wodą 7,6 kcal/mol.

## 1. BADANIA WŁASNE

Celem badań była optymalizacja procesu trawienia płytek krzemu w mieszaninie  $\text{HNO}_3$ -HF- $\text{CH}_3\text{COOH}$  w trawiarce obrotowej, przystosowanej do szybkiego przerywania procesu wodą dejonizowaną. Na temat trawienia krzemu w mieszaninach  $\text{HNO}_3$ -HF- $\text{CH}_3\text{COOH}$  znajduje się wprawdzie w literaturze wiele opracowań, jednak dla konkretnego typu urządzenia do trawienia istnieje konieczność praktycznego doboru takich parametrów procesu trawienia, aby przebiegał on jak najbardziej równomiernie.

Skład mieszaniny trawiącej dobierano przeprowadzając próby trawienia w roztworach o różnych stosunkach składników i różnych stężeniach  $\text{HNO}_3$  i HF. Najlepsze wyniki osiągnięto w przypadku mieszaniny o składzie 7  $\text{HNO}_3$ :1 HF:1  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Stężenia składników tej mieszaniny, oznaczonej jako nr 1, wynosiły: 50% HF, 65%  $\text{HNO}_3$ , 99,5%  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Dla porównania przeprowadzono także trawienie w mieszaninie o składzie 4,9  $\text{HNO}_3$ :1,1 HF:4,0  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , która dawała dobre wyniki w trawiarce innego rodzaju, tzw. sitowej, pozbawionej możliwości szybkiego przerywania reakcji zachodzących podczas procesu trawienia. W trawiarce sitowej przerywanie reakcji trawienia następuje stosunkowo wolno, ponieważ nie ma tu automatycznego wlewania wody do naczynia z roztworem trawiącym i trzeba przenosić płytki z naczynia, w którym przebiega trawienie, do naczynia z wodą dejonizowaną. Stężenie  $\text{HNO}_3$  w tej mieszaninie, którą oznaczono nr 2, wynosiło 100%, a stężenia pozostałych składników były takie same, jak w mieszaninie nr 1. Ilość składników w obydwu mieszaninach podano w proporcjach objętościowych. Do kwasu octowego dodawano jod, którego zawartość wynosiła 0,7 g/l. Wszystkie składniki mieszanin były wysokiej czystości.

Procesy trawienia przebiegały zawsze w układach nietermostatowanych, tak więc temperatura roztworu zmieniała się w czasie procesu w zależności od ilości trawionego materiału. Temperatura początkowa była ściśle określana i kontrolowana, natomiast nie sprawdzano temperatury w czasie trawienia, ponieważ nie było to konieczne.

Szybkość mieszania roztworów starano się tak dobrać, aby procesy trawienia przebiegały jak najbardziej równomiernie. Jednocześnie starano się określić maksymalną ilość płytek, jaką można wytrawić z dobrymi wynikami w jak najmniejszej ilości mieszaniny.

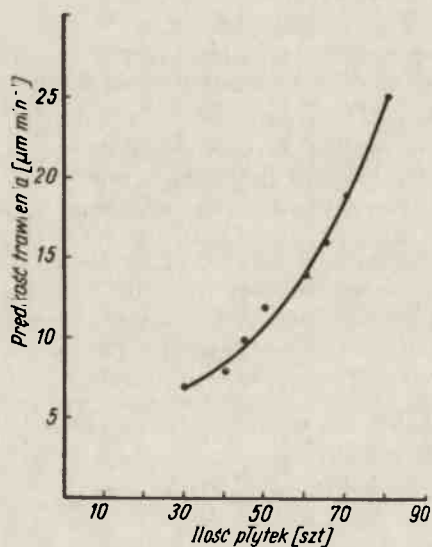
Doświadczenia przeprowadzono dla dwóch grup szlifowanych płytek monokryształu krzemu o parametrach podanych w tabl. 1. W poszczególnych grupach płytek badano zależność szybkości trawienia od liczności partii oraz od składu mieszaniny. Sprawdzano także zależność szybkości trawienia od typu przewodnictwa i w pewnym zakresie, od rezystywności płytek krzemu.

Trawienie wszystkich partii płytek przeprowadzono w takiej samej ilości mieszaniny, w takiej samej temperaturze początkowej i w ściśle określonym czasie. Ilość mieszaniny wynosiła 1000 ml, a temperatura początkowa  $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$ . Czas trawienia dobierano tak, aby grubość strawionej warstwy mieściła się w przedziale 30-40  $\mu\text{m}$ . W przypadku trawienia mieszaniną nr 1 płytek z grupy Ia czas trawienia wynosił 120-130 s, natomiast w przypadku trawienia płytek z grupy Ib i 2 czas trawienia był znacznie krótszy:

