

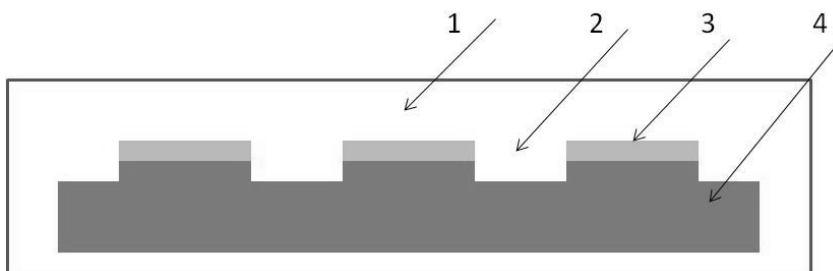
## 1.14. ТРАВЛЕНИЕ

**Цель лекции:** изучение применения методов травления в приборостроении.

### 1.14.1. ТРАВЛЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ В ЖИДКИХ СРЕДАХ

Травление – это процесс разрушения материала поверхности детали травителем.

Жидкостное травление деталей можно осуществлять химическим способом и электрохимическим способом. Участки поверхности детали, например, полупроводниковой пластины, не подлежащие травлению, защищаются резистом (специальным покрытием) рис. 1.121.



**Рис. 1.121.** Схема травления детали с участками, защищенными резистом (1 – травильный раствор, 2 - протравленные участки, 3 - резист, 4- деталь)

Процесс травления состоит из пяти этапов:

- диффузии реагентов к поверхности полупроводникового материала;
- адсорбции реагентов поверхностью;
- химического или электрохимического взаимодействия реагента с поверхностью;
- десорбции продуктов реакции;
- диффузии продуктов реакции от поверхности

Скорость операции травления определяется скоростью самого медленного ее этапа. Скорость процесса травления  $\omega$  описывается формулой:

$$\omega = K \cdot c \cdot e^{-\frac{E}{kT}}$$

где:

$K$  – константа скорости;

$c$  – концентрация молекул травителя, [моль/л];

$E$  – энергия активации процесса травления [Дж/моль];

$k$  – постоянная Больцмана [Дж/К];

$T$  – абсолютная температура, [К].

Скорость травления определяется концентрацией молекул травителя, энергией активации  $E$  и температурой  $T$ .

Следует отметить, что, например, поверхность такого чрезвычайно широко используемого в электронике металла как медь, а также других металлов, имеет нарушения и неоднородности структуры, как и полупроводники, поэтому процесс травления пойдет по типу селективного.

В печатных платах это может привести к растравливанию меди, что недопустимо. Поэтому процесс переводят в полирующее травление, для чего искусственно затрудняют отвод продуктов реакции и подвод ионов травителя. Тогда скорость травления описывается формулой:

$$\omega_{\text{диф.}} = K \cdot (c - c_1) \cdot e^{-\frac{E}{kT}}$$

где:  $c_1$  – концентрация молекул травителя у поверхности детали.

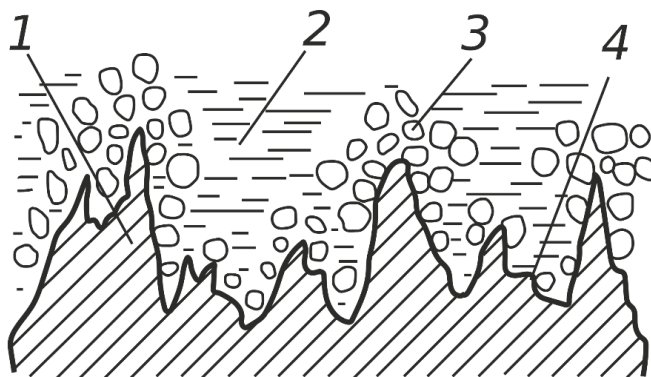
Скорость травления в этом случае ограничивается скоростью диффузии молекул травителя через разделительный слой, и избирательного растравливания материала не происходит. Таким образом обеспечивается процесс химического полирования меди и других металлов.

