

# Szilícium izotróp és anizotróp marási technológiái

Fürjes Péter, Pongrácz Anita, Fekete Zoltán

E-mail: [furjes@mfa.kfki.hu](mailto:furjes@mfa.kfki.hu), [www.mems.hu](http://www.mems.hu)



# Mikromechanika

MEMS: a „2D” IC technológia  $\Rightarrow$  3D szerkezetek

- membránok, felfüggesztett elemek, mozgó alkatrészek,
- mikrofluidikai alkalmazások: csatornák, üregek, reaktorok stb.

## Mikromegmunkálás:

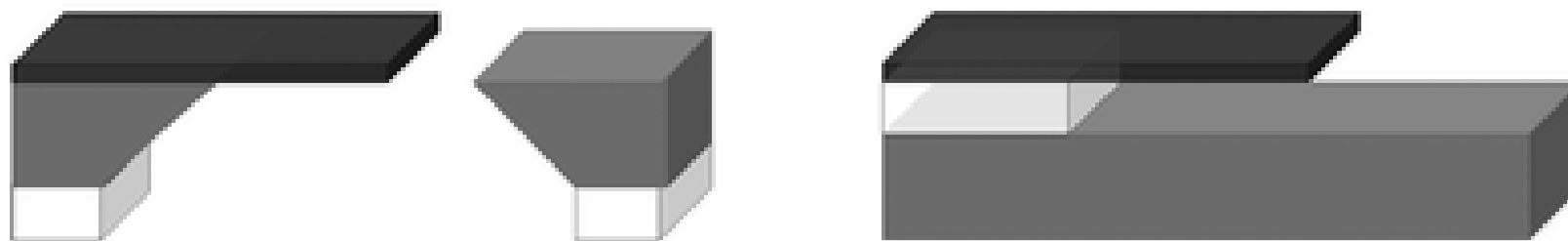
- eljárások és eszközök: döntő többségében eltérnek a hagyományos mechanikai megmunkálásoktól
- elsősorban „száraz” ill. „nedves” kémiai marások és elektrokémiai módszerek, de klasszikus eljárások is lehetnek (laser, v. gyémánttárcsás vágás)

jellemző méretek: 1-500  $\mu\text{m}$

Si kristály vastagsága 380-500-1000  $\mu\text{m}$



## Tömbi vs. felületi mikrogépészet



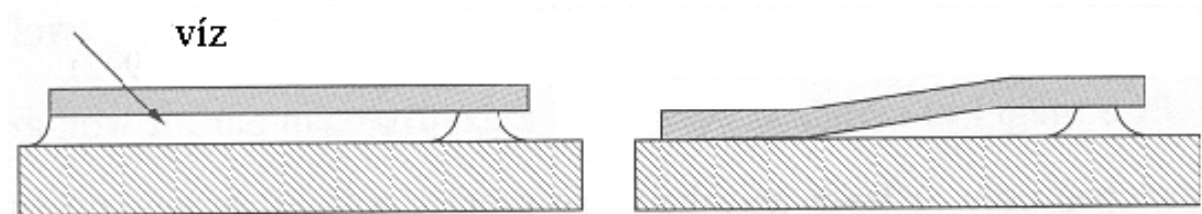
	Tömbi	Felületi
<i>Mérettartományok</i>	$2-3 \mu\text{m} < a < 100-500 \mu\text{m}$	$a < 2-3 \mu\text{m}$
<i>Termikus szigetelés</i>	+	-
<i>Mechanikai stabilitás</i>	+	-
<i>Membránok?</i>	egykristály	Amorf v. polikristályos

**harmadik lehetőség:** Egykristályos anyagból a felületi mikromechanikára jellemző mérettartományok : Pl. "Smart Cut"

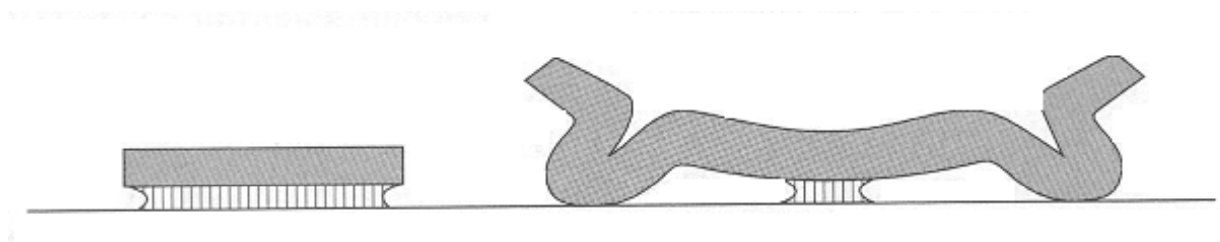
-  Device Layer
-  Silicon Wafer
-  Silicon Oxide

# Felületi mikromechanika

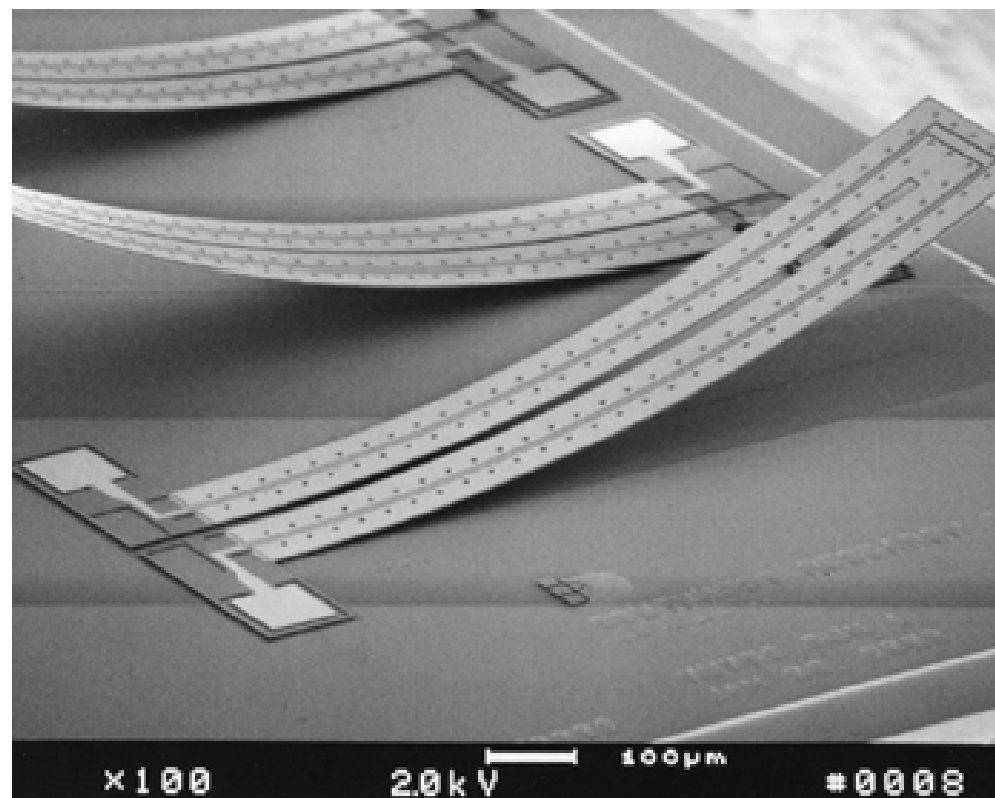
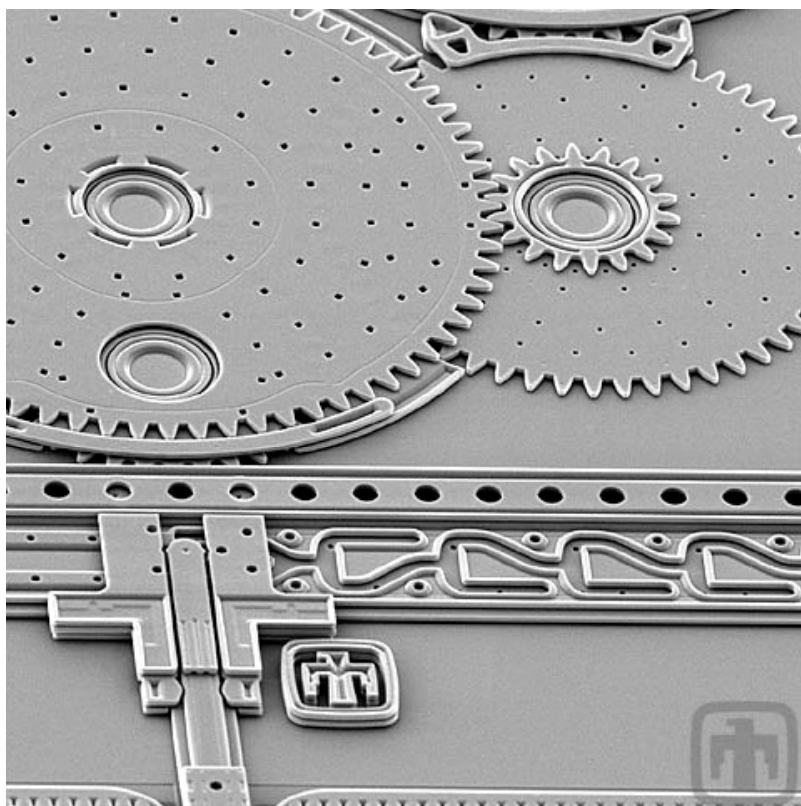
Jellegzetes hiba: letapadás



Megoldás: beépített ütköző v. perforált alakzatok v. száraz marások



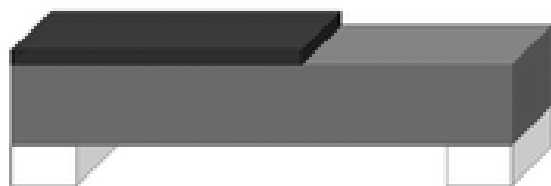
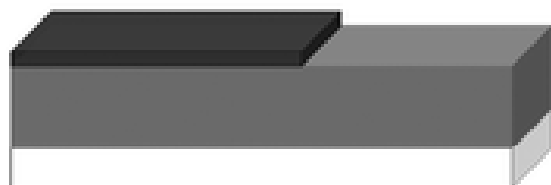
## Példák felületi mikromechanikára



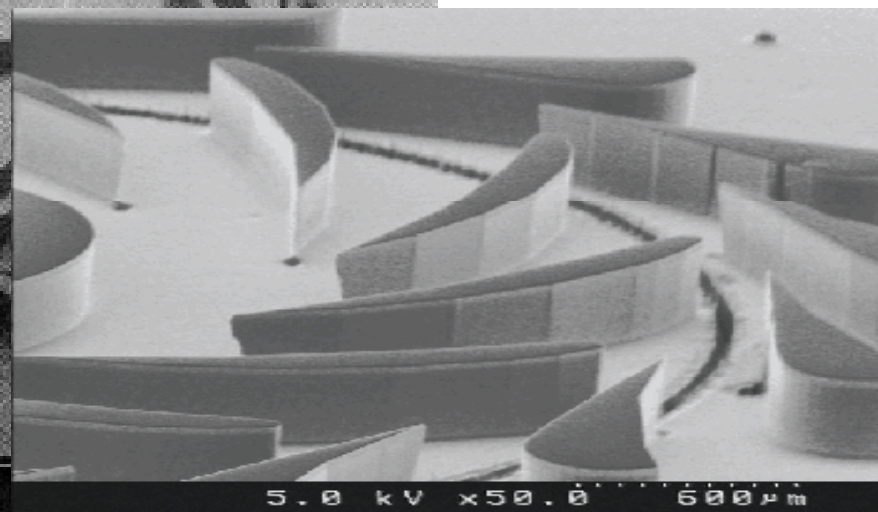
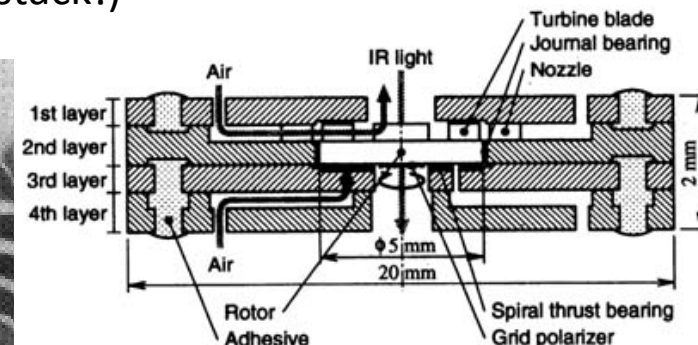
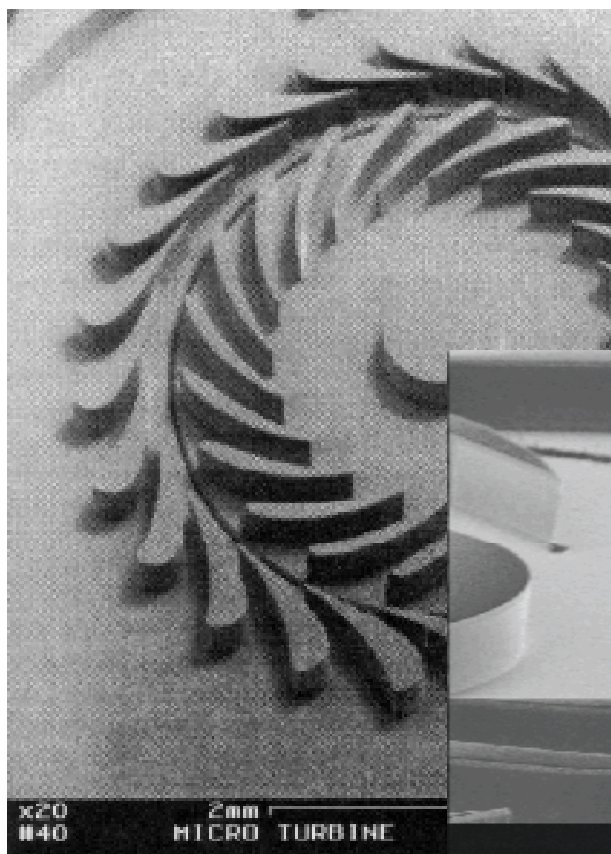


