

## MIKROOBDELAVA SILICIJA (II. del)

Drago Resnik, Uroš Aljančič, Danilo Vrtačnik, Matjaž Cvar, Slavko Amon, Fakulteta za elektrotehniko, Tržaška 25, 1000 Ljubljana

### Micromachining of Silicon (Part II)

#### ABSTRACT

Within this paper, several principles, tools and technologies that are employed in microstructuring of 3-D silicon sensing and actuating devices are reviewed. Furthermore, mechanism of anisotropic wet etching of silicon in potassium hydroxide (KOH), which is considered as the most frequently used etchant is summarised. Beside the electrochemical etch stop technique, also problems of convex corner compensation are considered and some of our related results are discussed and presented.

#### POVZETEK

V nadaljevanju članka podajamo pregled različnih tehnoloških načinov, principov in orodij, ki se danes največ uporabljajo pri mikroobdelavi silicijevih mikrostruktur. Fizikalni mehanizem jedkanja silicija v kalijevem lugu (KOH), kot najpogosteje uporabljenega jedkala, je opisan podrobneje. Poleg elektrokemijskega jedkanja je obravnavan tudi problem kompenzacije spodjedkanja konveksnih vogalov.

### 1 Uvod

Mikroobdelava silicija zahteva natančno poznanje fizikalnih in drugih mehanizmov, ki nastopajo v tehnološkem postopku. Nekaj jih je bilo že opisanih v prvem delu, druge pa navajamo v naslednjih poglavjih.

Predvsem je pomembno osnovno znanje, ker na njegovi podlagi ter pridobljenih izkušnjah lahko razmišljamo o novih primerih uporabe.

Za neko vrsto uporabe, bodisi sistem ali samo senzor, je potrebno obvladovanje celega niza tehnoloških postopkov, saj nas šele sinteza vseh teh pripelje do končnega uporabnega elementa. Kakorkoli že, potrebna so znanja iz različnih področij, od mehanike, kemije, fizike do elektrotehnike in medicine.

### 2 Orodja za mikroobdelavo silicija

Po pomembnosti lahko navedemo štiri osnovna orodja za realizacijo 3D-mikroelektromehanskih struktur na siliciju, ki se uporabljajo povezano ali posamično:

- suho plazemsko jedkanje
- metode nanašanja tankih plasti (epitaksija, PECVD, LPCVD, MBE, naprševanje)
- mokro kemijsko (elektrokemijsko) jedkanje
- bondiranje silicija na razne podlage

#### 2.1 Suho jedkanje

Suho jedkanje silicija in tankih plasti v plazmi je standarden postopek v mikroelektroniki, zato je tudi dobro poznan. Suho jedkanje ima predvsem dve prednosti pred mokrim:

- vertikalni profili mikrostruktur niso odvisni od kristalne orientacije podlage
- plazma ne povzroča velikih stresnih napetosti v mikrostrukturi

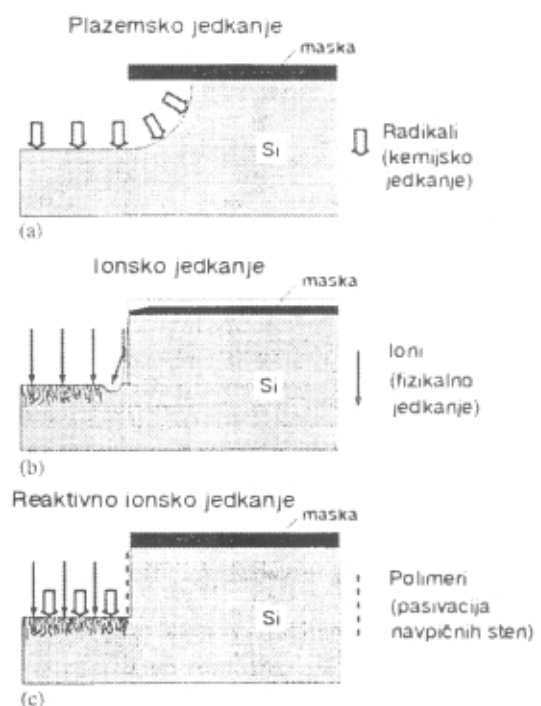
Pri suhem jedkanju v plazmi razlikujemo:

**Plazemsko jedkanje** (Plasma etching, PE), kjer so izvir jedkalnih reagentov predvsem radikali fluora v tleči plazmi razgrajenih reakcijskih plinov ( $\text{CF}_4$  ali  $\text{SF}_6$ ). Fluorovi atomi so zelo reaktivni in kemijsko reagirajo s površino Si, izotropno v vseh smereh. Jedkanje je selektivno (15:1), če za maskirni material uporabljamo  $\text{SiO}_2$  ali  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Suho jedkanje v plazmi se odvija po naslednjih stopnjah:

- tvorba reakcijskih delcev v plazmi
- difuzija le-teh do površine silicija
- adsorpcija
- reakcija
- desorpcija
- difuzija odstranjenega reakcijskega produkta v plin

**Razprševanje** (sputtering) atomov Si z ioni argona, ki so v plazmi pospešeni do visokih energij, nam daje usmerjeno (anizotropno) jedkanje silicija, kar je posledica električnega polja, vendar ni selektivno in tanjša obenem tudi masko, zato se ne uporablja za mikroobdelavo silicija.

**Reaktivno ionsko jedkanje** (Reactive ion etching, RIE) združuje sinergijsko obe tehniki. Za anizotropno jedkanje se uporablja največkrat plazma s plinom  $\text{CCl}_4$ , kajti Cl ni tako reaktiven kot fluor. Fizično usmerjeno jedkanje z ioni in kemijsko z radikali poveča hitrost jedkanja silicija v vertikalni smeri, medtem ko se vertikalne



Slika 1 Metode suhega jedkanja silicija; izotropno plazemsko, anizotropno razprševanje in anizotropno reaktivno ionsko jedkanje [9]

stene pasivirajo delno z reakcijskimi produkti in jih kemijsko jedkanje z radikali ne prizadene. Ravno tako dosežemo dobro selektivnost. Hitrosti jedkanja so približno  $1\mu\text{m}/\text{min}$ . Na sl. 1 so prikazane razlike in principi prej opisanih tehnik.

Suho jedkanje je tesno povezano s kompleksnostjo naprav za jedkanje, kjer je potrebno uravnavanje več soodvisnih parametrov, ki skupaj spreminjajo hitrost jedkanja, anizotropijo in selektivnost med jedkanjem silicija in maskirnega materiala. Parametri, ki jih moramo obvladovati, so naslednji /14/:

- vrsta in pretoki uporabljenih plinov
- razmerja med pretoki posameznih plinov
- lastnosti površine podlage in komore ter geometrija
- elektromagnetni parametri za vzbujanje.