Травители, в которых самыми медленными этапами являются диффузионные, называются полирующими. Эти травители сглаживают шероховатости и выравнивают микрорельеф. Скорость травления существенно зависит от вязкости и перемешивания травителя и менее значительно от температуры.

### Химическое полирование

Эффект полирования объясняется наличием вязкой плёнки продуктов реакции у поверхностей детали. Плёнка создает условие для преимущественного растворения микровыступов за счёт более короткого диффузионного пути частиц травителя к этим поверхностям рис.1.122.

Процессы химического полирования сопровождаются бурным выделением газов и паров кислот или щелочей, в среде которых это происходит. Чтобы удалить пузырьки, рекомендуется осторожно перемешивать раствор или встряхивать детали в емкости. Это дает возможность устранять скопление пузырьков газов на отдельных участках деталей, так как пузырьки газов понижают качество полирования – создают «рябь», напоминающую поверхность апельсиновой корки.



**Рис. 1.122.** Схема полирующего травления. 1-микровыступ на вершине, 2-травящий раствор, 3- пузырьки газа, 4- микровыступ во впадине.

### Избирательное травление

Травители, в которых самыми медленными являются поверхностные реакции, называются избирательными.

Скорость травления в них зависит от температуры, структуры и кристаллографической ориентации поверхности и не зависит от вязкости и перемешивания травителя.

Избирательные травители с неодинаковой скоростью травления в различных кристаллографических направлениях называют анизотропными, а с большой скоростью травления в области структурных дефектов — селективными.

#### Химическое травление поверхности:

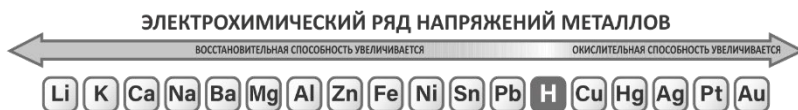
**Изотропное**, при котором происходит растворение материала с одинаковой скоростью по всем кристаллографическим направлениям. Травители, используемые для изотропного травления называются - **полирующие травители**

**Анизотропное**, при котором растворение материала с неодинаковой скоростью по различным кристаллографическим направлениям. Травители, используемые для анизотропного травления называются - **анизотропные травители**

**Селективное**, при котором растворение материала с повышенной скоростью травления в местах выхода на поверхность структурных дефектов. Травители, используемые для селективного травления называются - **селективные травители**.

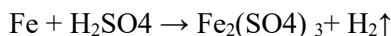
**Анизотропные и селективные травители являются избирательными травителями.**

Химическое травление металлов и полупроводников является окислительно-восстановительным процессом. Этот процесс определяется электрохимическим рядом металлов рис.1.123.



**Рис. 1.123.** Электрохимический ряд напряжений металлов

Металл, расположенный левее водорода, может растворяться в кислотах, т.е. восстанавливать водород, например:



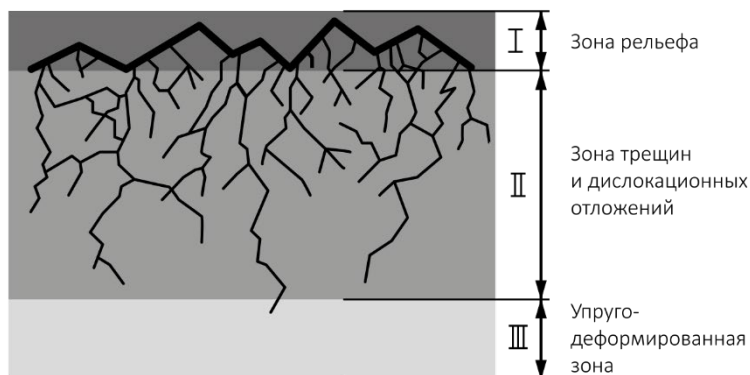
Металлы, не восстанавливающие водород, предварительно должны быть окислены. В качестве окислителей используют кислород, галогены, ионы металлов, ионы водорода  $\text{H}^+$ , сложные анионы  $[\text{CrO}_4]^{2-}$ ,  $[\text{NO}_3]^-$ , перекись водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Следует отметить, что при повышенной температуре травителем может быть даже вода  $\text{H}_2\text{O}$ .

