

# АНИЗОТРОПНОЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЕ ТРАВЛЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КВАРЦА НА ГЛУБИНУ БОЛЕЕ 250 МКМ

*А. А. Шильников, Н. Н. Аладышева*

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Саров Нижегородской обл.

## Введение

Современный рынок предъявляет весьма высокие требования к качеству и техническим возможностям кварцевых пьезоэлектрических резонаторов и преобразователей, предназначенных для средств управления и навигации.

Производство прецизионных преобразователей ускорения предусматривает разработку и производство кварцевых резонаторов-сенсоров, частота которых изменяется при воздействии на них. Эти приборы должны иметь высокую точность сохраняющиеся даже при различных климатических условиях [1].

Разработкой и производством кварцевых резонаторов наряду с РФЯЦ-ВНИИЭФ занимаются такие предприятия России, как ОАО «Морион» г. С.-Петербург, ГП «Пьезо» г. Москва, ООО «СКТБ Элпа» г. Углич и другие.

Одной из основных задач, решением которой занимаются предприятия-изготовители элементов кварцевых резонаторов, является разработка технологии их изготовления, обеспечивающей высокую точность воспроизведения геометрических размеров датчиков, что в большой степени определяет их электрофизические характеристики. При разработке новых техпроцессов изготовления деталей из пьезокварца очень важно обеспечить прецизионность их травления после электронолитографии или фотолитографии с максимальной скоростью в направлении, перпендикулярном поверхности, и с минимальной скоростью в боковом направлении, что особенно актуально при больших глубинах травления. Такое анизотропное глубинное травление некоторых материалов, таких как монокристаллический кварц, лангасит, лангит является задачей практически не разрешимой для процессов традиционного химического травления. Практический опыт показывает, что жидкостное травление кварца на глубины более 50 мкм происходит недостаточно анизотропно, о чем свидетельствует боковой подтрав (скошенный профиль) (рис. 1), а это является одной из серьезных проблем при изготовлении кварцевого чувствительного элемента.

Для решения проблемы формирования микроструктур с разрешением по линейным размерам в субмикронной области наиболее перспективны ионно-плазменные процессы.

В настоящее время, по-прежнему, лидерство удерживают высокоэффективные системы обработки, использующие плазму. Плазма генерируется в скрещенных электрическом и магнитном полях, при использовании резонансных явлений в ВЧ и СВЧ плазме.

Обеспечивая генерацию плазмы высокой плотности (более  $10^{12}$  электронов в  $\text{см}^3$  в среде аргона) и высокие скорости обработки, в то же время эти системы создают низкий уровень теплового и зарядового воздействия на обрабатываемые структуры, а также обеспечивают высокую чистоту процесса, поскольку работают при сравнительно низких давлениях и сводят к минимуму возможность распыления элементов внутрикамерного устройства.

В работе проведено исследование возможности сквозного плазмохимического травления монокристаллического кварца для создания требуемых конфигураций чувствительного кварцевого элемента (ЧЭ) из пластин монокристаллического кварца толщиной 350 мкм и с отклонением стенок пазов от нормали к поверхности пластины не более  $10^\circ$ , с минимальной шириной пазов 80 мкм.

## Характеристика плазмохимического травления

Основу процессов плазмохимического травления (далее ПХТ) составляют химические реакции энергетических частиц плазмы с материалом на его поверхности. Иницирование таких реакций возможно только при наличии высокой химической активности частиц плазмы.

Процессы ПХТ могут проходить при одновременной ионной бомбардировке. На кинетику химического взаимодействия накладывается кинетика физического распыления и активация обрабатываемой поверхности. Скорость ПХТ с ионной бомбардировкой может быть представлена как сумма скоростей травления, определяемого химическим процессом и физическим распылением. Следует отметить, что процессы физического распыления материала и удаления материала вследствие химических реакций в процессах ПХТ складываются не аддитивно, т. е. суммарная скорость травления материала в результате двух процессов намного больше суммы скоростей травления материалов в каждом процессе.