# Tömbi mikromechanika

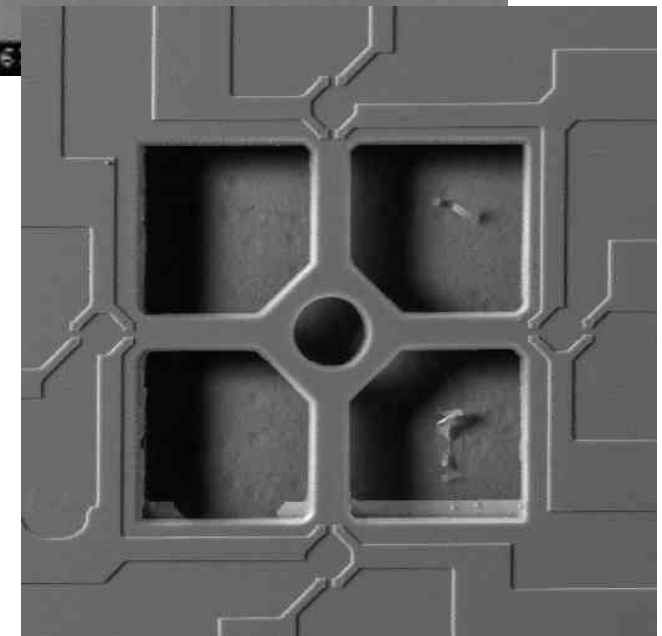
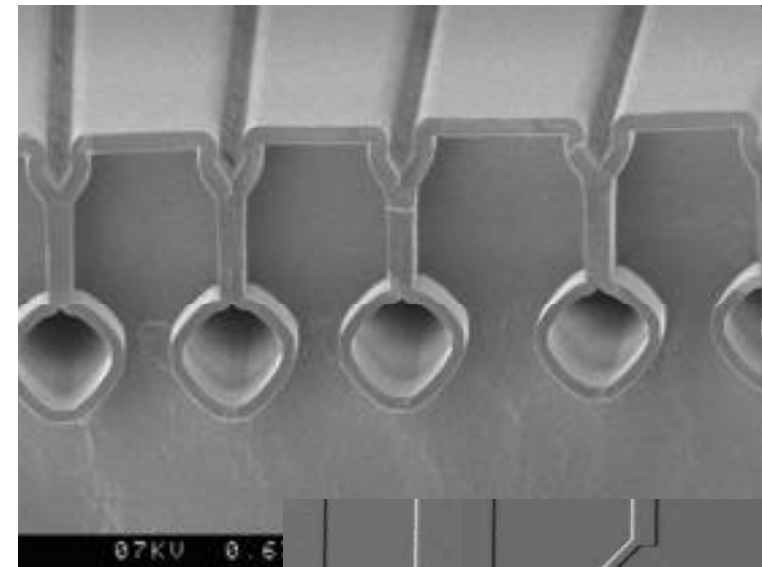
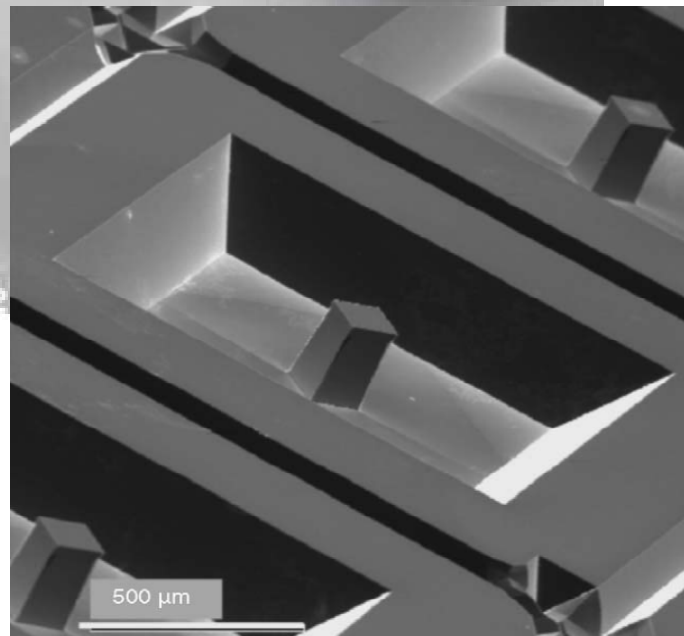
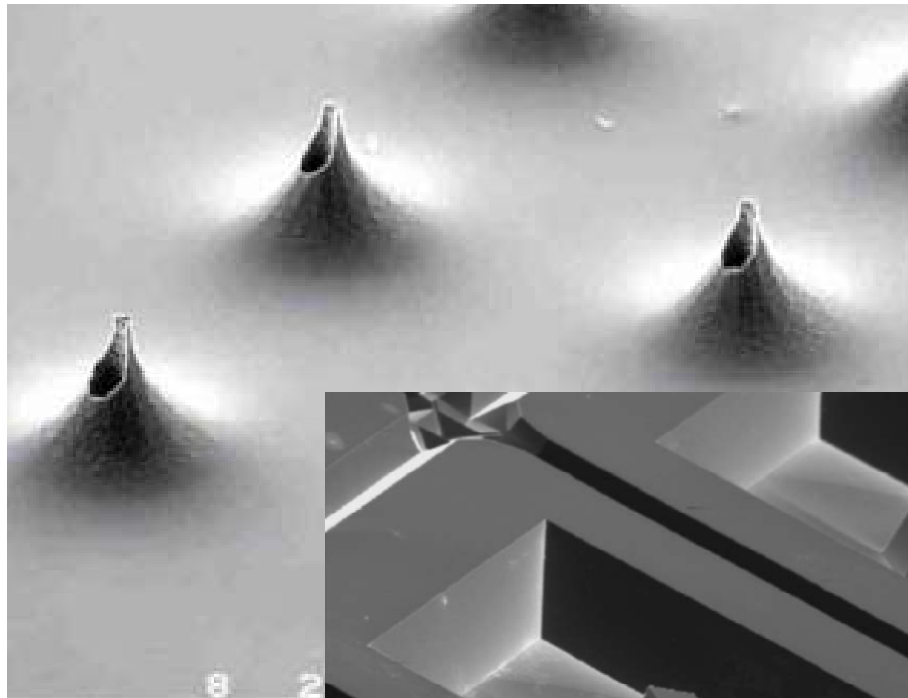
-  Device Layer
-  Silicon Wafer
-  Silicon Oxide



MIT gázturbina (4 wafer-stack!)



# Tömbi mikromechanika



# Si kémiai marása

## A marási eljárásokkal szemben támasztott követelmények:

- egyenletes marási sebesség a teljes hordozó felületén
- nagy szelektivitás a maszkoló rétegre (általában fotolakk, de más is lehet)
- nagy szelektivitás a hordozó rétegre ( $v_{\text{réteg}}/v_{\text{hordozó}} > 10..100$ )
- a marandó vékonyrétegek tipikus méretének megfelelő marási sebesség ( $\approx 0,1-1 \mu\text{m}/\text{perc}$ )
- lehetőleg kémiai reakció kontrollált legyen (nem transzportfolyamat által)



# Szelektivitás a maszkoló anyagra

Definíció:

$$S = \frac{\text{hordozó marási sebessége}}{\text{réteg marási sebessége}}$$

<i>Material</i>	<i>Etchants</i>	<i>Selective To</i>
Si	HF, HNO <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> COOH	SiO <sub>2</sub>
Si	KOH	SiO <sub>2</sub>
SiO <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> , HF	Si
SiO <sub>2</sub>	HF, NHO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	Si
SiO <sub>2</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , NHO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	Si
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub>
Al	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>

Etchant	Etch rate ratio		Etch rate (absolute)		
	(100)/(111)	(110)/(111)	(100)	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub>
<b>KOH</b> (44%, 85°C)	<b>300</b>	<b>600</b>	1.4 μm/min	<1 Å/min	14 Å/min

# Anizotrópia foka

$$\text{Anizotrópia} = \frac{\text{Marás mélysége (y)}}{\text{Oldalirányú alámarás (x)}}$$

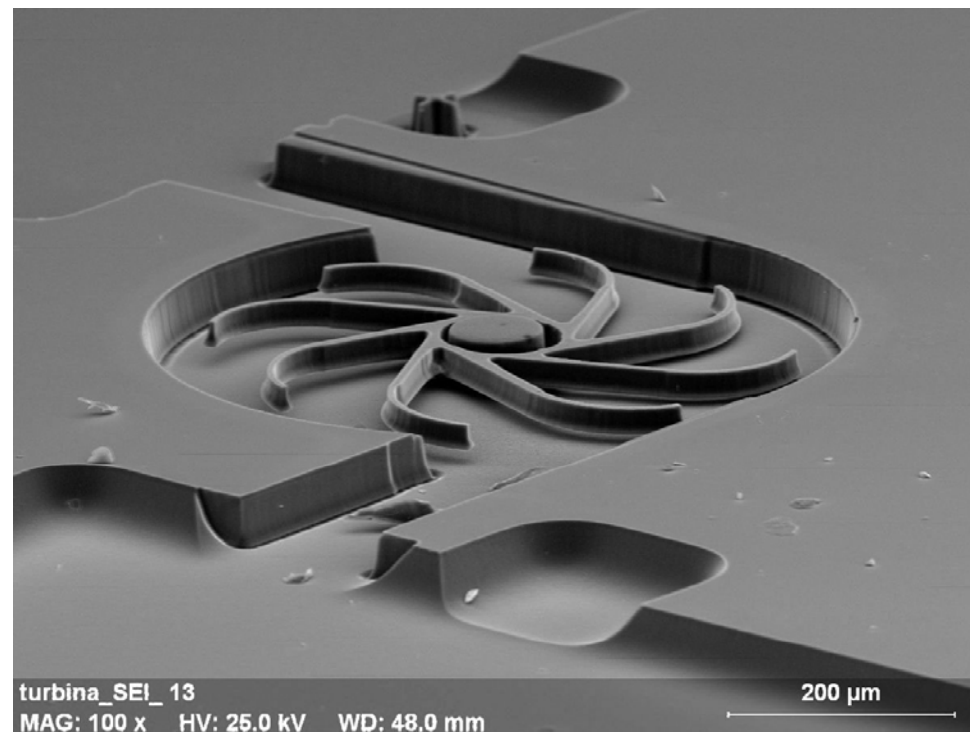
Izotróp  $\rightarrow x = y$

Anizotróp  $\rightarrow x \ll y$

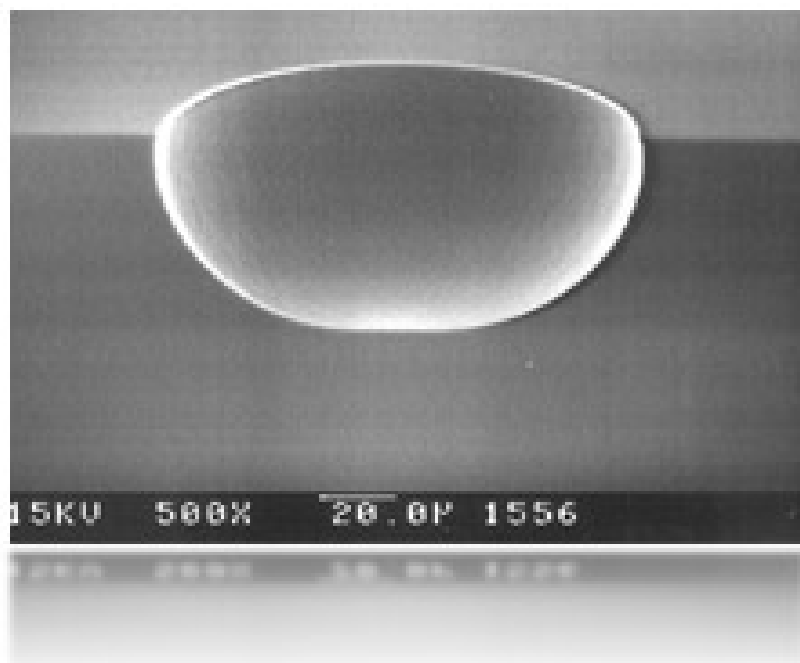


- Izotróp marási eljárások:  
HF/HNO<sub>3</sub> rendszer (poli-maró), pórusos Si marás
- Anizotróp marási eljárások:  
Lúgos marószerek (KOH, NaOH, EDP, TMAH stb.)
- Átmeneti eljárások: plazmás marások (pl. RIE)

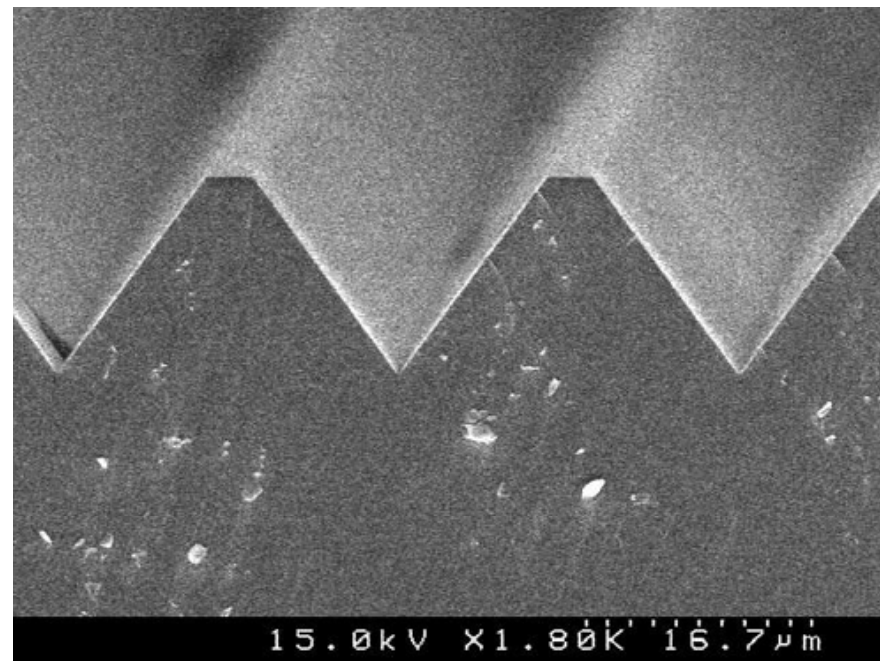
# Nedves kémiai marások



## Marási profilok



Izotróp: a tér minden irányában egyenletes a marási sebesség (pl. poli-maró - HF-HNO<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>COOOH )