### 1.14.2. ХИМИЧЕСКОЕ ТРАВЛЕНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Химическое травление полупроводниковых пластин основано на процессах окисления их поверхности и растворения образовавшихся оксидов. Поэтому травильные смеси обычно состоят из окислителя, комплексообразователя (для образования растворимых соединений с оксидом), растворителя, ускорителя или замедлителя реакций окисления и растворения оксида и специальных добавок (например, обеспечивающих избирательное действие травителя).

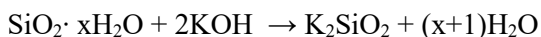
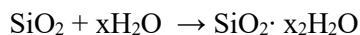
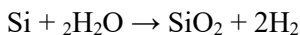
Структура нарушенного слоя полупроводника после резки слитка на пластины показана на рис. 1.124.



**Рис. 1.124.** Структура нарушенного слоя полупроводника после резки

После резки слитка полупроводника на пластины на их поверхности остаются неровная зона рельефа, ниже которой располагается зона микротрещин и скоплений дислокаций, а еще ниже упругодеформированная зона. Прежде чем формировать полупроводниковые структуры в приповерхностном слое пластины необходимо все эти три слоя удалить. Для этого используют последовательно различные методы шлифовки и полировки пластин.

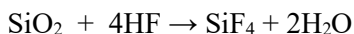
Полирующим травлением удаляют нарушенный слой полупроводника после грубой обработки (резки, шлифовки, скругления края), а также очищают их от загрязнений (глубокое травление) в водном 20-30%-ном растворе KOH или NaOH при 95-125°C. Травление кремния в щелочном травителе состоит из реакций его окисления до диоксида, гидратации и взаимодействия его со щелочью с образованием растворимых силикатов:



В ряде случаев полирующее травление, используемое для уменьшения остаточных нарушений на рабочей поверхности окончательно обработанных пластин, выполняют в смеси кислот фтористоводородной (плавиковой) HF, азотной HNO<sub>3</sub>, уксусной CH<sub>3</sub>COOH, при этом окислителем является азотная кислота:



Фтористоводородная кислота служит комплексообразователем, который переводит диоксид кремния в тетрафторид кремния:



Уксусная кислота является разбавителем и ингибитором (замедлителем реакции).

### Химико-динамическая полировка полупроводниковых пластин

Для высококачественного полирования полупроводниковых пластин был разработан специальный метод химического полирования. Этот вид обработки называют химико-динамической полировкой (ХДП).

На рис.1.125. показана схема химико-динамического полирования полупроводниковых пластин.