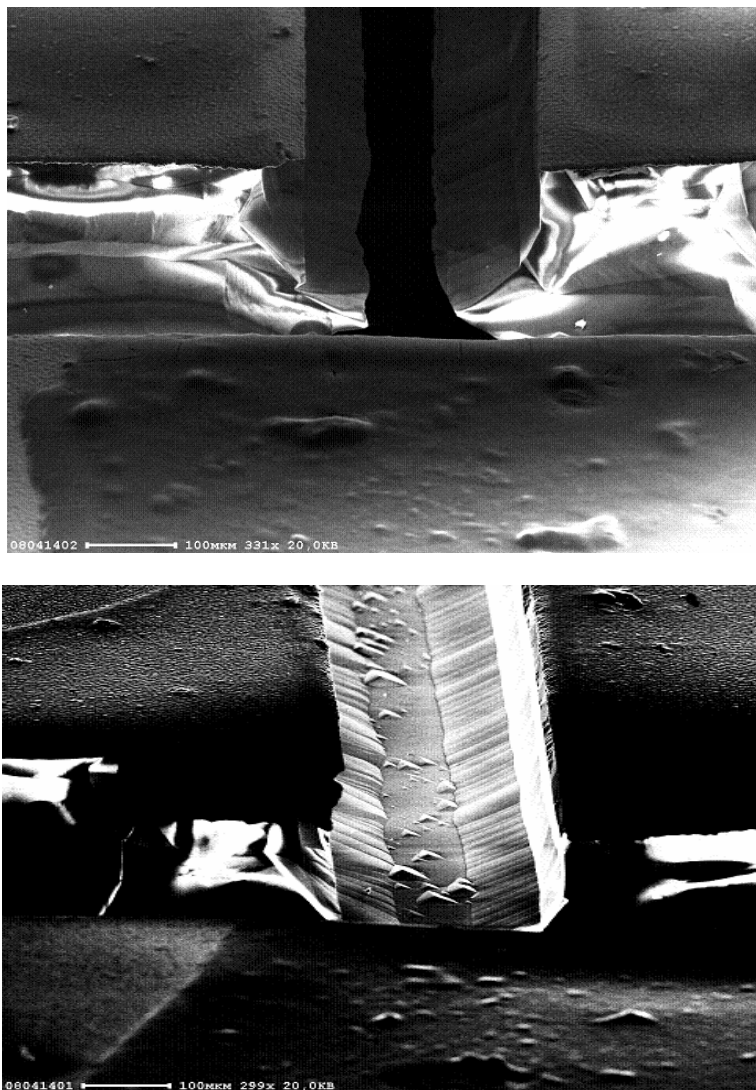


Рис. 1. РЭМ фотографии канавок, полученных химическим травлением

В области обрабатываемых подложек поддерживается относительно высокий вакуум:  $10^{-3}$ – $10^{-2}$  Па, ионы движутся строго направленно, и обеспечивается направленное воздействие на материалы.

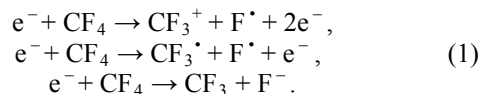
Более 90 % частиц плазмы, участвующих в процессе ПХТ – свободные радикалы. Они представляют собой главный источник реактивности плазмы. Необходимо, чтобы энергетические частицы реактивной плазмы образовывали с обрабатываемыми материалами летучие соединения при достаточно низких температурах. Их испарение с поверхности и последующая откачка обеспечивают необходимое удаление обрабатываемого материала. Формирование нелетучего соединения останавливает или значительно затормаживает процесс ПХТ [2].

Успешное проведение процесса ПХТ в основном определяется правильным выбором рабочего вещества: газа или смеси газов. В качестве рабочих веществ используются, главным образом, галогенсодержащие газы, легколетучие жидкости, кислород и водород. Для травления кремния и кремнийсодер-

жащих соединений (кварца), металлов и других материалов используются различные виды хладонов,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{NF}_3$  и их смеси с кислородом, азотом, инертными газами.