## 2.2 Mokro jedkanje silicija

Mokro jedkanje silicija je elektrokemijski proces kontroliranega odstranjevanja materiala osnovne podlage /12/. Ponavadi je z maskirnim materialom določena tudi planarna oblika končne forme. Glede na smerne karakteristike jedkanja pa lahko razlikujemo načine odstranjevanja silicija na izotropno in anizotropno jedkanje.

Kemijsko jedkanje polprevodniških kristalov (npr. InP, GaAs), še posebej silicija, igra pomembno vlogo v današnjih mikroelektronskih tehnologijah. Uporablja se za doseganje raznih strukturnih oblik elementov, od senzorskih struktur pa do pomnilnih celic, kot tudi za poliranje površine silicijevih podlag, kemijsko čiščenje površine silicija, tanjšanje delovnih silicijevih rezin in za odkrivanje raznih termično povzročenih kristalografskih napak v siliciju. Nizka cena teh postopkov v preteklosti jim je omogočila široko polje uporabe, ki pa se v zadnjih časih zaradi ekoloških pogledov oži in se bo verjetno še bolj na račun suhih postopkov v plazmi.

### 2.2.1 Izotropno jedkanje in izotropna jedkala

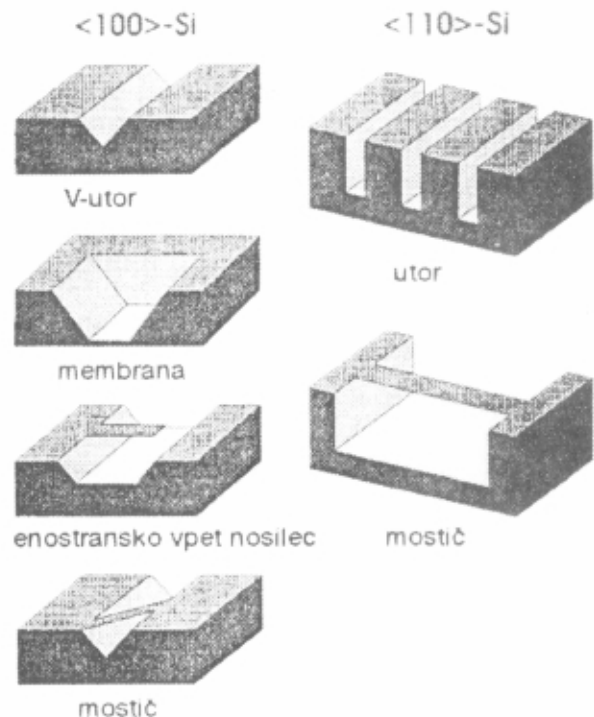
Izotropna jedkala odstranjujejo silicij z vseh kristalnih ravnin s približno enako hitrostjo. Uporabljajo se predvsem za odstranjevanje mehanskih poškodb po žaganju silicijevih rezin, za kemijsko poliranje in planarno tanjšanje podlag, za jedkanje polikristalnih tankih plasti in včasih v kombinaciji z anizotropnimi jedkali za izdelavo 3D-struktur na siliciju.

Glavni predstavniki teh jedkal so predvsem ternarne raztopine  $\text{HNO}_3$ , HF in  $\text{CH}_3\text{COOH}$  v različnih razmerjih. Z različnimi medsebojnimi razmerji dosegamo različne jedkalne hitrosti silicija, s tem pa tudi različne gladkosti površin. Procesu so skoraj pri vseh razmerjih difuzijsko kontrolirani (pomembna je agitacija raztopine) in so skoraj neodvisni od koncentracije primesi in orientacije silicija. Zelo težko je kontrolirati reakcije in s tem hitrost jedkanja, ker je večina le-teh eksotermna /13/. Faktorji, kot so injekcija električnih nosilcev, dodatna osvetlitev, ali strukturne napake kristala, lahko dodatno pospešijo jedkalni proces /13/.

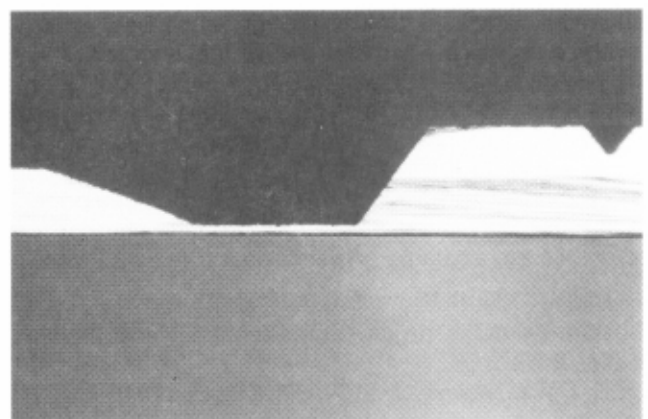
### 2.2.2 Anizotropno jedkanje in anizotropna jedkala

Odločilni dejavnik za anizotropijo je vsekakor različna gostota atomov na površini in s tem prostih vezi na izpostavljeni površini. Ni pa ta edini, saj z razlikami med

aktivacijskimi energijami treh osnovnih orientacij, ki so v vsakdanji uporabi, nikakor ne moremo razložiti faktorja anizotropije hitrosti jedkanja, ki je za smer (100) 200 in večkrat večji od tiste za smer (111). Anizotropno jedkanje je torej orientacijsko odvisno. Anizotropija je odvisna tudi od delovne temperature, uporabljenega jedkala ter njegove molarnosti. Za najpogosteje uporabljeno orientacijo silicija (100) prikazujemo na sl. 2 značilno vedenje ob jedkanju v globino, če mu na površini z masko, katere stranica je paralelna z referenčno ravnino [110] na rezini, definiramo želeno obliko. Jedkanje gre po hitro jedkajočih (100) ravninah v globino, lateralno pa je omejeno s štirimi konvergentnimi (111) počasi jedkajočimi ravninami, ki so pod točno določenimi koti med seboj ( $90^\circ$ ), in glede na (100) površino ( $54,73^\circ$ ). S posebnimi tehnološkimi prijemi /13/ je možno doseči tudi kote okoli  $25^\circ$ , kar ustreza



Slika 2 Najpogostejše mikrostrukture, izdelane z mikroobdelavo silicija (100) /9/



Slika 3 Dvonojska mikroobdelava silicija, gledana v prerezu (debelina vzorca je  $385\mu\text{m}$ ); konvergentne ravnine(111) tvorijo kot  $54,7^\circ$ , s površino (100), (311) ravnine pa kot  $25^\circ$  (LEE)

ravnini (311). Na sl. 3 so prikazani značilni profili, ki jih dosežemo s takim postopkom. To je takoimenovana dvonivojska mikro-obdelava silicija, razvita v našem laboratoriju.