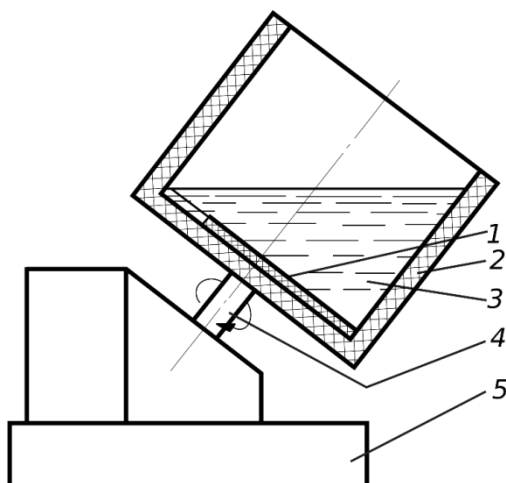


Рис. 1.125. Схема химико-динамической полировки пластин

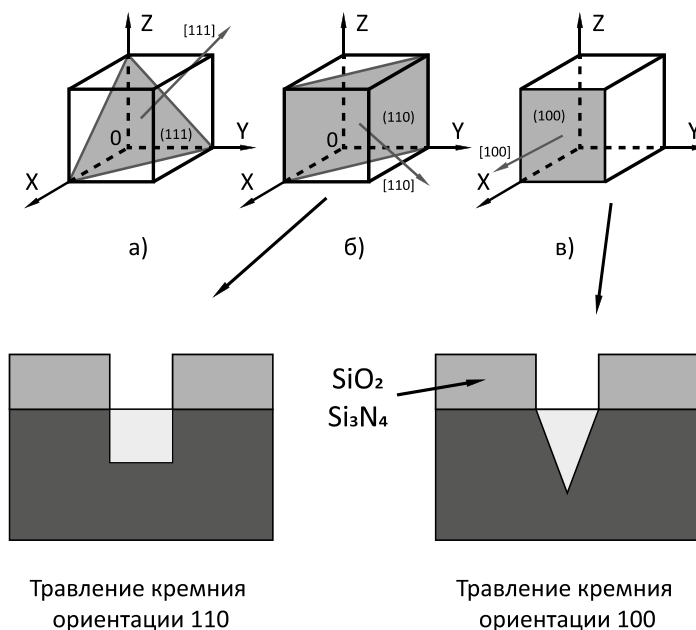
При травлении поверхность пластины 1, помещенной во вращающийся стакан 2 специальной установки, омывается ламинарным потоком травителя 3, что обеспечивает хороший доступ его к поверхности и отвод от нее продуктов химических реакций.

### Анизотропное травление полупроводников

Анизотропным травлением получают микрорельеф (углубления различных конфигураций, мезаобласти) на поверхности полупроводниковых пластин, дифракционные решетки, разделительные канавки для диэлектрической изоляции и др.

Обычно это травление является локальным, т.е. выполняется через окна и дорожки в маскирующих пленках  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , поэтому его скорость, форма углубления и боковое подтравливание зависят от кристаллографического направления их сторон.

На рис. 1.126. представлены схемы ориентаций направлений среза полупроводниковых пластин и форма получаемых углублений в кремнии при различной ориентации.



**Рис. 1.126.**Схемы ориентаций направлений среза полупроводниковых пластин

Анизотропное травление кремния производят в водном растворе  $\text{KOH}$  с концентрацией 300-350 г/л. При добавлении в щелочной травитель пропилового или изопропилового спирта температура травления снижается до 70-80 °С.

Для арсенида галлия используют кислые или щелочные растворы перекиси водорода и безводные растворы брома в диметилформамиде или метиловом спирте.

В таблице 1.19. представлены составы травителей и режимы, рекомендуемые для ЖД полировки полупроводниковых подложек ориентации [100], [111].

Таблица 1.19.

Составы травителей и режимы, рекомендуемые для полировки полупроводниковых подложек ориентации [100], [111].

№	Состав травителя	Температура, °С	Скорость травления, мкм/мин	Характеристика поверхности после травления	
1	$\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O} = 1:3:2$	25	60	Зеркальная поверхность типа "апельсиновая корка". В тёмном поле видны продукты реакции (тёмные точки)	
2	$\text{HCl}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O} = 3:1:2$	25	0.2	На поверхности выявляются дислокационные ямки	
3	$\text{H}_2\text{O}_2:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O} = 4:40:1$	25	2.0	Шероховатая поверхность	
4	$\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 5:1:2$	25	1.0	Шероховатая поверхность, характерные ямки травления	
5	3:3:1	25	6	Поверхность примерно такая же, как в составе №1	
6	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{-KOH}$ 1M:0.5M	=	60	1.8-2.0	Полированная поверхность, высота неровностей ~0,2 мкм
7	$\text{HNO}_3:\text{H}_3\text{PO}_4 = 11:49$	60	20	Зеркальная поверхность типа "апельсиновая корка"	



**Селективное травление** применяют для выявления на поверхности пластин:

дислокаций, дефектов упаковки, точечных дефектов, линий скольжения, микроцарапин и микровыколов.

Для повышения избирательности действия в состав травителя вводят поверхностно-активные вещества, которые увеличивают разность между скоростями травления дефектного и бездефектных участков.