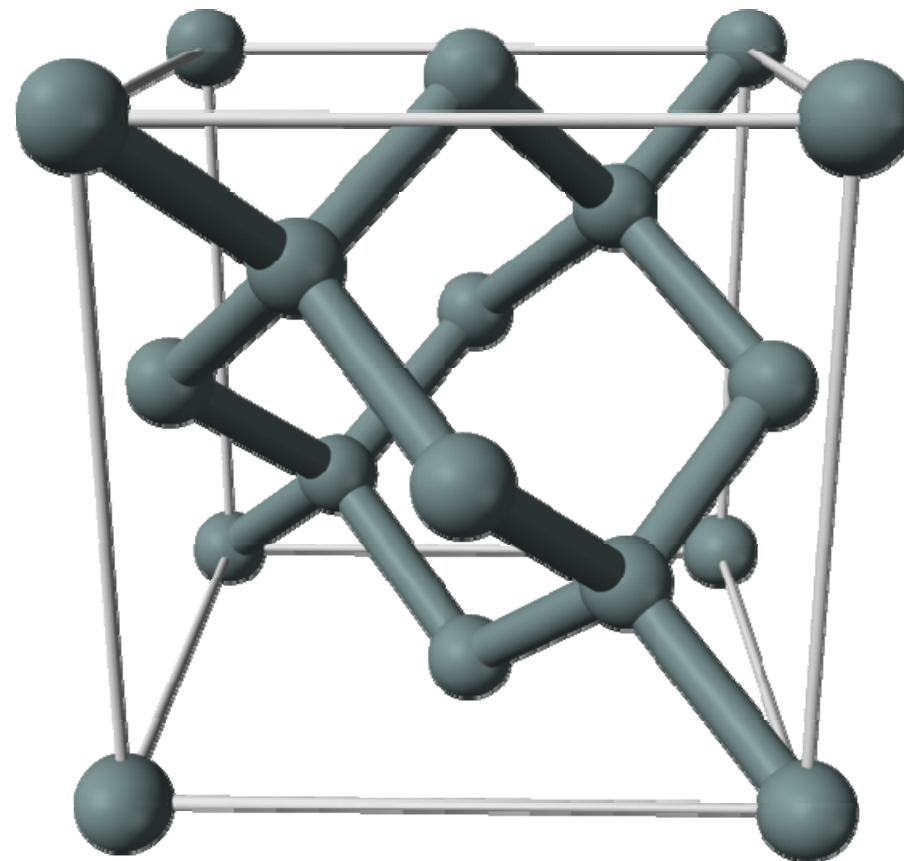
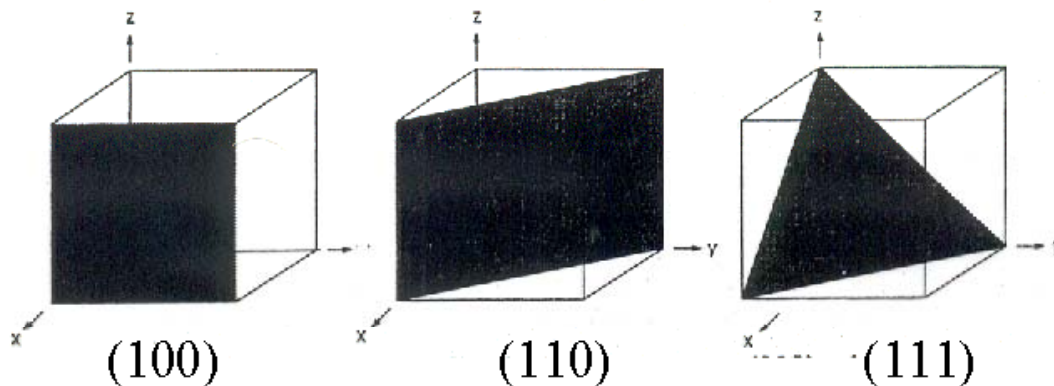


Anizotróp: a különböző kristálytani irányokban más és más a marási sebesség (pl. lúgos maró – KOH)

# Marási sebesség irányfüggése

Szilícium rácsszerkezete: gyémántrács

Legegyszerűbb kristálytani síkok:



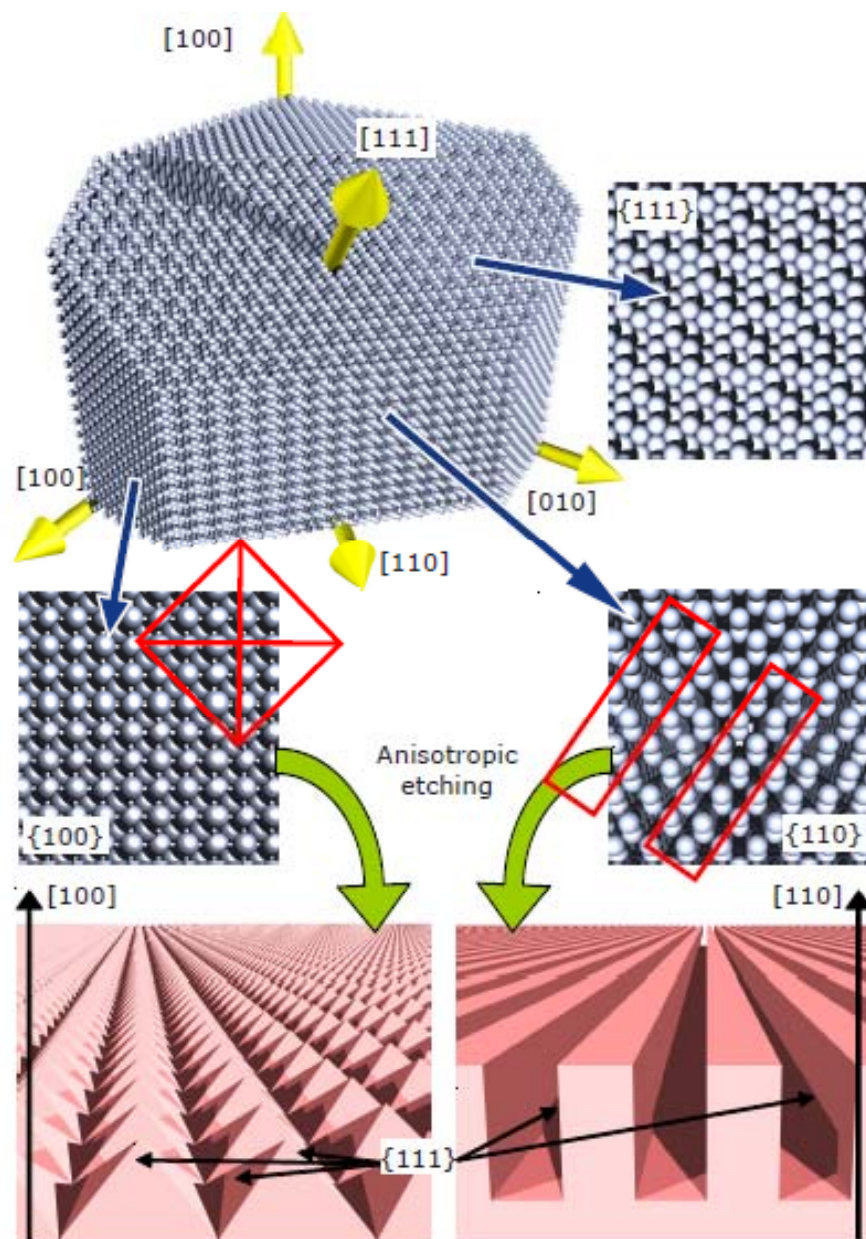
Si-Si kötési energia:

$$E_{\sigma(\text{SiSi})_{(111)}} \gg E_{\sigma(\text{SiSi})_{(100)}} > E_{\sigma(\text{SiSi})_{(110)}}$$

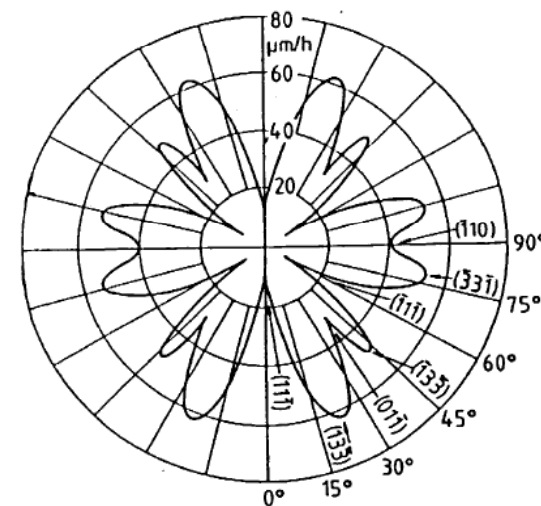
Marási sebesség:

$$v_{\langle 111 \rangle} \ll v_{\langle 100 \rangle} < v_{\langle 331 \rangle}$$



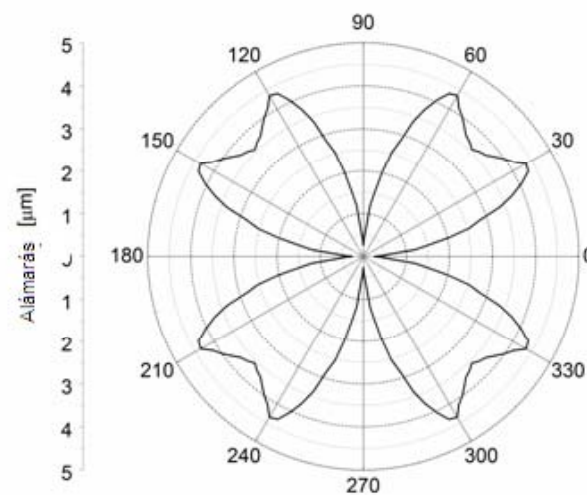
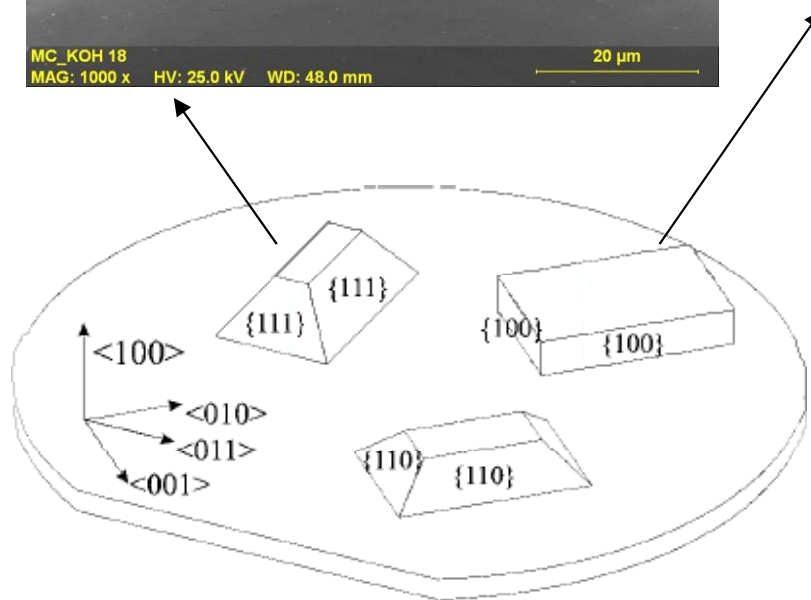
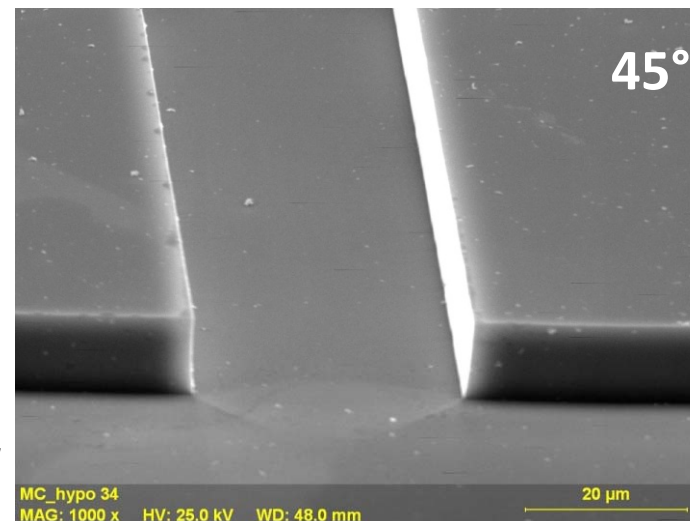
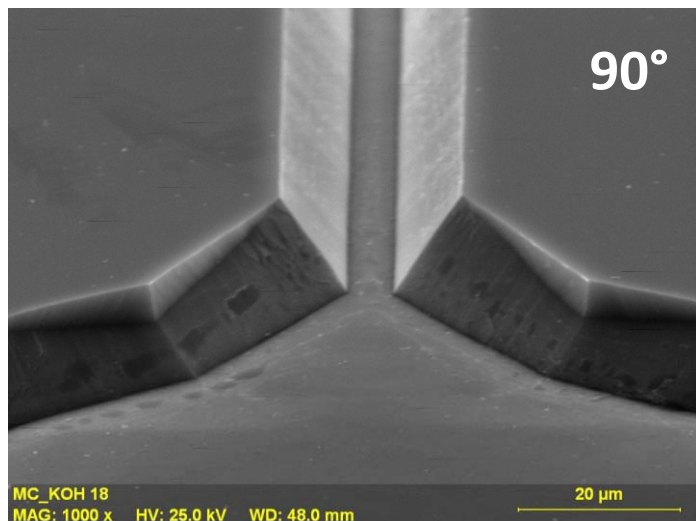


## Marási anizotrópia KOH marószerben



Szelettípus és orientáció is számít!