Različna anizotropna jedkala so predvsem alkalne vodne raztopine, kjer je glavna komponenta organska ali pa anorganska. Predstavljamo najbolj pogosta:

**Etilendiamin-pirokatehol** (EDP, ethylenediamine-pyrocatechol)  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$  tvori v različnih razmerjih z vodo pogosto uporabljano anizotropno jedkalo. Zahteva bolj previdno upravljanje kot s KOH. Je zdravju škodljiv, karcinogen, zato so potrebni strogi varnostni ukrepi. Delovne temperature jedkala so relativno visoke (med 100 in 115°C), kar je lahko težavno pri vpenjanju in tesnjenju vzorcev. Če je kisik v jedkalnem reaktorju, raztopina potemni in je onemogočena vizualna kontrola jedkanja. Zato mora biti jedkalni reaktor zaprtega tipa s stalnim prepihanjem dušika. Prednost EDP je predvsem, da lahko kot masko za globoko jedkanje uporabimo tudi maskirno plast  $\text{SiO}_2$ , poleg že znane maske  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Ne jedka Au, Ag, Cr, Ni mask; pač pa aluminij. Hitrosti jedkanja so takšne kot pri KOH. Anizotropija je malo slabša kot pri KOH. Kot moderator se dodaja majhne količine pirazina.

**Hidrazin** (hidrazine) se uvršča med karcinogene snovi, pri visokih koncentracijah v vodni raztopini je tudi eksploziven, zato je treba pri delu z njim upoštevati izredno stroge varnostne ukrepe. Uporabljajo se stabilne raztopine 50:50 z vodo, normalno pri temperaturah okoli 90-100°C. Hitrosti jedkanja ravnine (100) so do 3,5  $\mu\text{m}/\text{min}$ , kar je dvakrat več kot v KOH pri 85°C. Zelo počasi jedka  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ ; jedka pa kovine, kot so Al, Zn, Cu. Ne tvori neželenih precipitativ, raztopina je bistra, ves proces jedkanja pa se mora odvijati v zaprtih refluksnih sistemih. Anizotropija je slabša kot pri KOH ali EDP /15/.

**Amonijev hidroksid** ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) je z vidika združljivosti z mikroelektronskimi postopki najbolj primerno anizotropno jedkalo. Vendar sam po sebi ni primeren, ker je izredno hlapljiv in tvori pri jedkanju nepravilnosti na površini. To se da odpraviti z dodatkom stabilizatorjev (malih količin  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 1%), kar tudi poveča hitrost jedkanja /16/.

**Kvaternarni amonijev hidroksid** (TMAH, tetrametil amonijev hidroksid ( $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$ )) je na bazi amonijevega hidroksida s prav tako odličnimi lastnostmi, kot so selektivnost ( $\text{SiO}_2$  jedka počasneje kot KOH), anizotropija je 50-125 pri 22% raztopini. Pri tej molarosti dosežemo tudi najbolj gladko površino. Hitrost jedkanja silicija (100) je okrog 1  $\mu\text{m}/\text{min}$  pri temperaturi 90°C. Z vidika združljivosti z mikroelektronskimi procesi je to najboljša rešitev, saj se tudi drugače standardno uporablja za razvijanje pozitivnega fotorezista PMMA.

Obstaja še nekaj drugih bolj eksotičnih anizotropnih jedkal, kot so:

$\text{LiOH}$ ,  $\text{CsOH}$ , kolin ( $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{OH}$ ),  $\text{NaOH}$ , vendar niso v široki uporabi.

**Kalijev hidroksid** (KOH) je verjetno najpogosteje uporabljano anizotropno jedkalo za silicijeve 3D-strukture. Osnovne značilnosti so naslednje:

- delo z vodnimi raztopinami KOH je glede na druga anizotropna jedkala varnejše in zahteva manj dodatnih prijemov za vzdrževanje kopeli, je transparenten.
- ima dobro anizotropijo (razmerje hitrosti jedkanja ravnin (100):(111) pri določenih pogojih (dodatek IPA) celo 400:1 /24/)
- je selektiven na določeno koncentracijo primesi v siliciju (ne jedka silicija, ki je dopiran z  $> 7 \times 10^{19}$  atomov bora/ $\text{cm}^3$ )
- ima zadovoljivo hitrost jedkanja ravnin (100) pri nižjih temperaturah kot druga jedkala (1,3  $\mu\text{m}/\text{min}$  pri 80°C)

Ima pa tudi naslednje pomanjkljivosti, ki jih je treba upoštevati pri načrtovanju in izdelavi mikrostruktur:

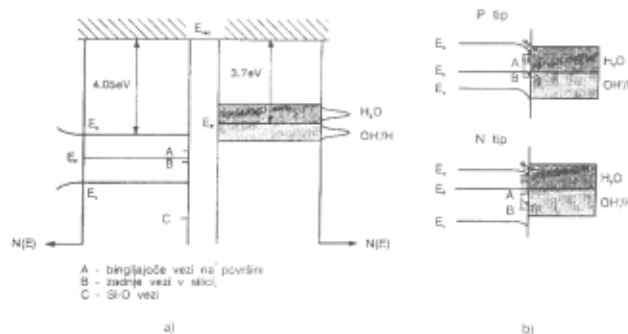
- pri izdelavi globokih struktur ne zadostuje le  $\text{SiO}_2$  kot maskirni material, ker ga KOH precej hitro jedka (2,5  $\text{nm}/\text{min}$ ), zato moramo poseči po maskah iz  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (0,2  $\text{nm}/\text{min}$ ) ali nekaterih kovin (Au, Cr)
- možna je kontaminacija procesa ali vezja s kalijevimi hitro difundirajočimi ioni, kar je nezdržljivo zlasti s procesi CMOS, zato se mikroobdelava izvaja vedno kot zadnja operacija.

## 2.2.2 Model anizotropnega jedkanja silicija (100) v raztopini KOH

Najnovejši elektrokemijski model anizotropnega jedkanja silicija s KOH je predložil H. Seidel et. al./12/ ter je podan v osnovnih črtah spodaj.

Zaradi različnih zaključitev atomske strukture na sami površini kristala se pojavijo površinska stanja z energijami, ki padejo v območje prepovedanega pasu, in ta stanja imajo pomembno vlogo v jedkalni reakciji. Določena so z zaporedjem in zasedenostjo orbital. Upoštevati je treba le tiste orbitale, ki prispevajo k jedkalnem procesu, to pa so stanja površinskih bin-gljajočih Si vezi (A), valenčne orbitale zadnjih vezi Si-Si (vezi, ki segajo v silicij, ne na površino) (B), in vezi Si-O pri reakcijskih produktih (C). Razmere energijskih nivojev so prikazane na sl. 4 pred stikom z raztopino (a) in po stiku z raztopino za P in N tip silicija (b).