Рассмотрим процесс формирования реактивных частиц плазмы на примере типичного для процессов ИХТ и ПХТ рабочего вещества хладон-14  $\text{CF}_4$ .

В результате взаимодействия электронов с молекулами  $\text{CF}_4$  в разряде происходит диссоциация и ионизация молекул. Это приводит к образованию химически активных частиц плазмы. Предполагаемые реакции протекают по схеме [3]:



Последняя реакция будет иметь продолжение:  $e^- + \text{F}^- \rightarrow \text{F}^* + 2e^-$ .

Таким образом, в соответствии с данными реакциями в разряде происходит образование свободных

радикалов фтора  $F^{\cdot}$  и фторуглерода  $CF_3^{\cdot}$ . Эти частицы являются основными реактивными частицами образующейся плазмы  $CF_4$ .

Реакции ПХТ кремния и кремнийсодержащих соединений  $SiO_2$  и  $Si_3N_4$  в общем виде могут быть записаны:

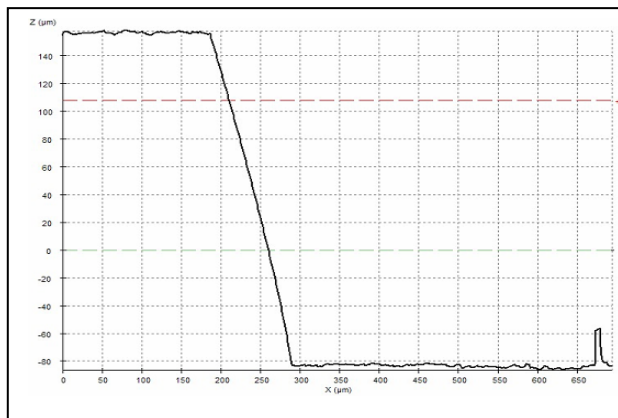
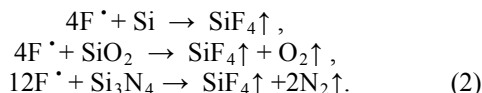
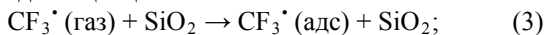


Рис. 2. Профиль углубления, полученного жидкостным химическим травлением

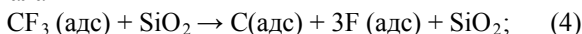
При травлении  $SiO_2$  и  $Si_3N_4$  дополнительно образуются молекулярные кислород и азот, которые могут вступать во взаимодействие с углеродом, переводя его в летучие соединения типа  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $COF_2$ ,  $CN$ .

Процесс травления  $SiO_2$  с участием радикалов  $CF_3^{\cdot}$  можно представить состоящим из этапов:

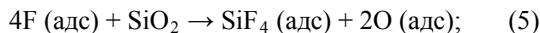
Первый этап – адсорбция радикала на поверхности без диссоциации



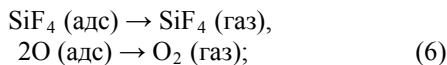
Второй этап – диссоциативная хемосорбция радикала



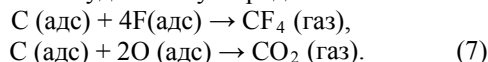
Третий этап – образование молекулы продукта реакции



Четвертый этап – десорбция молекул продуктов реакции



Пятый этап – удаление углеродного остатка



Первый этап происходит практически всегда, так как вероятность захвата радикала  $CF_3^{\cdot}$  на поверхности кварца колеблется в пределах 0,08–0,75, т.

е. от 8 до 75 % радикалов связываются с поверхностью при первом столкновении с ней [3].