# Maszkorientálás és anizotrópia



# Si izotróp marása

## HF/HNO<sub>3</sub> rendszer marási mechanizmusa

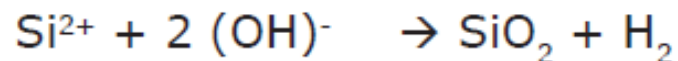
(1) NO<sub>2</sub> képződés



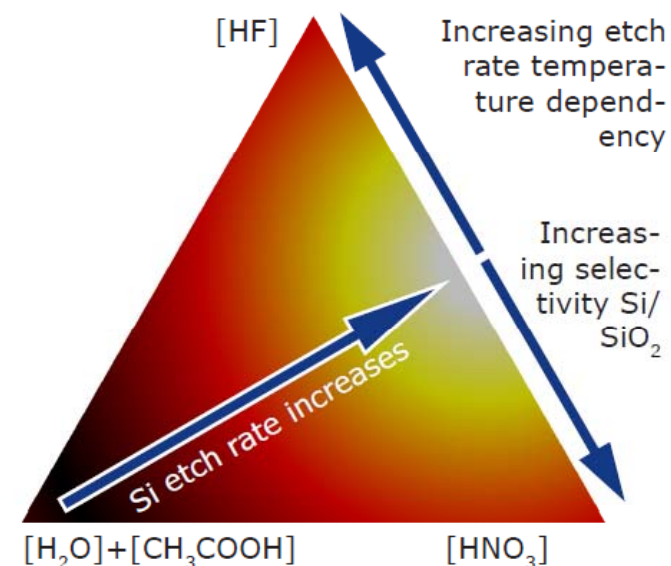
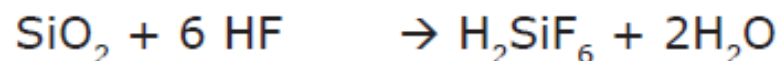
(2) Si oxidációja NO<sub>2</sub> által



(3) SiO<sub>2</sub> képződés



(4) SiO<sub>2</sub> marása



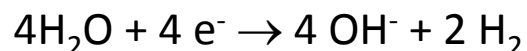


# Si anizotróp lúgos marása

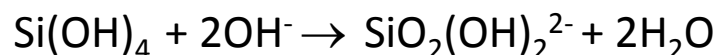
- OXIDÁCIÓ



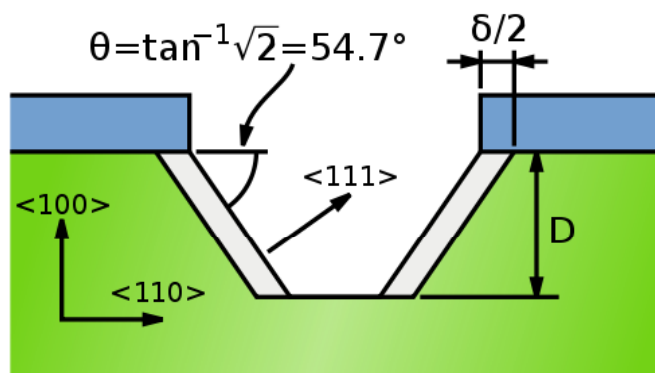
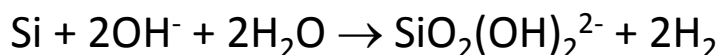
- REDUKCIÓ



- OLDÓDÁS



## Bruttó reakció



A marási sebesség függ:

### 1) Koncentrációtól

$$R \cong [\text{H}_2\text{O}]^4 \cdot [\text{KOH}]^{1/4}$$

### 2) Hőmérséklettől

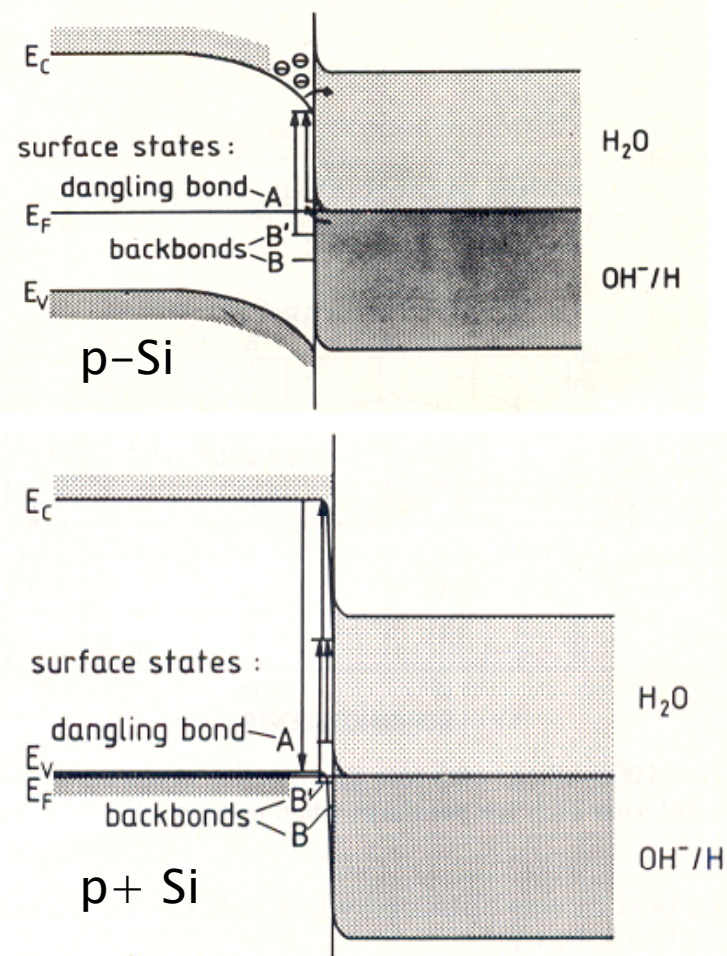
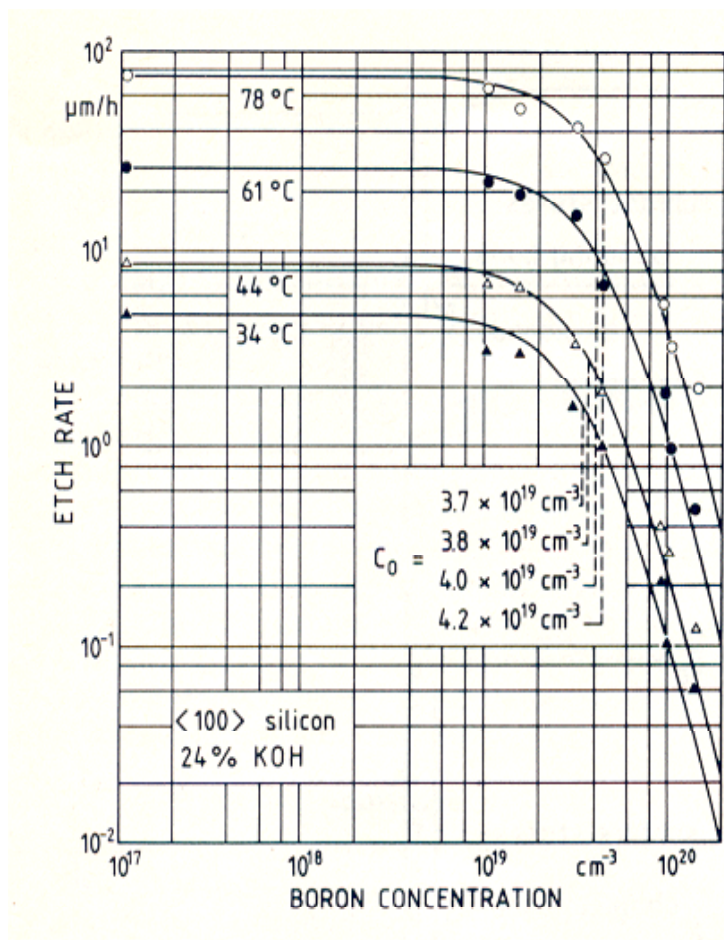
$$R = R_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{kT}}$$

### 3) Reakciótermékek diffúziójától

Nagy szelektivitás a hordozóra:

$$S = R_{\langle 100 \rangle} / R_{\langle 111 \rangle} = 300$$

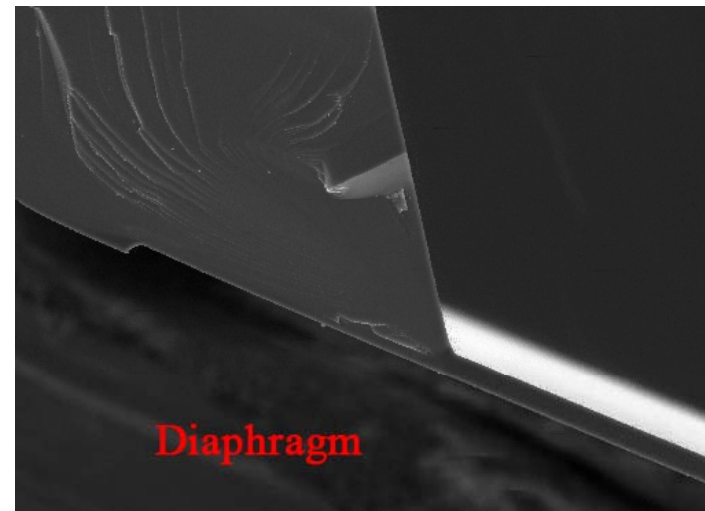
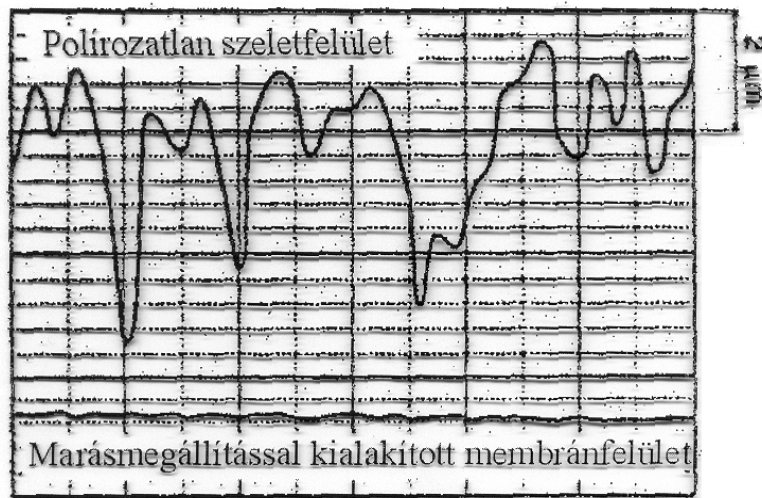
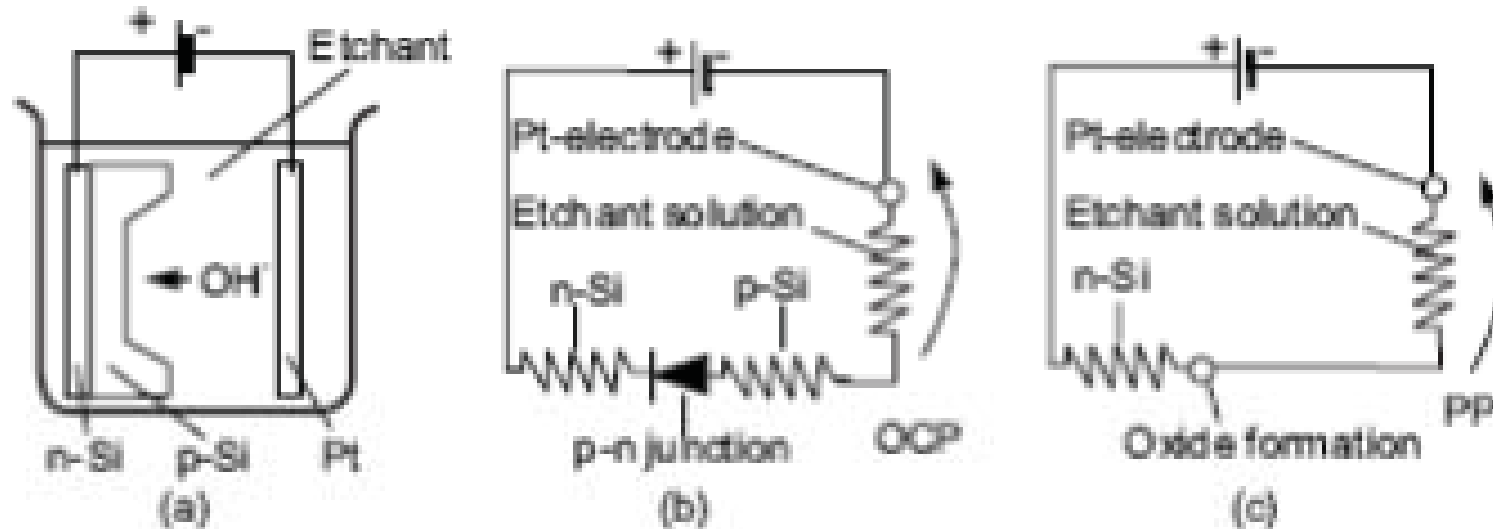
# Marásmegállítás bór adalékolással



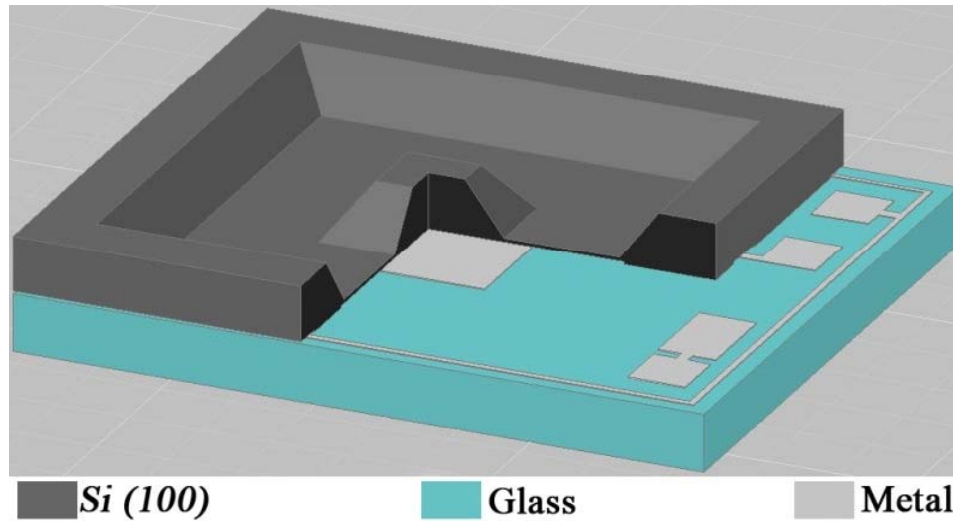
$c_B > 10^{19} \text{ cm}^{-3} \rightarrow$  technológiai korlátok, mechanikai feszültség, ~~elektronika~~