Na strani elektrolita so glavni reaktanti hidroksidni ioni kot oksidanti in vodne molekule kot reducenti.  $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$  par redox je definiran kot normalna vodikova elektroda (NHE) s potencialom -4,5eV proti vakuumskemu nivoju



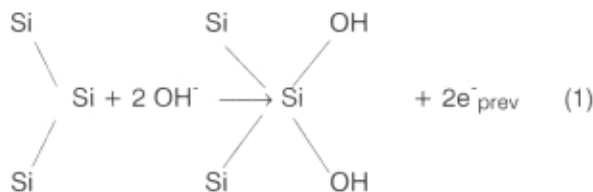
Slika 4 Energijske razmere pri Si in KOH pred staknitvijo (a) in po njej (b)

pri faktorju  $pH=0$ . Za primer močno koncentriranega KOH (npr.  $pH=14$ ) se potencial premakne za cca 0,8 eV in je -3,7 eV.

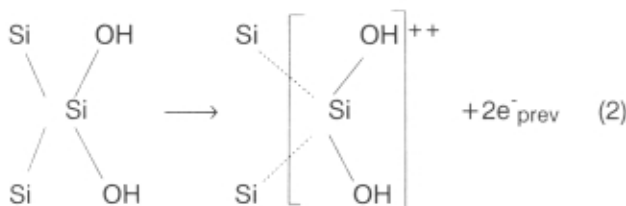
Ko potopimo vzorec silicija v elektrolit, se Fermijevi nivoji na obeh straneh izenačijo s prehodom elektronov iz elektrolita v silicij. To privede do zakrovitve energijskih nivojev navzdol, podobno za P kot tudi za N tip, kjer je sicer manj poudarjeno zaradi začetne razlike v  $E_F$ . Področje prostorskega naboja ob stiku je določeno s koncentracijo primesi in seveda s  $pH$  elektrolita. Minimalno se zakrivijo tudi energijski nivoji parov redox, vendar je to osiromašeno področje proti silicijevemu manjše za dva do tri velikostne razrede, zato to tudi ni na sliki prikazano.

V prvem koraku reakcije se injicira elektron hidroksidnega iona v orbitalo A bingljajoče površinske vezi s tuneliranjem skozi Helmholtzovo plast. Rezultirajoči radikal OH se lahko sedaj veže na preostali elektron in formira vez Si-O na površini, kar ustreza novemu površinskemu stanju zasedenosti v najvišji orbitali. Reakcija se nadaljuje s termično ekscitacijo elektrona iz najvišje zasedene orbitale A v prevodni pas.

Na površini (100), ki ima dve bingljajoči vezi na en atom, se lahko vežeta dva hidroksidna iona s tem, ko injicirata dva elektrona v prevodni pas silicija (en.1).



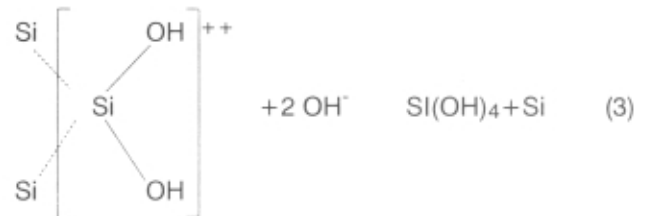
Krivljenje energijskih nivojev navzdol zagotovi potencialno jamo za injicirane elektrone in jih s tem obdrži blizu površine silicija. Tako imajo tudi zelo majhno verjetnost, da se rekombinirajo (celo v p-tipu). Zaradi vezanih hidroksidnih skupin na površinske atome silicija se zmanjša vezalna energija zadnjih vezi površinskih atomov, in sicer zaradi močne elektronegativnosti kisikovega atoma. V naslednji stopnji se morata zadnji vezi silicijevega atoma pretrgati, da dobimo topen silicijev kompleks. Energijsko to pomeni termično vzbuditev veznih elektronov in prehod v prevodni pas. Tako nastane pozitivno nabit hidroksidni kompleks (en.2).



Če povzamemo: štirje elektronski naboji so potrebni za sprostitve enega površinskega atoma silicija; dva pri-

spevata dve hidroksidni skupini, dva pa vezna elektrona Si-Si. Ti elektroni so injicirani v prevodni pas silicija in ostanejo lokalizirani blizu površine zaradi potencialne jame, ki se ustvari zaradi krivljenja energijskih pasov ob stiku silicij-KOH.

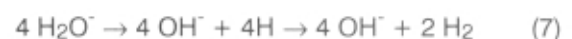
Silicij-hidroksidni kompleks dalje reagira še z dvema hidroksidnima ionoma in tvori ortosilikatno kislino (en. 3). Predvidevamo, da pride do trganja zadnjih silicijevih vezi in simultane vezave hidroksidnih ionov.



Neutralna  $\text{Si(OH)}_4$  molekula zapusti material z difuzijo v elektrolit, kjer pa je nestabilna zaradi visokega  $pH$ . Iz kemije silikatov je znano, da se pri  $pH > 12$  s sprostitvijo dveh protonov formira naslednji kompleks:



Presežni elektroni v prevodnem pasu se lahko vežejo z vodnimi molekulami, ki se nahajajo blizu površine in tako tvorijo hidroksidne atome in vodikove atome, ki se kasneje rekombinirajo v molekularni vodik.



Na sl. 4 to ustreza prehodu elektronov iz prevodnega pasu v nezasedena stanja  $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$  para redoks. Paralelno s tvorbo molekularnega vodika so možni tudi drugi procesi, saj vemo, da vodik zlahka difundira v silicij in oslabi zadnje vezi, kar je poznan pojav iz amorfnega silicija. Predpostavljamo, da so štirje hidroksidni ioni, ki izhajajo iz redukcijske en. 6 in en. 7 ravno tisti, ki so bili poprej porabljeni v koraku oksidacije (en. 1-3) za odstranitev površinskega silicijevega atoma. Ker so generirani tik ob površini, jim tudi ni treba premagovati odbojne sile negativno nabitega silicija, kot če bi prišli iz globine elektrolita.

Celotno reakcijo lahko opišemo z naslednjo enačbo:



### 2.2.3 Samoustavitvene tehnike pri anizotropnem jedkanju v KOH

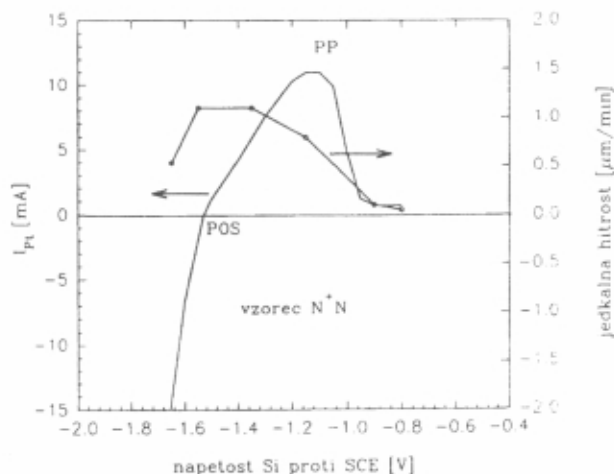
Dve glavni družini mikrostruktur, ki jih izdelujemo z mikroobdelavo, so membrane in eno ali večstransko vpeti tanki nosilci (cantilevers). Poleg lateralnih dimenzij so zelo pomembne tudi debeline teh struktur. Klasičen način za doseg točno določene debeline temelji na kontroliranju časa jedkanja pri konstantni jedkalni hitrosti. Ker pa to ni povsem zanesljiva metoda za masovno proizvodnjo, je treba uporabiti metode selektivnega jedkanja s samoustavitvijo (etch stop technique), ki so se v zadnjih letih precej izpopolnile.