В качестве травителя для пластин кремния ориентации (111) используют смесь из 250 г хромового ангидрида  $\text{CrO}_3$ , 500 мл воды и 500 мл фтористоводородной кислоты  $\text{HF}$ , а ориентации (100) - бихроматный травитель, состоящий из 22 г  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 500 мл  $\text{H}_2\text{O}$  и 1000 мл  $\text{HF}$ .

Для селективного травления пластин арсенида галлия ориентации (111) применяют травитель, состоящий из 2 ч.  $\text{H}_2\text{O}$ , 1 ч.  $\text{CrO}_3$  и 1 ч.  $\text{HF}$  с небольшой добавкой азотнокислого серебра  $\text{AgNO}_3$ , а ориентации (100) - расплав  $\text{KOH}$  при 300-350 °С. Для четкого выявления дефектов на протравленной поверхности время травления должно быть 1-2 мин.

### 1.14.3. ХИМИЧЕСКОЕ ПОЛИРОВАНИЕ МЕТАЛЛОВ

Полировать металлы можно простым погружением детали в ванну с химическим раствором без применения электричества.

Раствор состоит из следующих веществ:

- фосфорная кислота концентрированная — 350 мл;
- азотная кислота концентрированная — 50 мл;
- серная кислота концентрированная — 100 мл;
- серноокислая или азотнокислая медь — 0,5 г.

Рабочая температура ванны - 100—110°С. Время полирования — 0,5—4 мин.

Существенную роль в химическом полировании играют электрохимические процессы. Исследования показали, что при добавлении в раствор солей благородных металлов скорость растворения возрастает, так как на поверхности образуются как бы микрогальванические пары. Они увеличивают подвижность ионов.

Параметры химического полирования определяются главным образом, природой металла детали, формой ее поверхности и характером травителя.

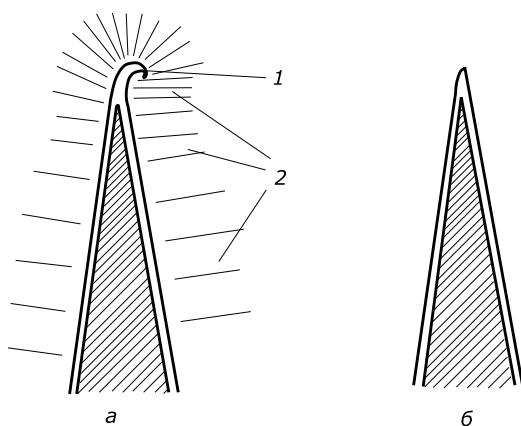
#### **Снятие заусенцев и химическая заточка острия**

Благодаря тому, что скорость травления выступающих микровыступов или заусенцев намного выше, химическое травление используется как для снятия заусенцев, так и для заточки острия рис. 1.127.

### Химическое полирование Al и Cu

Для химического полирования алюминия применяются в основном кислотные травители, в их состав входят фосфорная, азотная, серная, уксусная, борная и лимонная кислота.

Алюминиевые сплавы, содержащие цинк и медь, полируются неудовлетворительно. Кроме того, литейные сплавы (алюминий с кремнием) не полируются химическим способом.



**Рис. 1.127.**Схема снятия заусенца химическим травлением  
1- заусенец, 2- поле воздействия травителя.  
а) – до начала травления, б) – после окончания травления

Для химического полирования меди и её сплавов, используют растворы на основе азотной, фосфорной и уксусной кислот. В таких растворах важным фактором является количество воды, потому что пропорция воды и кислот позволяет управлять процессом химического полирования.

### Химическое полирование стали

Растворы полирования для стали содержат серную, азотную, фосфорную, уксусную и другие кислоты.

Для повышения вязкости в состав добавляют органические вещества: глицерин, желатин, декстрин.