# Elektrokémiai marásmegállítás - ECES



# Nyomásmérő szenzor



# Si elektrokémiai marása

Szubsztrát:

(100) p v. p<sup>+</sup>-Si,  
( $\rho=0.005 - 30 \Omega\text{cm}$ )

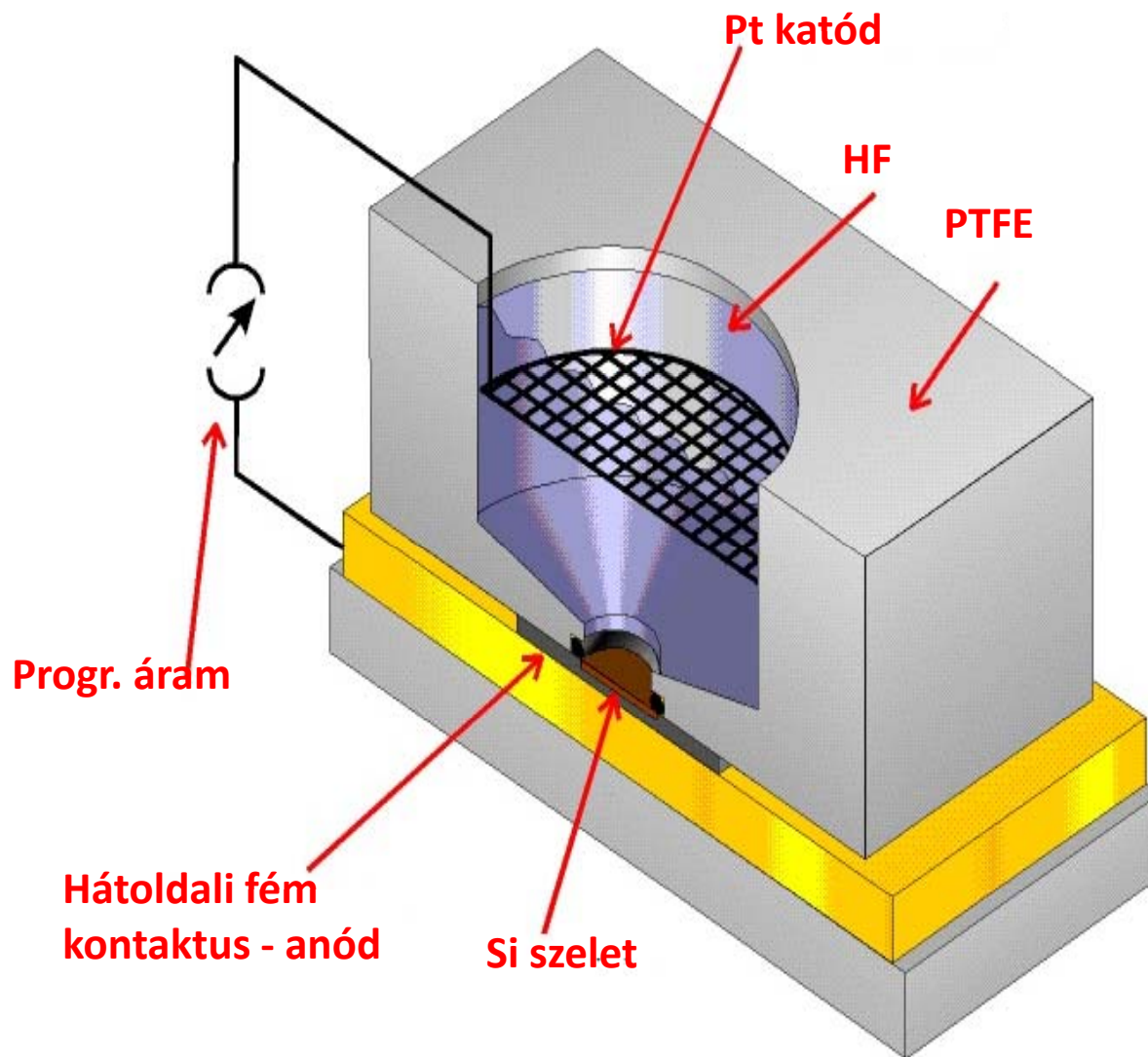
Elektrolit:

HF:etanol (7:3)

Áramsűrűség:

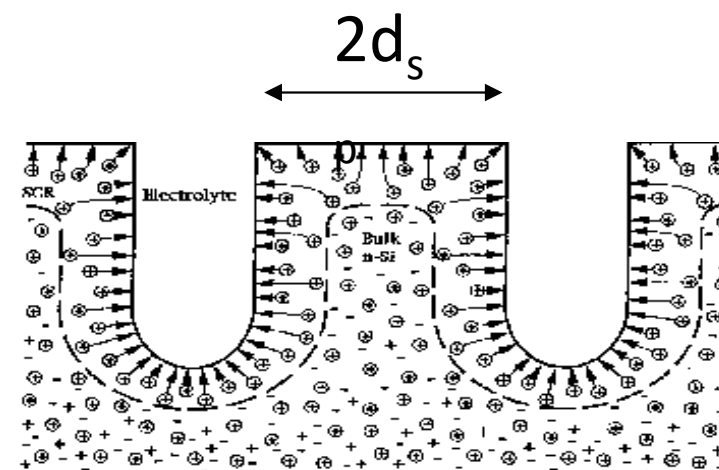
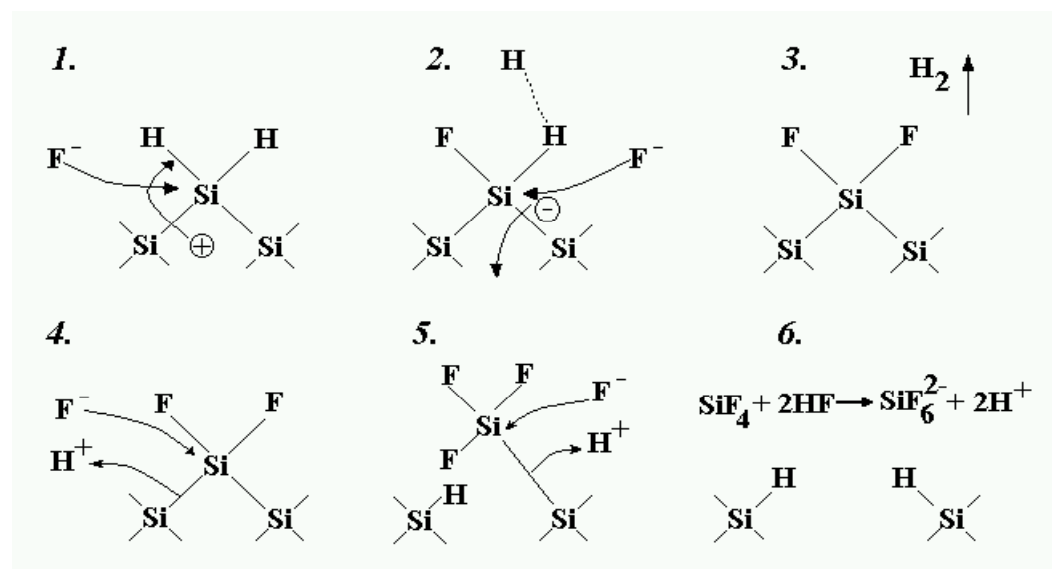
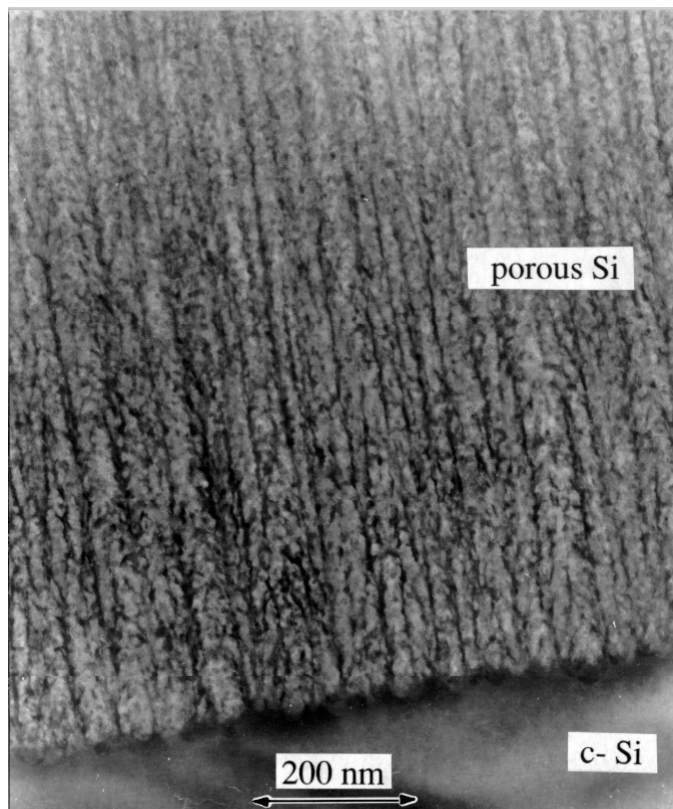
$J=5-100\text{mA}/\text{cm}^2$

Hátoldalon  
fém v. elektrolit  
kontaktus





# Pórusos Si - Marási mechanizmus



# A pórusos réteg jellemzői

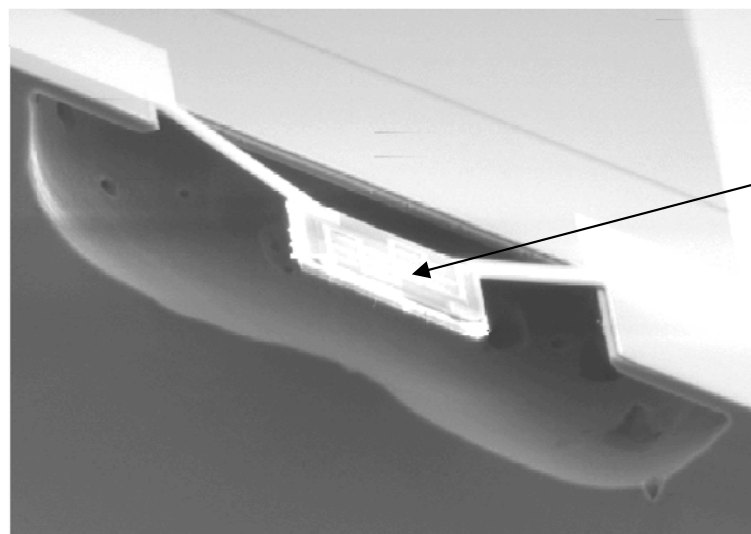
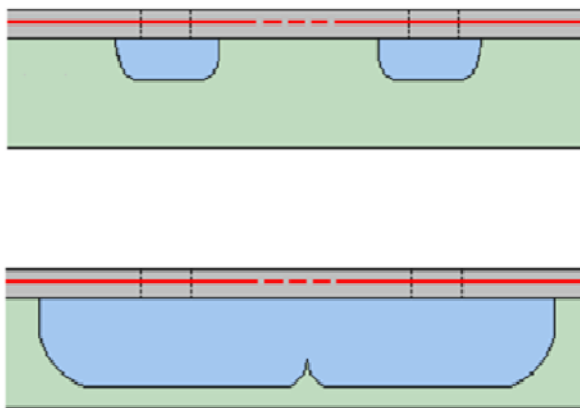
- Kis áramsűrűségnél 2-100nm-es pórusok az egykristályban: mikro (1-5nm), mezo (5-50nm), makro (50nm<)
- Si falvastagság 1-10nm-es nagyságrend
- Pórusos Si réteg gyorsan és gyakorlatilag teljesen **szelektíven kioldható** az egykristályos Si-ból
- **Szelektíven előállítható** p , ill. p<sup>+</sup> rétegben míg az n- Si érintetlen marad
- Maszkoló réteg alatt **izotróp marási profillal** nő a pórusos réteg
- Pórusos Si rétegnövekedés (mart réteg vastagsága) egyenletessége  $\pm 1-10 \%$
- A **porozitás** (üreg/Si) **változtatható**





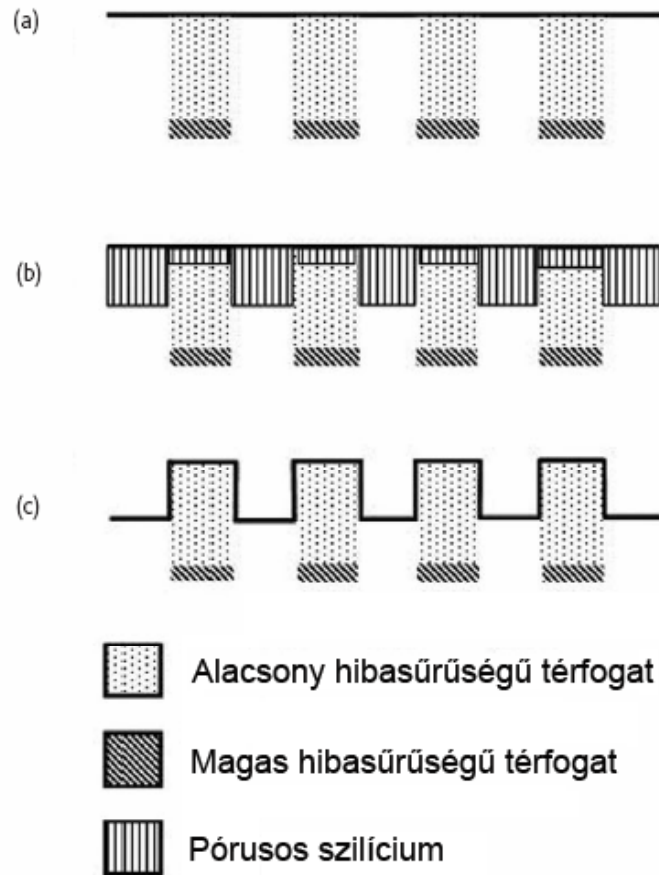
# Pórusos Si mikromechanikai alkalmazásai