Jedkanje se bo samodejno ustavilo pri neki globini, če naleti na kemijsko drugačno sestavo podlage (dopiran silicij), ali pa če to sprožimo od zunaj z električnim potencialom.

Prva tehnika s praktičnega vidika ni tako zanimiva, ker zahteva, da je plast, kjer naj bi se jedkanje samodejno ustavilo, ko jo doseže, močno dopirana z borom. To seveda izključuje, da bi na tej plasti realizirali katerekoli elektronske elemente. Iz druge skupine pa se danes največ uporablja tehnika, imenovana tudi elektrokemijska samoustavitev na zaporno polariziranem spoju p-n.

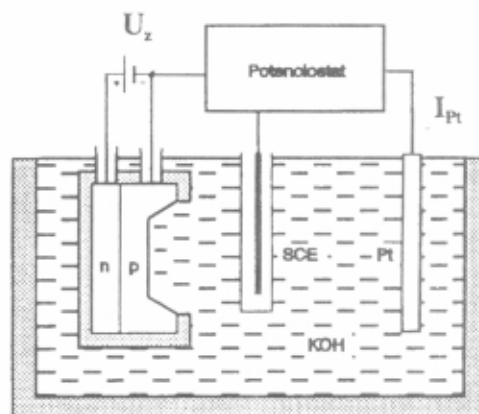
#### 2.2.3.1 Samoustavitev z zaporno polariziranim n-p spojem

Globina spoja n-p določa debelino strukture, ki nam bo ostala po samoustavitvi jedkanja. Spoj lahko realiziramo z visokotemperaturno difuzijo primesi, epitaksialno raščeno plastjo dopiranega silicija ali pa z implantacijo primesi. Elektrokemijsko jedkanje združuje dobre lastnosti jedkanja v KOH in definiranje globinske razsežnosti z dopiranjem ali zunanjim priključenim potencialom. Sam silicij izkazuje napetostno odvisnost jedkalne hitrosti, če ga priključimo na zunanji potencial. Pri nekaterih napetostih se jedka z normalno jedkalno hitrostjo (potencial odprtih sponk - POS) ali z nižjo hitrostjo (napetosti katodno od POS), medtem ko se pri bolj anodnih napetostih jedkanje skoraj popolnoma ustavi (pasivacijski potencial-PP). Za p- in n-tip silicija so ti potenciali različni. Značilna odvisnost I-U je podana na sliki 5 le za n-tip silicija, skupaj s pripadajočo spremembo jedkalne hitrosti.



Slika 5 Odvisnost I-U hitrosti jedkanja n-tipa silicija v KOH (LEE)

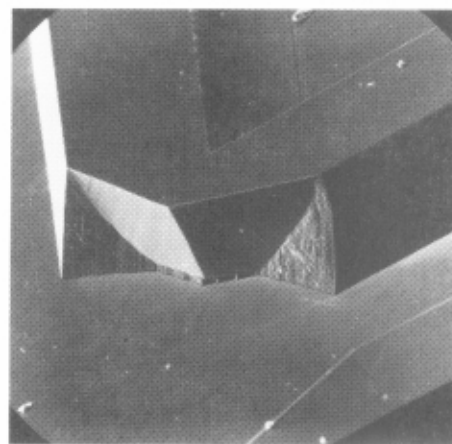
Princip samoustavitve jedkanja na epitaksialnem spoju p-n je shematsko prikazan na sliki 6 za primer štiritočkovne priključitve /20/. Zaporna napetost je priključena med epitaksialno plast n in platinasto protielektrodo. Tako je ves padeč napetosti na spoju in p-tip podlage se jedka neovirano. Ko jedkanje doseže spoj, le-ta izgine in je priključena napetost sedaj pasivacijski potencial za n-tip silicija. Posledica je formiranje anodnega oksida, ki zaustavi jedkanje silicija. Anodni oksid se sicer v KOH počasi jedka, vendar se zaradi PP formira nov. Ta proces porabljanja silicija je zanemarljiv proti jedkalni hitrosti samega silicija pri POS, tako da lahko upravičeno govorimo o samoustavitvi jedkanja na meji epi plasti, kar je tudi končna debelina zelene membrane ali podobne strukture.



Slika 6 Štiritočkovna priključitev vzorca n-p pri elektrokemijskem jedkanju s samoustavitvijo na spoju

#### 2.2.4 Jedkanje konveksnih kontur

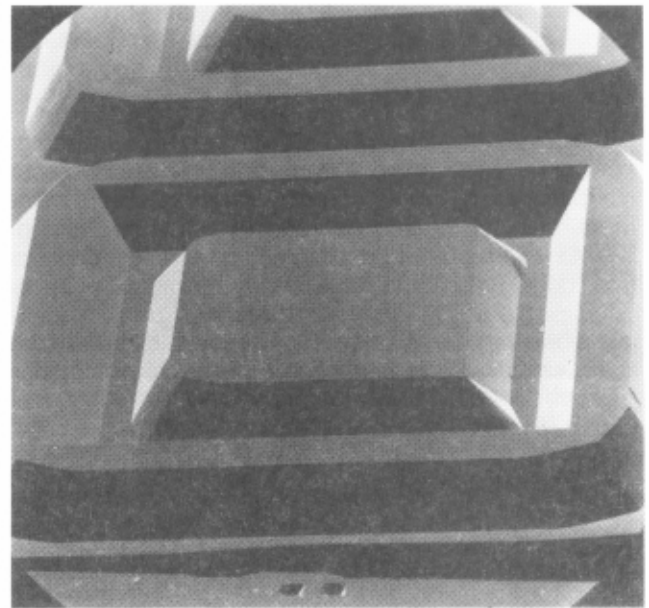
Pri realizaciji pravokotnih oblik 3D-struktur, paralelnih ali pravokotnih s [110] smerjo, kjer se pojavljajo pri jedkanju ne le notranji vogali, pač pa tudi zunanji - konveksni, pride do spodjedkavanja, torej do večje hitrosti jedkanja. To se dogaja brez izjeme pri vseh anizotropnih jedkalih in orientaciji podlage (100). Ilustracija takega primera je podana na SEM posnetku na sl. 7.