Процесс полирования стали характеризуется периодическим выделением газов: кислорода  $O_2$  и двуокиси углерода и  $CO_2$ . При этом происходит циклическая пассивация плёнки и растворение плёнки. Такое явление имеет место при определённых концентрациях компонентов травителя, в частности при

соотношении травителя и растворителя 1:3. При малых концентрациях травителя поверхность полируется, но вид имеет не блестящий, а матовый.

Углеродистые стали полируют в смеси серной, азотной, фосфорной, соляной кислот.

Если травителя становится больше оптимального соотношения, то химическое полирование совсем прекращается рис.1.128.



**Рис. 1.128.** Зависимость скорости травления от концентрации травителя[48].

Качество полировки поверхности зависит от структурных и физических параметров сплавов. Например, трудно полируются сплавы с крупнозернистой структурой, а также составы типа латуни (при этом латунь марки Л58 плохо полируется, а латунь марки Л63 хорошо полируется). Качественно полируются сплавы нейзильбер и мельхиор.

Химическое полирование целесообразно применять для обработки мелких, сложнопрофильных деталей, особенно из стальных сплавов.

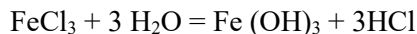
Иногда, процесс химического полирования применяют не для полирования, а для создания шероховатости поверхности.

### **Травильные растворы на основе хлорного железа**

Растворы хлорного железа находят широкое применение в качестве травильных растворов для меди, медных сплавов, кобальта и стали, в печатных схемах, фотогравировке и полировке металлов.

Если печатные платы имеют защитное покрытие сплавом олово-свинец, то хлорное железо применять нельзя, так как оно разрушает покрытие.

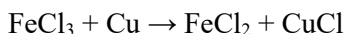
Травильный раствор на основе хлорного железа представляет собой водный раствор хлорного железа с концентрацией 400 - 500 г/л. Температура травления  $T = 40^{\circ}\text{C}$ . В травильном растворе в результате реакции гидролиза образуется свободная соляная кислота:



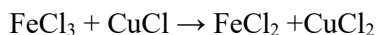
Для предотвращения образования нерастворимых осадков  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  в травильный раствор обычно добавляют до 5% соляной кислоты. Добавляют также вещества, способствующие смачиванию и исключающие вспенивание травителя.

Химия процесса травления

На поверхности меди, соприкасающейся с трехвалентным железом, ион  $\text{Fe}^{3+}$  окисляет медь до хлористой меди с образованием зеленого хлористого железа:



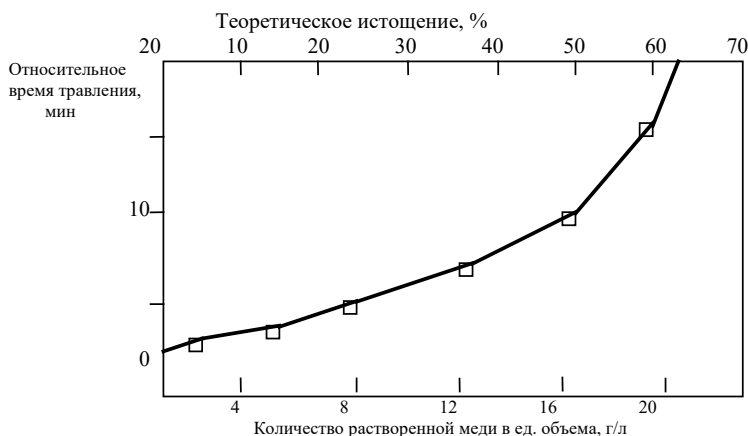
В массе раствора хлористая медь ( $\text{CuCl}$ ) далее окисляется до хлорной меди ( $\text{CuCl}_2$ ):



Поскольку в травильном растворе образуется хлорная медь, динамическое равновесие реакции нарушается:



По мере использования, травильный раствор истощается и скорость травления резко уменьшается рис. 1.129. Практика показала, что когда раствор содержит 60 г/л или более растворенной меди, травление настолько замедляется, что травильный раствор необходимо заменить.