- Feláldozandó segédréteggént (sacrificial layer)  
→ előállítás, szelektív kioldás
- Funkcionális szerkezeti réteggént, pl.:
  - gyenge hővezetés → hőszigetelő réteg,
  - nagy felület → adszorbens, (bio)kémiai érzékelő, katalizátor
- Beállítható törésmutató  
→ optikai elemek és alkalmazásaik



n-Si, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,  
SiN<sub>x</sub>, SiC

# Si megmunkálása mikronyalábbal

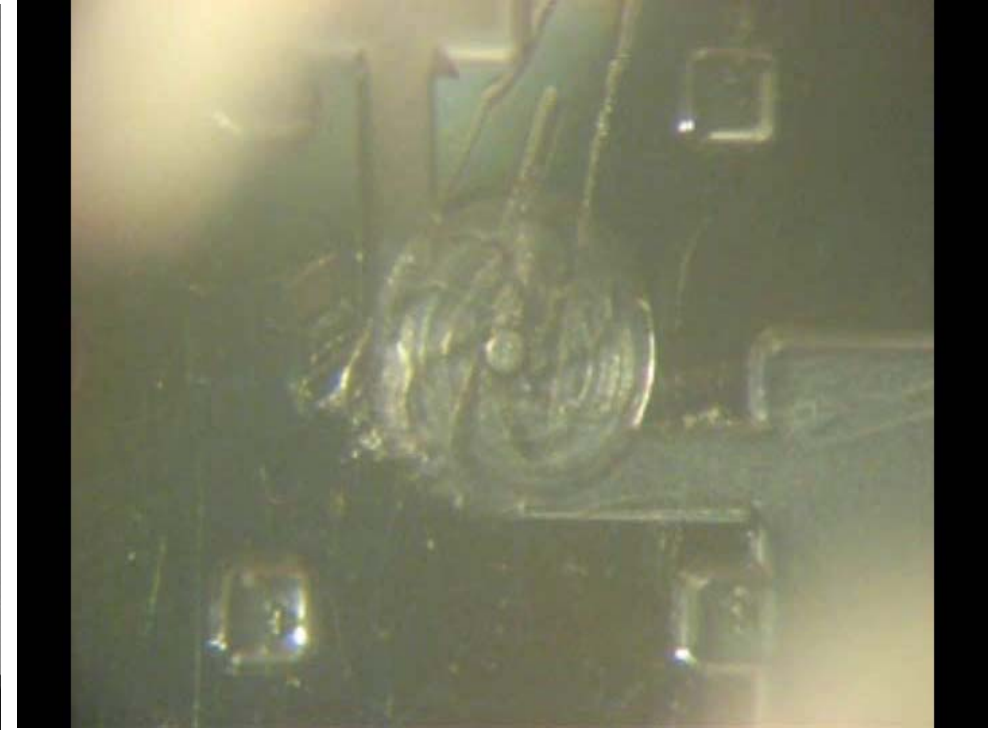
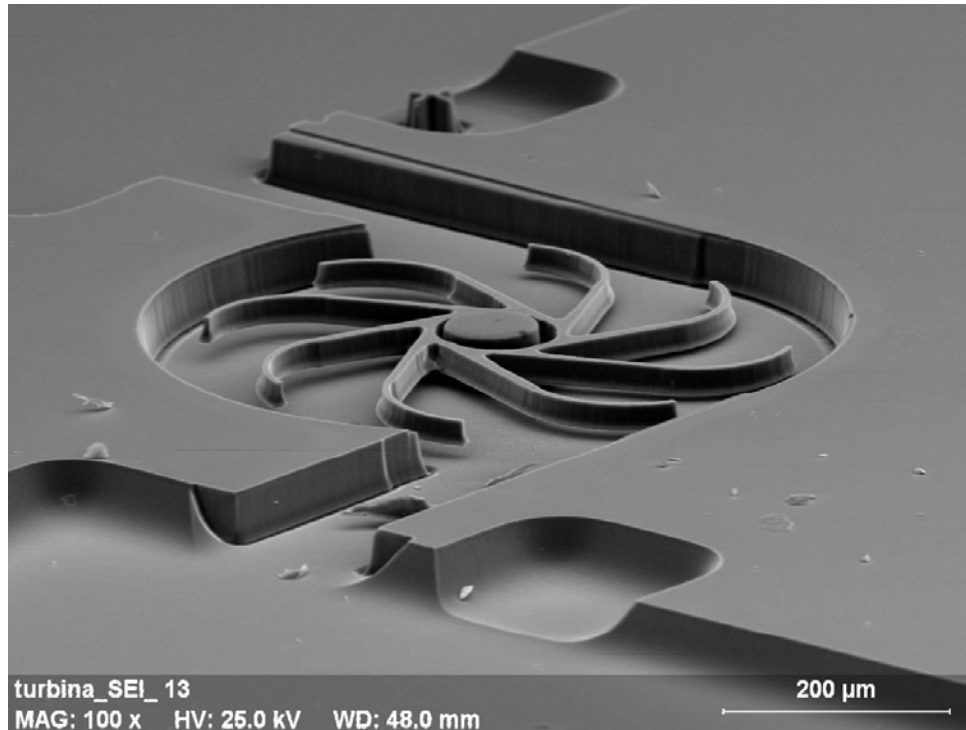


a.) Protonnyalábos besugárzás

b.) A besugárzott szelet elektrokémiai marása higított HF oldatban

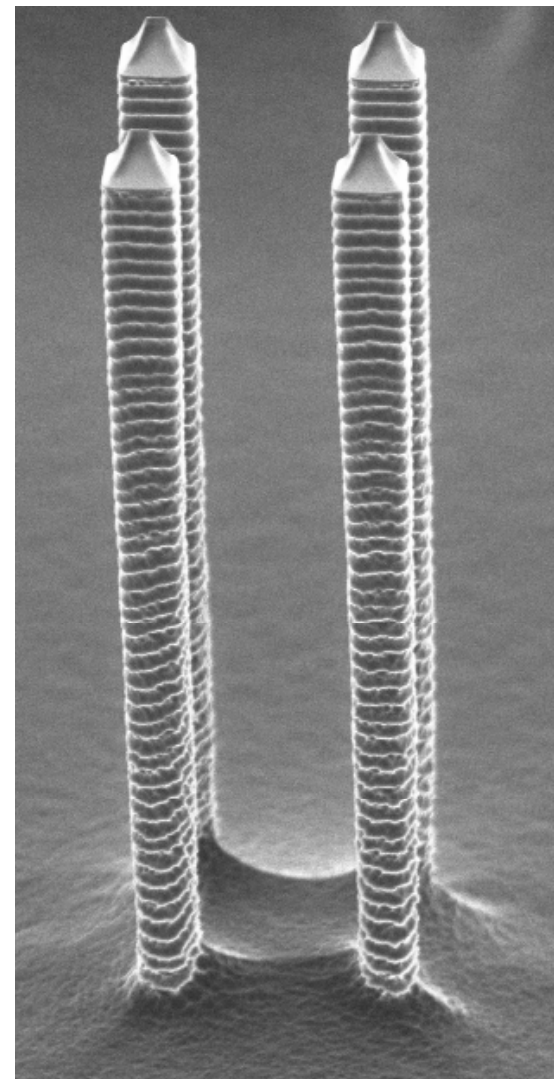
c.) Pórusos szilícium eltávolítása higított KOH oldatban

# Technológia demonstrálása

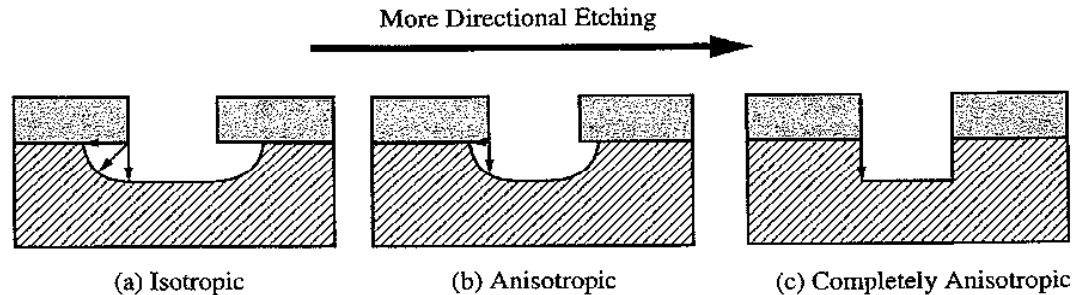


***MFA és ATOMKI: Rajta I., Fürjes P., Fekete Z., Dücső Cs.***

# Szárazmarások



# Marások szerepe a mikrotechnológiában



Cél:

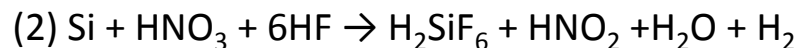
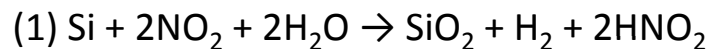
3D struktúra kialakítása

**Figure 10-3** Etch profiles for different degrees of anisotropic, or directional, etching: (a) purely isotropic etching; (b) anisotropic etching; (c) completely anisotropic etching.

## Nedves marás

- Folyékony marószer
- Kémiai folyamat

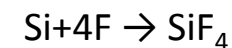
Si nedves kémiai marása:  $\text{HNO}_3 + \text{HF}$  elegyében



## Száraz marás

- Gáz fázisú marószerből plazma
- Kémiai és fizikai folyamat

Si száraz marása: halogén alapú plazmákban





# Plazma marások jellemzői I.

## Plasma Glow

- Alacsony gáz nyomás (1 mtorr-1 torr)
- Nagy elektromos teret kapcsolunk az elektródákra, 13.56 MHz RF
- Gáz atomok egy része ionizálódik :  $e^- + \text{ionok}$

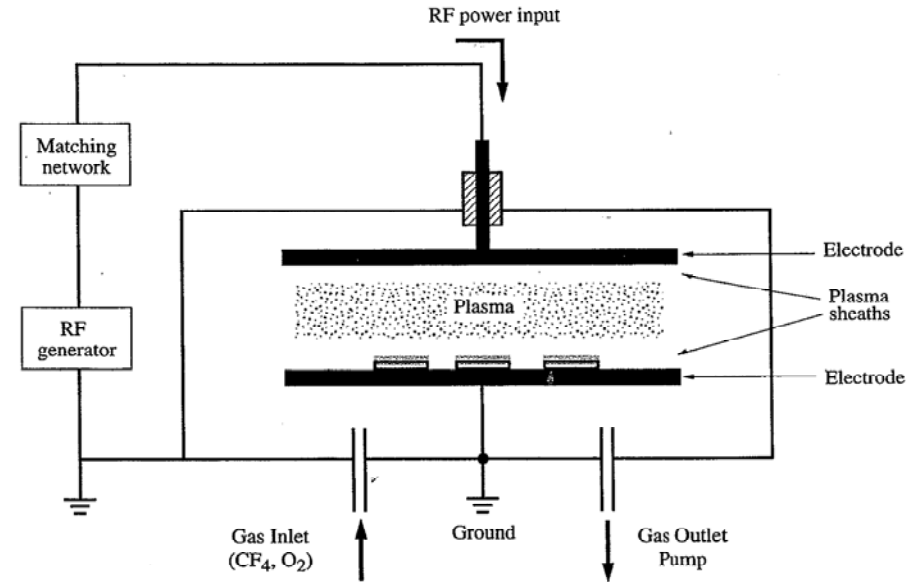
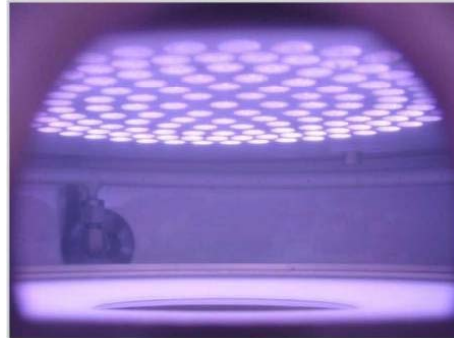
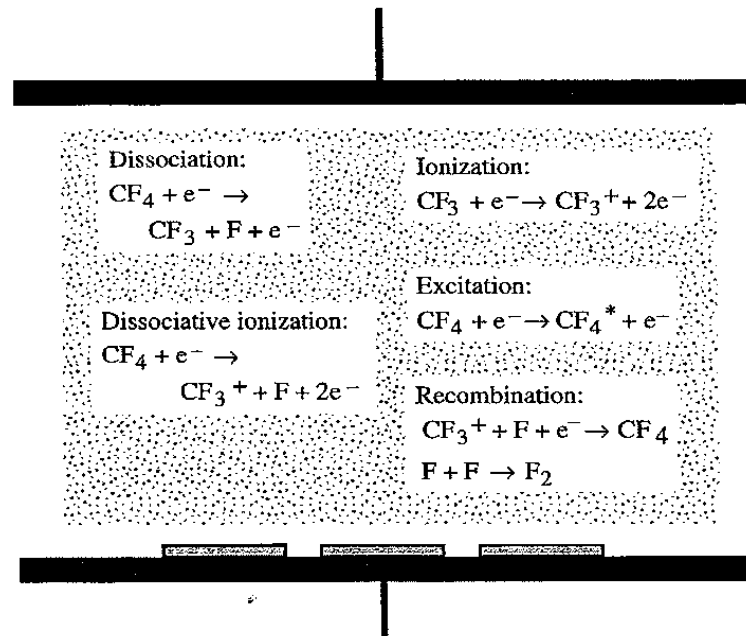


Figure 10-7 Schematic diagram of an RF-powered plasma etch system.