Второй этап может оказаться одним из лимитирующих гетерогенную реакцию ПХТ, поскольку прочность связи  $C-F$  достаточно велика ( $E_d = 7,5 \times 10^{-19}$  Дж (4,7 эВ)[3]). Для того чтобы диссоциация произошла, необходимо дополнительное энергетическое воздействие на них, которое в процессах ПХТ практически есть всегда. При обработке в плазме имеет место радиационно стимулированная диссоциация, вызванная воздействием на поверхность обрабатываемого материала ионной и электронной бомбардировки, ультрафиолетового излучения. Эта радиационно стимулированная диссоциация приводит к активации адсорбированных на поверхности фторуглеродных радикалов.

Третий и четвертый этапы – химическая реакция фтора с диоксидом кремния и десорбция образовавшейся молекулы  $SiF_4$  – не создают проблем для протекания реакции ПХТ кварца.

Второй основной лимитирующей стадией процесса ПХТ радикалами  $CF_3^{\cdot}$  оказывается пятый этап – удаление углерода, остающегося на поверхности после диссоциации радикала. Как следует из приведённой формулы, для удаления углерода требуется фтор, который предназначен для травления кварца. В результате из-за возникающего дефицита фтора реакция травления может остановиться, что и наблюдается на опыте[3].

## Методика эксперимента

Исследования технологического процесса глубокого плазмохимического травления пластин монокристаллического кварца проводились на установке «Каролина PE-15», специально разработанной для поставленных задач (рис. 3).



Рис. 3. Внешний вид установки «Каролина PE-15»

Рабочая камера представляет собой реактор плотной плазмы, подробно описанный в [2]. Высоко-частотный индукционный разряд зажигали с помощью ВЧ-генератора ( $f = 13,56$  МГц). ВЧ-мощность изменялась в пределах до 1000 Вт. На столике устанавливалась плоская кремниевая пластина – дер-

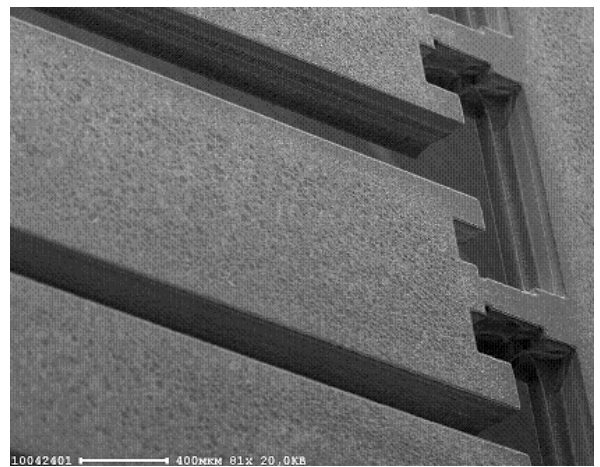
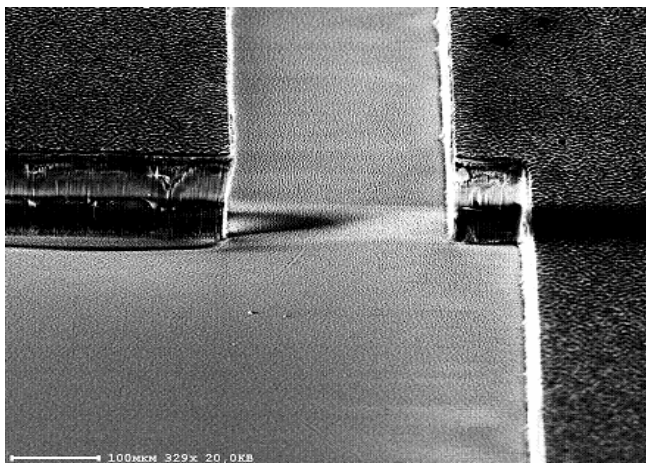


Рис. 4. РЭМ фотографии канавок, полученных плазмохимическим травлением

жатель образцов. Для рассеивания выделяющейся на носителе мощности, на стол осуществлялась подача He, который служил в качестве теплопроводящего агента. Откачка газов осуществлялась турбомолекулярным насосом. Предельный остаточный вакуум составлял  $2 \times 10^{-3}$  Па. Использовалась фторуглеродная химически активная плазма. Контроль скорости и глубины травления проводился с помощью лазерного измерителя глубины травления (ЛИГТ). Управление процессом осуществлялось с помощью аппаратно-программного модуля.