**Рис. 1.129.** Зависимость скорости травления меди от количества меди, перешедшей в травитель [49].

Скорость травления изменяется не только с изменением концентрации  $\text{FeCl}_3$ , но и температуры, химических добавок и интенсивности перемешивания. На рис. 1.130 приведены кривые, отражающие зависимость скорости травления от концентрации раствора при различных температурах:

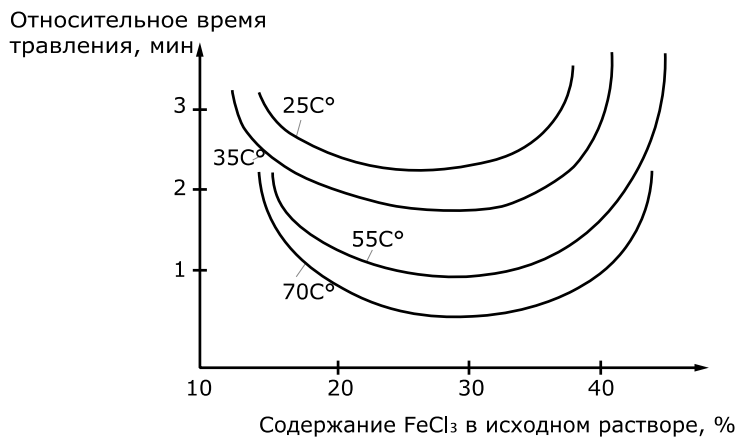


Рис. 1.130. Зависимость времени травления меди от температуры и концентрации травителя [49].

### Травильные растворы на основе персульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

Травильные растворы на основе персульфата аммония применяют для травления меди при использовании фоторезистов и металлических резистов, в том числе и олово-никель, олово-свинец.

Достоинством персульфата аммония является то, что он не разрушает защитные покрытия, выполненные из металлорезистов.

Однако ему присущ ряд недостатков:

— персульфат аммония имеет более низкую устойчивость к разложению, чем хлоридные травители;

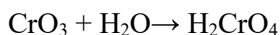
— персульфат аммония дает большее подтравливание (боковой подтрав равен примерно толщине проводника).

Для плат, покрытых оловянно-свинцовым припоем, состав травителя может быть таким: персульфат аммония (240 г/л и 96% серная кислота - 16 мл). Применение этого раствора приводит к образованию на поверхности припоя нерастворимого защитного слоя сульфата свинца. Контроль качества раствора обычно состоит в анализе содержания растворенной меди.

### Травильные растворы на основе хромовосерной кислоты

Такие травители являются предпочтительными для плат, покрытых сплавом олово-свинец. Хотя эти растворы являются сильными окислителями, на слой припоя они не оказывают влияния из-за образования нерастворимой пленки сульфата свинца. Этот травитель имеет несколько недостатков: скорость травления значительно ниже, чем при применении других травителей; ванна истощается при накоплении примерно 35 г/л растворенной меди.

Следует иметь в виду, что хромовая кислота получается при взаимодействии оксида хрома  $\text{CrO}_3$  с водой.



Тогда реакцию травления меди в водном растворе смеси хромовой и серной кислот можно записать в следующем виде:



Практика показала, что перемешивание повышает скорость травления в данном травителе, но для этого лучше использовать наложение вибрации.

При перемешивании с помощью нагнетания воздушного потока скорость травления значительно меньше, а кроме того, образуется токсичный туман и брызги. Пары травителя предельно агрессивны и приводят к выходу из строя оборудования, вызывая коррозию. Также разрушаются резиновые детали, шланги, перчатки.

Для предотвращения этого в травитель вводят противотуманные добавки или засыпают на поверхность пластмассовую крошку.

Не следует применять травитель  $\text{CrO}_3$ , если диэлектрик имеет фенольную основу (гетинакс), так как он может быть частично разрушен.