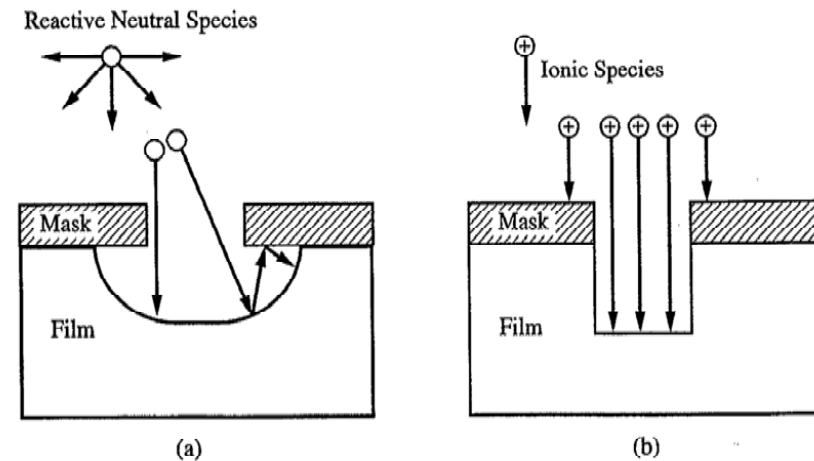
**plasma glow** – vezető gáz (ionok, szabad gyökök, elektronok, semleges részek), a gyorsan mozgó elektronok gerjesztik a részecskéket ezek relaxálódnak és fotont bocsátanak ki

# Marási mechanizmusok

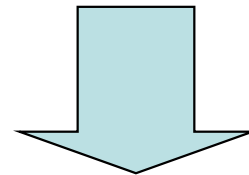
- ☺ Hatékonyabb **kémiai** marás reaktív gyökök jelenlétében (pl. atomos F)
- ☺ Irányított anizotróp **fizikai** marás töltött részecskékkel (sűrűbb struktúra)



**Figure 10-9** Typical reactions and species present in a plasma used for plasma etching.

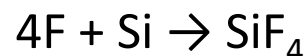
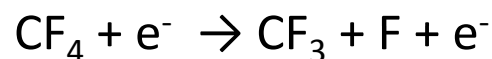


**Figure 10-11** Fluxes of species in plasma etching: (a) fluxes of reactive neutral chemical species (such as free radicals), with a wide arrival angle distribution and low sticking coefficient; (b) fluxes of ionic species, with a narrow, vertical arrival angle distribution and high sticking coefficient (assumed equal to 1).



# Kémiai marás

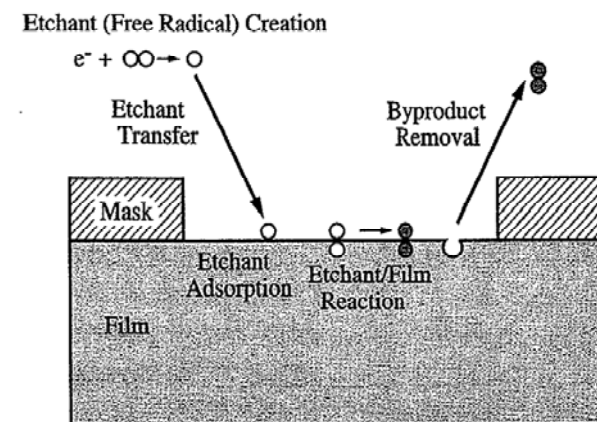
- Szabad gyökök (semleges, nemkötő elektronpárral rendelkeznek) – igen reaktív



A reakciótermékeknek **el kell távoznia** a felületről, hogy a marás folytatódhasson - volatile

**Adalék gázok** segíthetik a több reaktív szabad gyök képződést, ezzel növelhetjük a marási sebességet!

pl. **O<sub>2</sub> gáz** a disszociált CF<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>-vel reagál, ezzel **megakadályozza a rekombinálódást** CF<sub>4</sub>-gyé, ezzel növeli a szabad F jelenlétét DE: túl sok O<sub>2</sub> túlságosan felhígítja a maró gázt!



**Figure 10-10** Processes involved in chemical etching during plasma etch process.

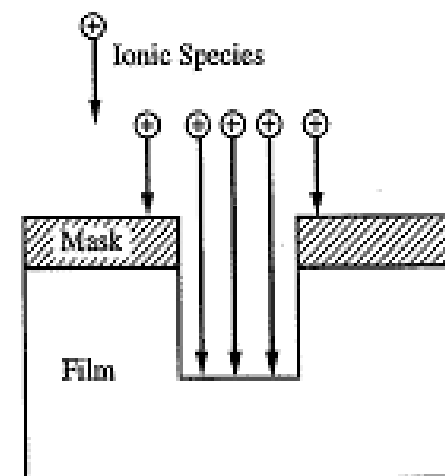
**Izotróp** a marás, mert

- Izotróp a sebesség szögeloszlása
- Kis felületi tapadási együttható (rengeteget „barangol”, míg reagál)

**Nagy szelektivitás érhető el**

# Fizikai marás

- $V_p$  miatt a pozitív ionok gyorsulnak az elektródák felé (az egyiken ül a szelet is)
- Anizotróp:
  - Az elektromos tér irányítottsága miatt a beérkező ionok irányítottan marnak
  - A tapadási együttható nagy – ha beüt mar, többet nem üt be
- Szelektivitás rossz



# Ion-segített marás

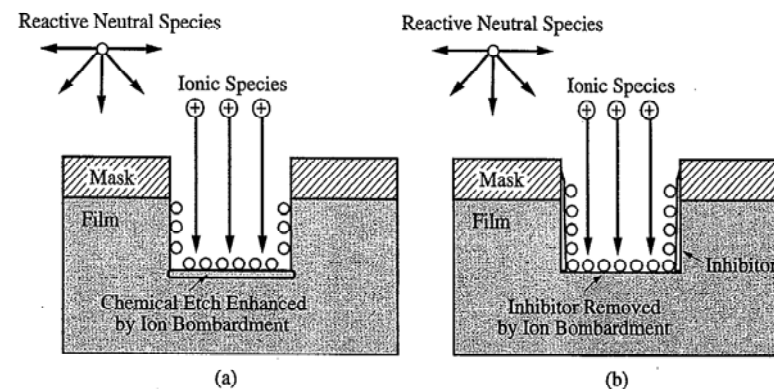
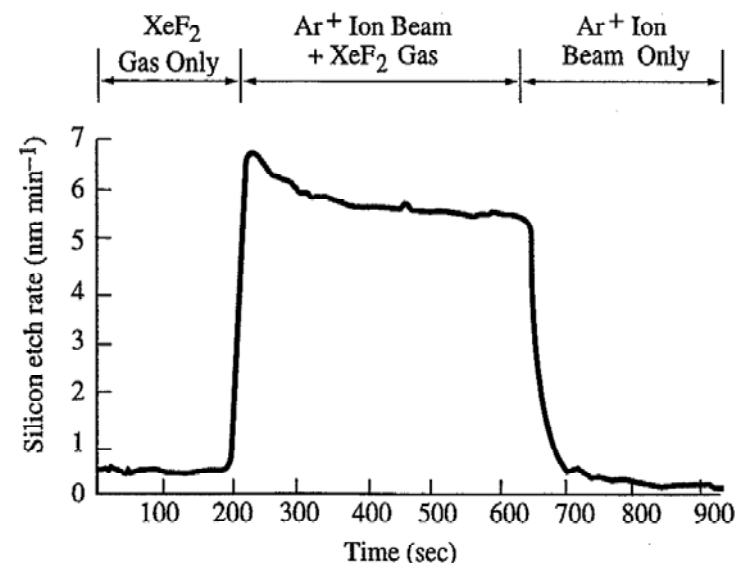
Ionok + semleges szabad gyökök nem függetlenül marnak:

- Marási sebesség nem az összeg (sokkal nagyobb)
- Profil nem a lineáris kombináció, hanem olyan, mint a fizikai marás esetén, ha növeljük a kémia komponenst, akkor nem a laterális, hanem a vertikális marási sebesség nő!
- Jó szelektivitás

Magyarázat:

**Ionbombázás a kémiai marás valamelyik komponensét segíti** (felületi adszorpció, marási reakció, reakciótermék képződés/eltávolítás), de anizotrópan

*Pl. hibahelyeken nagyobb valséggel van reakció*  
*Pl. inhibitor anizotróp eltávolítása Isd Bosch*



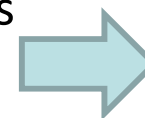
**Figure 10-13** Illustration of ion-enhanced etching. In (a) the chemical etch reaction is enhanced by ion bombardment. In (b) an inhibitor is formed which is removed by ion bombardment, allowing chemical etching to proceed. In both cases, anisotropic etching results.



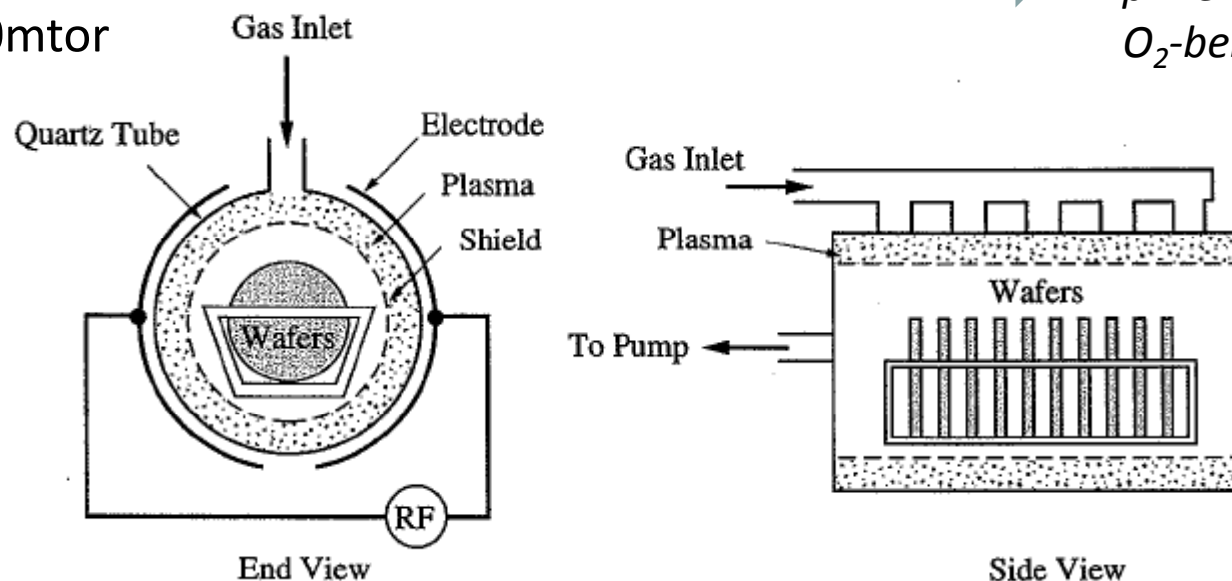
# Plazma maró berendezések I.

## Hengeres plazmamaró

- A szelet nem az elektródán ül, de sok elfér benne
- Izotróp kémiai marás, nagy szelektivitás, kis hibakeltés
- Egyenetlen kívülről befelé haladva
- $p=10-1000\text{mtor}$



Nem kritikus marási lépésekhez  
*pl. reziszt eltávolítás*  
*O<sub>2</sub>-ben (ashing)*

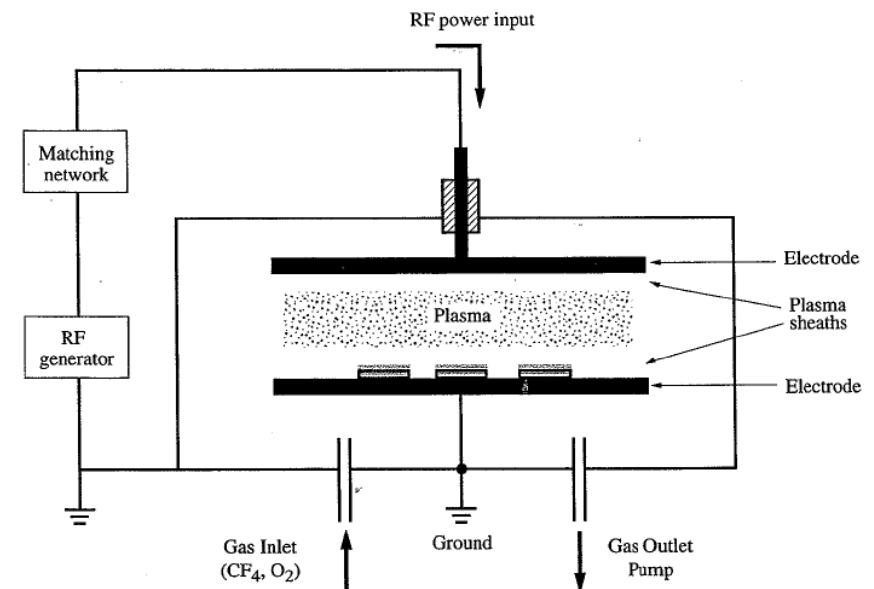


**Figure 10-15** Schematic illustration of barrel etch system, in which purely chemical plasma etching occurs.

# Plazma maró berendezések II.

## Sík plazmamaró

- Sík plazmamaró - Plazma mód
  - A szelet a földelt elektródán ül a másik felé nézve – egyenletesebb marás, főként kémiai, jó szelektivitással, enyhe anizotrópia
  - Ion bombázás is van, de nagyon gyenge, a feszültség esés 10-100V
  - A kisebbik elektróda porlódik
  - $p=10-500$ mtorr
  - ionkoncentráció  $\sim 10^9-10^{10} \text{cm}^{-3}$



**Figure 10-7** Schematic diagram of an RF-powered plasma etch system.

# Plazma maró berendezések III. – RIE

- Sík plazmamaró – RIE (Reactive Ion Etching) mód
  - A szelet a kisebbik elektródán ül, gyakran csak egy szelet
  - A nagyobbik a földelt elektróda, csatlakoztatva a kamra falához, jelentősebb a feszültség esés 100-800V tartományban (bias) - ion segített anizotróp marás lehetséges
  - kisebb nyomás esetén még irányítottabb a marás, de kisebb a plazma sűrűség is (10-100 mtorr), ionkoncentráció  $\sim 10^9$ - $10^{10}$  cm<sup>-3</sup>
  - kis marási sebesség 100 nm/perc
  - Rácshibák, töltődés, árkok (trenching)

### Példák:

SiO<sub>2</sub>: CHF<sub>3</sub>  
 poli-Si, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: SF<sub>6</sub>+ O<sub>2</sub>,  
 NF<sub>3</sub>  
 Al: Cl<sub>2</sub>, BCl<sub>3</sub>

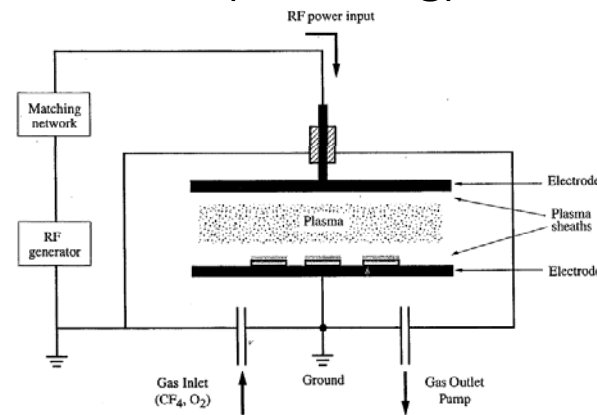


Figure 10-7 Schematic diagram of an RF-powered plasma etch system.