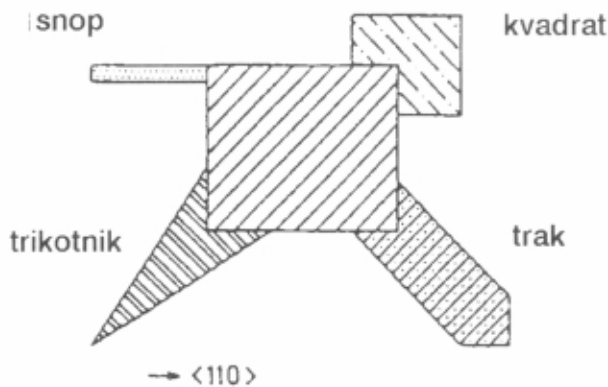
Slika 7 SEM posnetek spodjedkavanja konveksnega vogala pri anizotropnem jedkanju (LEE)



Ta pojav je pri izdelavi 3D-struktur nezaželen, saj v končni fazi lahko celo povzroči nezanesljivo delovanje strukture, zato ga je treba eliminirati. Najprej je treba ugotoviti, katere so tiste ravnine, ki zaradi hitrejšega jedkanja doprinesejo k spodjedkavanju. Na podlagi tega začnemo izdelovati kompenzacijske maske, s katerimi moremo predvideti, kakšne oblike naj bo začetni, z masko definirani vogal, da bomo pri določeni globini dobili oster in nepoškodovan konveksni vogal na strukturah. Razlog za različne interpretacije, katere ravnine se hitro jedkajo na konveksnem vogalu, leži v različnih uporabljenih jedkalih, ki različno spodjedkavajo konveksne vogale, in pa v zelo majhnih razlikah v kotih med bližnjimi ravninami z višjimi indeksi. Zgled oblik kompenzacijskih maske, ki se najpogosteje uporabljajo je na sl.8 /9/. V Laboratoriju za elektronske elemente se uporablja kompenzacija s kvadratom (zahteva najmanj lateralne površine) in jedkanje v TMAH ter KOH.



Slika 9 SEM-posnetek mikrostrukture, izdelane z uporabo trikotne kompenzacijske maske v jedkalu KOH-IPA za senzor nizkih tlakov (LEE)



Slika 8 Zgledi možnih kompenzacijskih mask za upočasnitev jedkanja konveksnih kontur /9/

Poleg kompenzacijske maske pa se spodjedkavanje močno zmanjša (za faktor 3x) tudi ob uporabi alkohola (IPA) kot organskega dodatka /28/. Tabela prikazuje faktorje spodjedkavanja pri različnih jedkalih, skupaj z pripadajočimi anizotropijami in jedkalnimi hitrostmi. Rezultati izhajajo iz raziskovalnega in eksperimentalnega dela v našem laboratoriju

Tabela 2. Jedkalne lastnosti in spodjedkavanje konveksnih vogalov za jedkala, ki so v uporabi v laboratoriju za elektronske elemente

Jedkalo	Jedkalna hitrost (mm/min)	Anizotropija (100/111)	Rel. spodjedkavanje
KOH	1,2-1,3	35-40	2,7
KOH-IPA	0,98-1,1	100-140	1-2
TMAH	0,87-0,92	15-17	5,5
TMAH-IPA	0,45-0,49	30	4

### 3 Bondiranje silicijevih rezin na podlago

Čprav je pojav direktnega spajanja (bondiranja) Si-Si poznan že dolgo, je prišel do praktične širše veljave šele pred leti, ko so se pojavile potrebe po mikrostrukturah, ki jih s klasičnimi postopki globinske ali površinske mikroobdelave ni več bilo možno realizirati. Izdelano ali delno izdelano mikrostrukturo pritrdimo (bondiramo) na podlago ali pa na komplementarno mikrostrukturo v fazi, ko je rezina še cela. Ta postopek mora biti popolnoma združljiv z vsemi danes uporabljanimi koraki v mikroelektronski industriji in ne sme vnašati v samo strukturo dodatnih mehanskih napetosti. Podlaga je lahko silicij ali pa material s podobnim temperaturnim raztezkom, največkrat steklo pyrex 7740. Glede na zahtevane lastnosti aplikacije (hermetičnost,...) izbiramo tehnologijo bondiranja. Danes so v uporabi predvsem naslednje tehnike:

- nizkotemperaturna stekla in polimeri kot adhezivi
- direktno fuzijsko bondiranje Si-Si
- elektrostatsko (anodno bondiranje)
- nizkotemperaturno reaktivno bondiranje Si-Si
- eutektično bondiranje

Vse bondirne tehnike pa postavljajo nekaj ostrih zahtev, kot so ultra čista površina stičnih ploskev, ravnost in gladkost stičnih ploskev ter hidrofilnost površine silicija za direktno bondiranje.

**Bondiranje z nizkotemperaturnimi stekli** poteka pri nizkih temperaturah (do 500°C). Stekla so lahko BSG, PSG ali pa frit steklo z močnimi dodatki Pb. Na podlago se lahko plast debeline reda nekaj mikrometrov nanese z tiskanjem, CVD-postopki, naprševanjem ali pa s sedimentacijo. Ta vmesna plast se rabi nato za bondiranje

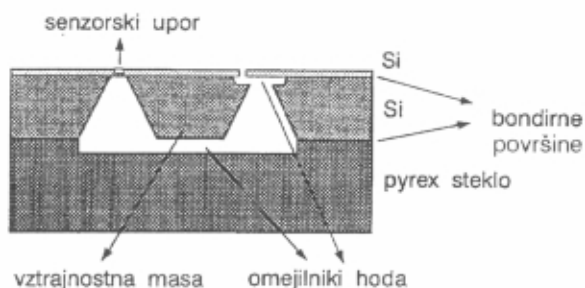
dveh silicijevih rezin ali silicija na kakšno drugo podlago. Tako bondiranje se uporablja za manj zahtevne aplikacije, ker daje slabše lastnosti spoja (hermetičnost, trdnost) kot druge tehnike.

**Direktno fuzijsko bondiranje** daje izredno kvaliteten kovalenten spoj, žal pa je uporabno predvsem v začetnih fazah, saj se izvaja na visoki temperaturi. Površine morajo biti mehansko polirane in hidrofilne, tako da imamo veliko gostoto skupin OH na silicijevi površini. Ena od površin ima lahko tudi termičen  $\text{SiO}_2$  na površini. Ko pri  $20^\circ\text{C}$  položimo rezine skupaj, že delujejo šibke van der Waalsove privlačne sile zaradi vodikovih vezi. Nato sledi visokotemperaturni postopek v kisikovi ali dušikovi atmosferi. Kemijske reakcije se pričnejo že pod  $300^\circ\text{C}$ , ko se skupine OH pretvorijo v  $\text{H}_2\text{O}$  (en. 9).