В качестве образцов были использованы кварцевые пластины толщиной 350 мкм (для изготовления чувствительных элементов) с контактными металлизированными масками заданной конфигурации ЧЭ. Образцы подвергались плазмохимическому травлению поочередно с обеих сторон. Заключительный контроль глубины плазмохимического травления и полученного профиля осуществлялся при помощи профилометра PLμ Confocal Imaging Profile.

### Результаты эксперимента

В ходе работы было проведено более 100 экспериментов по травлению монокристаллического кварца на глубину более 250 мкм. Разработана стойкая маска, позволившая достичь заданной глубины травления. Селективность по отношению к маске  $\sim 80$ . В процессе эксперимента был произведен подбор количественного и качественного состава травящей смеси газов, а также ВЧ-мощностей генератора и столика, обеспечивающие скорость травления до 0,65 мкм/мин при равномерности не хуже  $\pm 5\%$ , на площади обрабатываемой поверхности 5 см<sup>2</sup>. Максимальная глубина травления с одной стороны составила более 250 мкм. Были получены рабочие образцы чувствительных элементов (рис. 4).

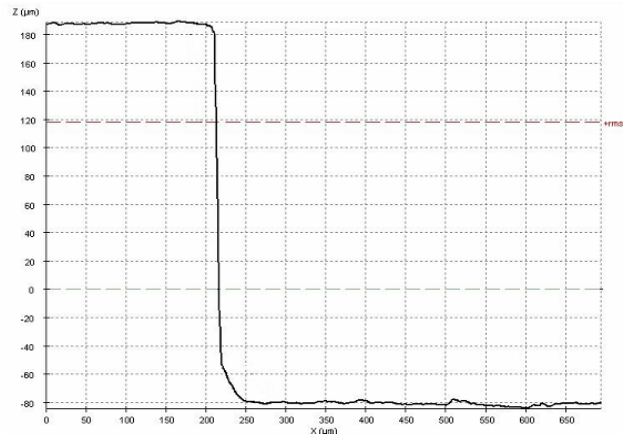


Рис. 5. Профиль углубления, полученного плазмохимическим травлением



Рис. 6. Блок чувствительных элементов после плазмохимического травления

Профиль канавки, полученной плазмохимическим методом травления, приведен на рис. 5. В сравнение с жидкостным методом плазмохимический

имеет ряд отличий: во-первых – отсутствие пирамид и клина травления, характерных для жидкостного травления, во-вторых – наличие дефектного слоя, выраженного легким матированием поверхности углублений (рис. 6). При возможности двустороннего травления практически достигнуто сквозное травление кварцевой пластины толщиной 350 мкм.

Данная работа является первым положительным опытом получения сквозных отверстий в монокристаллическом кварце толщиной до 350 мкм плазмохимическим методом травления. Дальнейшая разработка данной технологии позволит изготавливать МЭМС структуры высокоточные, прецизионные, датчики физических величин, имеющих применение, как в военных технологиях, так и в промышленных.

## Литература

1. Перспективы развития наноэлектронных и микроэлектромеханических систем / НИИ физических проблем им. Ф. В. Лукина / Электронная промышленность, № 3, 2004. С. 15–16.
2. Физико-химические условия в реакторе установки плазмохимического травления и структура установки с индивидуальной (поштучной) обработкой пластин / С. А. Смирнов, П. Р. Шеффер / Обзоры по электронной технике. Сер. Технология, организация производства и оборудование, 1985. Вып. 11. С. 3–27.
3. Ивановский Г. Ф., Петров В. И. Ионно-плазменная обработка материалов. М.: Радио и связь, 1986.