### ТЕСТЫ К ЛЕКЦИИ

Вопрос 1	Какой процесс называется травлением материала?
Ответы:	
1	Травление – это процесс разрушения материала поверхности детали травителем
2	Травление – это процесс покрытия поверхности материала детали травителем
3	Травление – это процесс перехода материала травителя в материал поверхности детали

Вопрос 2	Какими способами можно осуществлять жидкостное травление материалов?
Ответы:	
1	Жидкостное травление деталей можно осуществлять химическим и электрохимическим способами
2	Жидкостное травление деталей можно осуществлять плазменно-химическим и адгезионным способами
3	Жидкостное травление деталей можно осуществлять адсорбционным и трибохимическим способами
Вопрос 3	Чем защищаются поверхности детали, не подлежащие травлению?
Ответы:	
1	Участки поверхности детали, не подлежащие травлению, защищаются резистом
2	Участки поверхности детали, не подлежащие травлению, защищаются компаундом
3	Участки поверхности детали, не подлежащие травлению, защищаются форежом
Вопрос 4	Какими параметрами определяется скорость травления детали?
Ответы:	
1	Скорость травления определяется концентрацией молекул травителя, энергией активации и температурой
2	Скорость травления определяется объемом травителя, энергией активации и температурой
3	Скорость травления определяется объемом травителя, каталитическим коэффициентом и температурой
Вопрос 5	Каким образом обеспечивается процесс химического полирования меди и других металлов?
Ответы:	
1	Процесс переводят в полирующее травление, для чего искусственно затрудняют отвод продуктов реакции и подвод ионов травителя
2	Процесс переводят в полирующее травление, для чего искусственно ускоряют отвод продуктов реакции и подвод ионов травителя
3	Процесс переводят в полирующее травление, для чего повышают концентрацию травителя и его температуру

Вопрос 6	Чем объясняется эффект химического полирования?
Ответы:	
1	Эффект полирования объясняется наличием вязкой плёнки продуктов реакции у поверхностей детали, которая создает условие для преимущественного растворения микровыступов за счёт более короткого диффузионного пути частиц травителя к этим поверхностям
2	Эффект полирования объясняется ускорением отвода продуктов реакции от поверхностей детали, которое создает условие для преимущественного растворения микровыступов
3	Эффект полирования объясняется ускорением подвода травителя к поверхности детали, в результате чего создаются условия для преимущественного растворения микровыступов
Вопрос 7	Какие травители называют избирательными?
Ответы:	
1	Травители, в которых самыми медленными являются поверхностные реакции
2	Травители, в которых самыми быстрыми являются поверхностные реакции
3	Травители, в которых самыми медленными являются объёмные реакции
Вопрос 8	Какие травители называют анизотропными?
Ответы:	
1	Избирательные травители с неодинаковой скоростью травления в различных кристаллографических направлениях называют анизотропными
2	Избирательные травители с одинаковой скоростью травления в различных кристаллографических направлениях называют анизотропными
3	Избирательные травители с постоянной скоростью травления в различных кристаллографических направлениях называют анизотропными
Вопрос 9	Какие травители называют селективными?
Ответы:	
1	Избирательные травители с большой скоростью травления в области структурных дефектов называют селективными
2	Избирательные травители с маленькой скоростью травления в области структурных дефектов называют селективными
3	Избирательные травители с одинаковой скоростью травления во всех направлениях в области структурных дефектов называют селективными



Вопрос 10	О чем говорит электрохимический ряд напряжений металлов?
Ответы:	
1	Металл, расположенный левее водорода, может растворяться в кислотах
2	Металл, расположенный правее водорода, может растворяться в кислотах
3	Металл, расположенный правее водорода, может растворяться в щелочах
Вопрос 11	Из каких зон состоит структура нарушенного слоя полупроводника после резки?
Ответы:	
1	Структура нарушенного слоя полупроводника после резки состоит из зоны рельефа, зоны трещин и дислокационных отложений и упрягодеформированной зоны
2	Структура нарушенного слоя полупроводника после резки состоит из шлифованной зоны, протравленной зоны и зоны диффузии
3	Структура нарушенного слоя полупроводника после резки состоит из полированной зоны, зоны фотошаблона и эпитаксиальной зоны