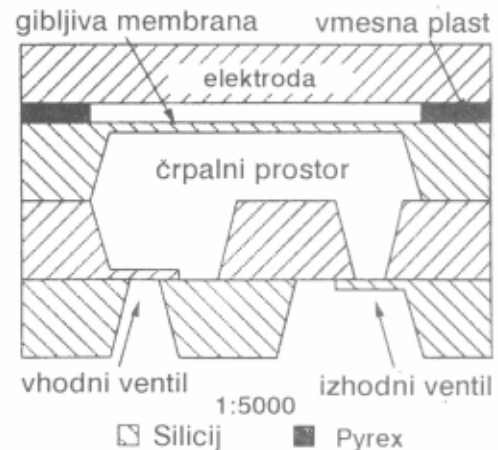
Med procesom bondiranja se tvorijo ponekod na stiku praznine, in sicer iz več vzrokov. Vzrok so nečistoče ali pa jih generira povečan parni tlak vodnih molekul. Če niso vezane na delce nečistoč, potem v nadaljnjem procesu izginejo. Med  $300$  in  $800^\circ\text{C}$  voda disociira in sprosti še dodatno kisik za vezavo med Si atomi, medtem ko vodik difundira v kristal. Tlak plina v prazninah pade in ustvari se podtlak proti atmosferskemu, ki pomaga zapreti praznine. Pri temperaturah  $800$ - $1400^\circ\text{C}$  difundira kisik v silicij (navkljub intersticijskem kisiku, ki je že v kristalu in je v večini), Si pa difundira na tista mesta, kjer je praznina na spojni površini. Tako dobimo kovalenten, stabilen, hermetičen spoj /23/.

**Anodno ali elektrostatsko bondiranje** se zelo veliko uporablja pri izdelavi elementov, kjer želimo kvaliteten, hermetičen spoj, ne smemo pa prekoračiti določene temperature, predvsem zato, ker imamo že metalizirano sprednjo stran oziroma aktivne elemente. Steklo, ki se bondira, mora imeti primesi natrija ter podobne temperaturno odvisne raztezke kot silicij (Corning pyrex 7740). Pri sobni temperaturi se silicij in steklo stakneta, nakar se oboje segreje na temperaturo  $350$ - $450^\circ\text{C}$ . Pri tej temperaturi so Na ioni že mobilni in ko sedaj priključimo med obe podlagi enosmerno napetost reda  $400$ - $1000$  V (odvisno od debeline stekla), se ob spoju silicij-steklo tvori osiromašeno področje s kisikovimi ioni. Na spoju med Si in steklom se pojavi sedaj močno električno polje reda  $7$  MV/cm, ki povzroči elektrostatski pritisk okoli  $20$  barov in potegne podlagi skupaj. Ker sedaj ni več špranje med obema, je vsa napetost na osiromašenem področju in polje transpor-



Slika 10 Zgled realizacije strukture senzora pospeška z direktnim bondiranjem (zgoraj) in anodnim bondiranjem (spodaj)

tira kisikove ione, ki se vežejo na vezi silicija. Ta spoj ima od vseh najboljše hermetične in mehanske lastnosti /23/. Pri izdelavi npr. senzorja absolutnega tlaka z zaprto referenčno votlino je treba zagotoviti poleg visoke temperature in visoke napetosti še dodaten pogoj, da se bondiranje odvija v vakuumu ( $\sim 10^{-6}$  mbar).



Slika 11 Zgled realizacije mikročrpalke s tremi bondiranjmi

**Nizkotemperaturno Si-Si direktno reaktivno bondiranje** se pojavlja v zadnjem času kot pomembna tema v mnogih člankih /25,26/, ki se ukvarjajo s problematiko, kako doseči kvaliteten spoj ("bond") pri čim nižji temperaturi, brez vmesnih adhezivnih plasti, in sicer z ustrezno pripravo silicijeve površine. Hidrofilni površini staknemo pri sobni temperaturi in vodikove vezi vežejo površini. Napuščanje pri temperaturi  $300^\circ\text{C}$  povzroči, da se vezi O-H prekinjejo in se tvori voda. Ta razpade, v atomarni vodik (difundira iz silicija) in kisik, ki se veže neposredno na silicijeve bingljajoče vezi. Metoda je privlačna in obetavna, a zaenkrat še ne more nadomestiti anodnega bondiranja z vidika zanesljivosti.

**Evtektično bondiranje** je tisto z dodatno naneseo vmesno kovinsko plastjo na eno od spojnih površin. Pri določeni temperaturi se tvori evtektična zlitina (za Si-Au je pri  $363^\circ\text{C}$ ), ki je stabilen spoj med dvema silicijevima rezinama. Za tak primer mora biti površina Si popolnoma brez oksida. Najpogosteje se uporablja tak tip bondiranja za pritrjevanje senzorjev na ohišja.

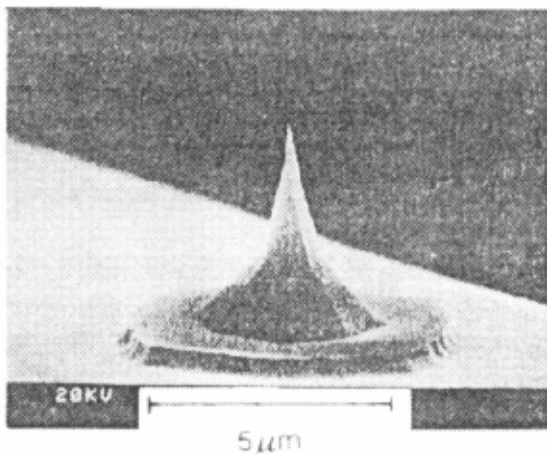
#### 4 Nadaljnje smeri razvoja

Čedalje večje težnje so po izdelavi takoimenovanih "smart" senzorjev, kjer 3D-mikroelektromehanske strukture realiziramo skupaj z integriranim vezjem na isti podlagi. Mikrostrukturo ponavadi izdelamo kot zadnji korak v procesu ali jo dodamo kasneje z bondiranjem. Največja prednost združitve silicija kot elektronskega in mehanskega materiala se torej kaže v integraciji izdelanega senzorskega dela s pripadajočim krmilnim in regulacijskim integriranim vezjem na isti podlagi. To so takoimenovani mikrosistemi. Težava pa se pojavi, ker mora biti senzorska ali aktuatorska mikrostruktura (za razliko od ostalega integriranega vezja, ki je ponavadi varno zaprto v standardno ohišje) v stiku z realnim svetom, s katerim interaktira. Za nekatera

neprijazna okolja, kjer morajo mikrosistemi delovati, je treba uporabiti rešitve za to že pri sami zasnovi.