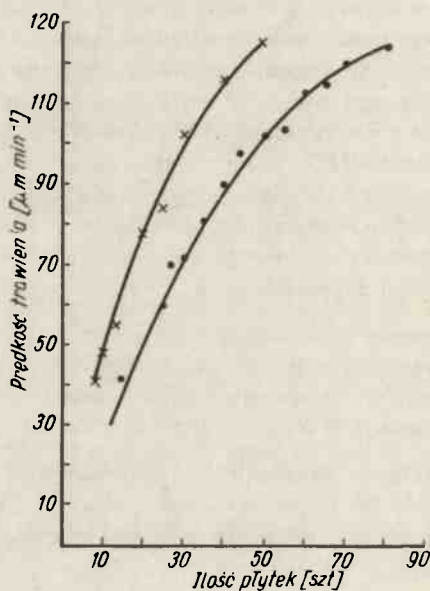
30–35 s. Szybkość mieszania podczas trawienia w mieszaninie nr 1 wynosiła 95 obr/min, a podczas trawienia w mieszaninie nr 2 80 obr/min. Wyniki badań przedstawiono na rys. 8 i 9.

Tablica 1

Nr grupy	Typ przewodnictwa	Domieszka	Rezystywność ( $\Omega$ cm)	Orientacja	Średnica (mm)	Grubość płytek	
						przed trawieniem $\mu$ m	po trawieniu $\mu$ m
1a	n	antymon	0,008±0,018	/111/	38	260±290	230±250
1b	n	antymon	0,006±0,010	/111/	38	260±290	230±250
2	p	bor	6÷12	/111/	51	310±340	280±300



Rys. 8. Średnia szybkość trawienia płytek krzemu w zależności od ilości trawionego materiału: mieszanina trawiąca 7 HNO<sub>3</sub>:1 HF: 1 CH<sub>3</sub>COOH; czas trawienia 120–130 s; płytki  $\phi$  38 mm z grupy 1a



Rys. 9. Średnia szybkość trawienia płytek krzemu w zależności od ilości trawionego materiału: mieszanina trawiąca 4,9 HNO<sub>3</sub>:1,1 HF: 4,0 CH<sub>3</sub>COOH; czas trawienia 30–35 s  
 —•— płytki  $\phi$  38 mm z grupy 1b  
 —x— płytki  $\phi$  51 mm z grupy 2

Na podstawie wykresów można stwierdzić, że w zależności od składu mieszaniny oraz od stosunku ilości mieszaniny do ilości trawionego materiału, występują znaczne

różnice w szybkości trawienia. Nie zaobserwowano natomiast zależności szybkości trawienia od typu przewodnictwa i rezystywności płytek krzemu w badanym zakresie. Średnie szybkości trawienia uzyskane dla mieszaniny nr 1 /rys. 8/ były znacznie niższe niż dla mieszaniny nr 2 /rys. 9/. Powierzchnia płytek trawionych w mieszaninie nr 1 była strawiona równomiernie i wybłyszczona, bez widocznych plam i zacieków, a grubość płytek zgodna z założonymi wymaganiami. Natomiast trawienie w mieszaninie nr 2 dało rezultaty niezadowolające. Bez względu na wielkość trawionej partii powierzchnia płytek była mocno pofalowana, występowały również ślady "sklejania się" płytek oraz naloty tlenków.

## 2. WNIOSKI

1. Użycie do trawienia płytek krzemu mieszaniny o składzie 4,9 HNO<sub>3</sub>:1,1 HF:4,0 CH<sub>3</sub>COOH ze 100% kwasem azotowym pozwala uzyskać dużą szybkość trawienia rzędu kilkudziesięciu  $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ , ale nie zapewnia otrzymania odpowiedniego stanu powierzchni.

2. Zadowolające wyniki uzyskuje się stosując mieszaninę o składzie 7 HNO<sub>3</sub>:1HF:1 CH<sub>3</sub>COOH z 65%-owym kwasem azotowym. Szybkość trawienia jest w tym przypadku mniejsza i wynosi dla partii od 30 do 80 płytek 7-25  $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ .

3. Dla każdej mieszaniny szybkość trawienia w silnym stopniu zależy od ilości trawionego materiału. Uzyskane wyniki wskazują, że maksymalna ilość płytek, jaką można wytrawić z dobrymi wynikami wynosi 80 szt.

## Literatura

1. Fajnstejn S. M.: Obrabotka i zaščita powerchnosti potuprowodnikowych priborov. Moskva, "Energia" 1970
2. Mazel E. Z., Prjess F. P.: Płonornaja tehnologija kremnievych priborov. Moskva, "Energia" 1974
3. Kurnosov A. I., Judin V. V.: Tehnologija proizvodstva potuprowodnikowych priborov. Moskva "Vysšaja Škola" 1974
4. Klein D. L., D' Stefan D. J.: J. Electrochem. Soc. 1, 37-42, 1962
5. Unvala B. A., Holt D. B.: J. Electrochem. Soc. 3, 318-319, 1972
6. Wenzel Ch.: Solid State Technology 8, 40-44, 1967
7. Tuck B.: J. of Materials Science 2, 321-339, 1975
8. Robbins H., Schwartz B.: J. Electrochem. Soc. 6, 505-509, 1959
9. Robbins H., Schwartz B.: J. Electrochem. Soc. 2, 108-111, 1960
10. Schwartz B., Robbins H.: J. Electrochem. Soc. 4, 365-372, 1961