Taki senzori, ki so delno že danes komercialno dosegljivi, bodo v bodoče združevali več funkcij. Poleg tega, da bo na isti podlagi izdelanih več senzorjev za različne veličine (mehanske, termične, električne, magnetooptične, ...), bodo na isti podlagi z mikroelektronskim integriranim vezjem zagotovljene tudi funkcije, kot so kompenzacija raznih nelinearnih vplivov, avtokalibracija sistema, A/D ali D/A pretvorbe signalov, izboljšanje S/N razmerij, impedančne prilagoditve [2,4,6]. Zraven sodi tudi možnost nadaljnjih miniaturizacij, h katerim teži mikroelektronika.

Mikroobdelava silicija si utira pot tudi na področja senzorjev, aktuatorjev, kjer so aktivni gradniki drugi materiali, na primer tankoplastni feroelektriki (PZT, keramične plasti PLZT), kjer se izkoriščata piroelektrični in piezoelektrični efekt [27,28]. Slednje je prikazano na naslednjem zgledu izdelave konice za mikroskop na atomsko silo (AFM), kjer se s konice, izdelane z mikroobdelavo, odvzema električni signal s tanke plasti PZT, nanosene na silicijevemu nosilcu [28].



Slika 12 SEM-slika Si nosilca in konice z radijem 10 nm za AFM, na katerega je nanosena tanka plast keramike PZT [28]

## 5 Sklep

V članku je podan razširjen pregled osnovnih metod in orodij mikroobdelave, ki so danes v uporabi. Analizirali smo primernost posameznih pristopov za določene aplikacije, kot tudi fizikalne mehanizme, ki nastopajo pri mikroobdelavi z določenimi orodji. Ta pregled je dopolnjen z rezultati in izkušnjami pri mikroobdelavi silicija, ki so plod prizadevanj Laboratorija za elektronske elemente na Fakulteti za elektrotehniko v Ljubljani. Le-te se nanašajo predvsem na piezoresistivne senzore tlaka za srednja in nizka merilna območja in s tem povezanimi tehnologijskimi jedkanja tankih membran, kompenzacij spodjekavanja konveksnih vogalov ter vpeljavi ustreznih bondirnih tehnik.

Mikroobdelava silicija obetavno kaže na močno širjenje na vedno nova področja vsakdanjega življenja. Začelo se je s senzori pritiska, nadaljevalo s senzori pospeška za varnostne vreče, mikromotorji v mikromehaniki, mikročrpalkami za avtomatsko doziranje zdravil in vivo in

se še širi na druga področja, bolj ali manj pomembna za naše življenje.

## 6 Literatura

- /1/ Kurt E. Petersen, Silicon as a mechanical material, IEEE Proc., 70, 5 (1982).
- /2/ J. Bryzek, K. Petersen, W. Mc Culley, Micromachines on the march, IEEE Spectrum, May 1994, p. 20-31.
- /3/ M. Pottenger, B. Eyre, E. Kruglick, G. Lin, MEMS: The maturing of a new technology, Solid State Technology, September, 1997, 89-96.
- /4/ J.B. Angell, S.C. Terry, P.W. Barth, Silicon micromechanical devices, Sci. Am., April 1983, 36-47
- /5/ H.-J. Roelke, H.F. Schlaak, Micromechanics and microsystems technology, Siemens review-R&D Special-spring 1990.
- /6/ K.D. Wise, K. Najafi, Microfabrication techniques for integrated sensors and microsystems, Science, Vol. 254, 1334-1342, Nov. 1991.
- /7/ P. Bley, The LIGA process for fabrication of three dimensional microscale structures, Interdisciplinary Science Reviews, Vol. 18, No. 3, 1993, 267-272
- /8/ Fumio Shimura, Semiconductor silicon crystal technology, Academic Press, inc., 1989.
- /9/ W. Lang, Silicon microstructuring technology, Materials science & engineering, Vol. R17, No. 1, Elsevier Science, September 1996.
- /10/ Gilles Delapierre, Micromachining: a survey of the most commonly used processes, Sensors and Actuators, 17, 1989.
- /11/ H. Seidel, L. Csepregi, A. Heuberger, H. Baumgartel, Anisotropic etching of silicon in alkaline solutions, J. Electrochem. Soc., Vol. 137, No 11, November 1990.
- /12/ Werner Kern, Chemical etching of Silicon, Germanium, Gallium Arsenide, and Gallium Phosphide, RCA Review, Vol. 29, 1978.
- /13/ U. Aljančič, D. Resnik, D. Vrtačnik, S. Amon, Overpressure protection in silicon low pressure sensor, Miel-SD 96, konferenca, Nova Gorica, September 1996, 315-320.
- /14/ M. Mehregany, S.D. Senturia, Anisotropic etching of silicon in hydrazine, Sensors and Actuators, 13 (1988), 375-390.
- /15/ J.E.A.M. van den Meerakker, M.H.M. van der Straten, A mechanistic study of silico etching in  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  cleaning solutions, J. Electrochem. Soc., Vol. 137, No4, April 1990.
- /16/ O. Tabata et. al., Anisotropic etching of silicon in TMAH solutions, Sensors and Actuators A, 34 (1992) 51-57.
- /17/ D. Resnik, U. Aljančič, D. Vrtačnik, S. Amon, Investigation of (100) Si convex corner undercutting in KOH and TMAH, International Convention MIPRO 97, Opatija, Hrvaška, Maj 1997.
- /18/ S. D. Collins, Etch stop techniques for micromachining, Junij 1997.
- /19/ H.A. Waggner, Electrochemically controlled thinning of silicon, The Bell System Technical Journal, March 1970.
- /20/ Ben Kloock, S.D. Collins, N.F. de Rooij, R. Smith, Study of electrochemical etch-stop for high precision thickness control of silicon membranes, IEEE Trans. on ED, Vol. 36, No 4, April 1989.
- /21/ D. Resnik, U. Aljančič, D. Vrtačnik, S. Amon, Electrochemical etch-stop technique in silicon diaphragm fabrication, Miel-SD 93 konferenca, Bled 1993, 311-316.
- /22/ D. Resnik, U. Aljančič, D. Vrtačnik, S. Amon, Bossed diaphragm with compensated convex corner mask, Miel-SD konferenca, Nova Gorica 1996, 321-326.
- /23/ L.Ristic, Editor, Sensor Technology and Devices, Artech House, 1994.
- /24/ S.M. Sze, Semiconductor Sensors, John Wiley and Sons, 1994.
- /25/ Q.Y. Tong, U. Goesele, A model for low temperature bonding and its applications, Journal of Electrochemical Society, Vol. 143, No. 5, maj 1996.
- /26/ A. Baertholf, M. J. Vellekoop, IC-compatible silicon to silicon wafer bonding, Sensors and Actuators A (60), 1997, 208-211
- /27/ D. L. Polla, L. F. Francis, ferroelectric thin films in microelectromechanical system applications. MRS bulletin, July 1996.
- /28/ S. Watanabe, T. Fujii, T. Fujii, PZT thin film actuator/sensor for AFM, Proc. on X. IEEE Int. Symp. Of Ferroelectrics, ISAF 96, East Brunswick, N.J., 1996, 199-201.