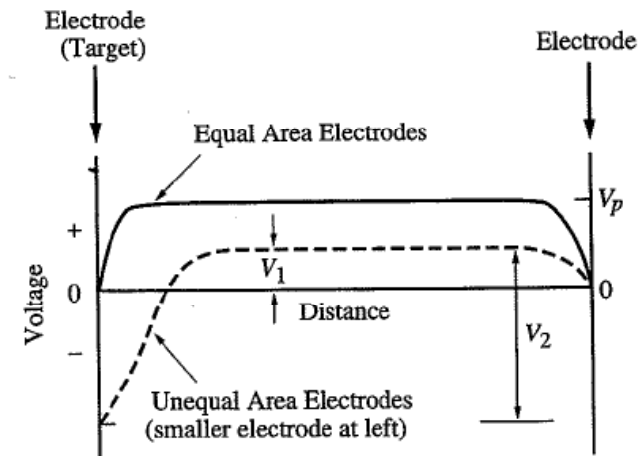
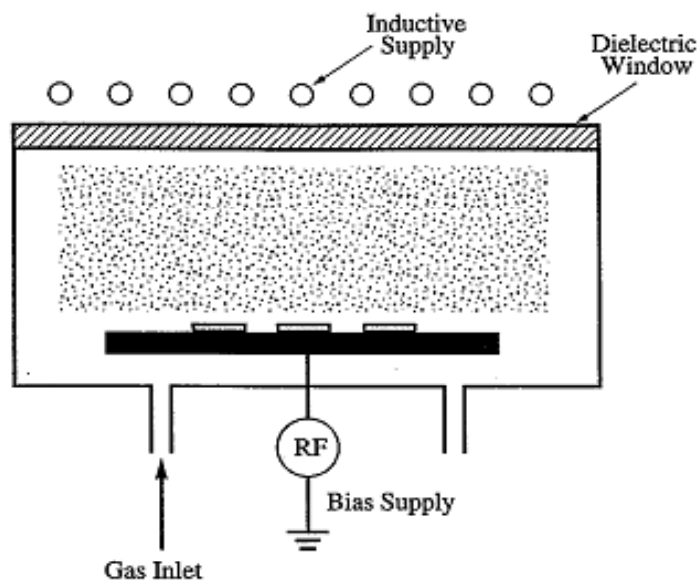


Figure 10-8 Steady-state voltage distribution in RF-powered plasma etch systems. (See Figure 9-27 and the associated text for a more complete discussion of this figure.)

# Plazma maró berendezések IV.

## HDPE - High Density Plasma Etching



**Figure 10-16** Schematic diagram of High-Density Plasma (HDP) etch system. This configuration is powered by an Inductively Coupled Plasma (ICP) source which produces and controls the high-density plasma. The RF wafer bias independently controls the ion energy.

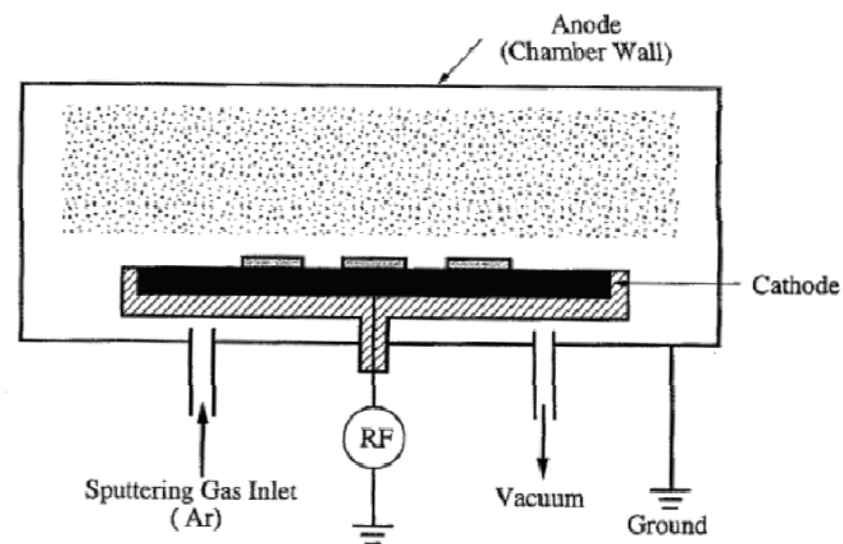
- **Plazma sűrűség és Ion energia** egymástól függetlenül
- ECR vagy ICP forrás  $10^{11}$ - $10^{12}$  ion/cm<sup>3</sup> sűrűségű plazmát, nagy sheath bias nélkül - így lehet kisebb nyomásokat használni 1-10 mTorr – még jobban irányított a marás (kevesebb ütközés a sheath-ben)
- RF forrás előfeszíti a szeletet, ez határozza meg a becsapódó ion energiáját, amit tarthatunk alacsonyan a nagy ionsűrűség mellett is – kisebb szubsztrát károsodás
- nagy marási sebesség: néhány  $\mu\text{m}/\text{min}$

A hatás olyan, mint az ion segített marásnál!

# Plazma maró berendezések V.

## Ionmaró

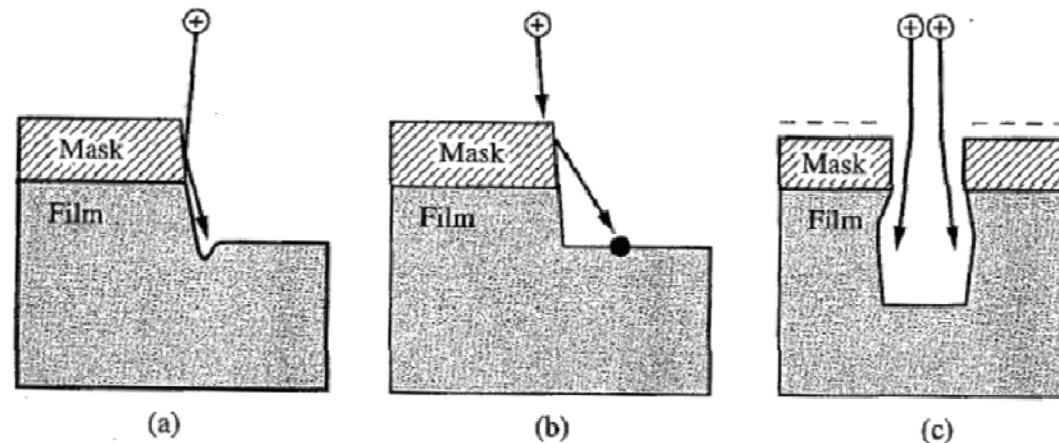
- Porlasztás és ion marás (Sputter etching, Ion milling):
  - Tisztán fizikai marás
  - Kémiaailag inert anyaggal (Ar)
  - A szeletek a kisebbik elektródon, az anód a kamra fala
  - Teljesen anizotróp, bármely anyag marható,
  - Az Ar porlasztási hozama hasonló különböző anyagokra >> nincs szelektivitás



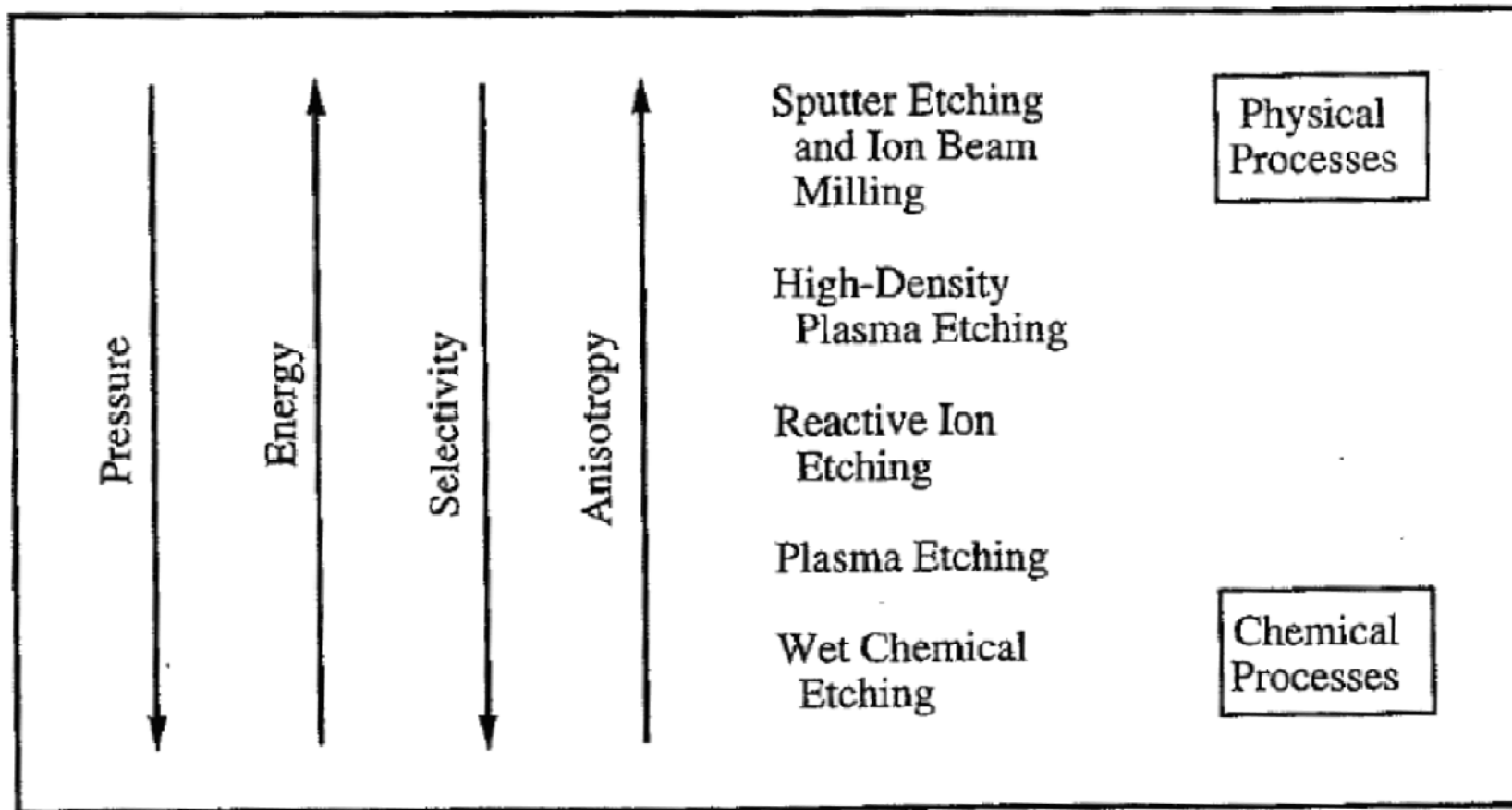


## Az ion bombázás hatásai

- Trenching (árok) – a maszk oldalfaláról lepattanó ionok az alsó sarkot marják
- Redeposition (lerakódás) – a kitorlasztott anyagok a mart területen lerakódnak
- Rácshibák keltése – kilök, implantál atomokat a felszín alá
- Radiation damage –  $e^-$  csapdák keltése gate oxidban
- Felület töltődése + image force – a maszk vagy a szelet feltöltődése az ionok eltérüléséhez



**Figure 10-18** Problems associated with sputter etching (or any etching that has a high degree of physical/ionic etching): (a) trenching at bottom of sidewalls; (b) redeposition of photoresist and other material; (c) charging and ion path distortion.



**Figure 10-19** Summary of trends of different etch systems.

# Plazma maró berendezések IV.

## HDPE - High Density Plasma Etching



# DRIE Intro

## DRIE – Deep Reactive Ion Etching

Marási mélység : árok szélessége > 10:1 (MEMS, DRAM kapacitások)

### Si DRIE

Gáz összetétel: halogén alapú plazmákkal gyors a marás

F-alapú, (pl.  $\text{SF}_6$ ) gyors izotróp marás

Cl-, Br-alapú (pl.  $\text{Cl}_2$ , HBr) ion segített marással anizotróp, de lassabb és mérgező



**F-alapú +  
inhibitor**

**Az inhibitor képződés függ: hőmérséklettől, kamra előéletétől!!!**

- Hátoldali He gázos hűtés
- LN kriosztátos hűtés  $-100^\circ\text{C}$  alatt a reakciótermékek inhibitor réteget képeznek
- Két teljesítmény forrás: ICP a nagy reaktív gyök + ion sűrűség képzéshez, CCP DC self-bias az ion energia meghatározásához

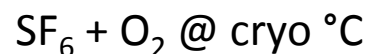


# DRIE Intro – Passzíváló réteg kialakítása

## Inhibitor/Passzíváló réteg

- (1) Si-ot eloxidáló gáz bevezetése, mely nem illékony  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  réteget képez
- (2) Az illékony passzíváló réteg ráfagyasztása (cryo)
- (3) Carbon-halogen polymer prekursor gáz bevezetése
- (4) Fém-halogén vagy reziszt erodálása és újra lerakása

Mixed mode DRIE / Cryo



Pulsed mode DRIE / Bosch

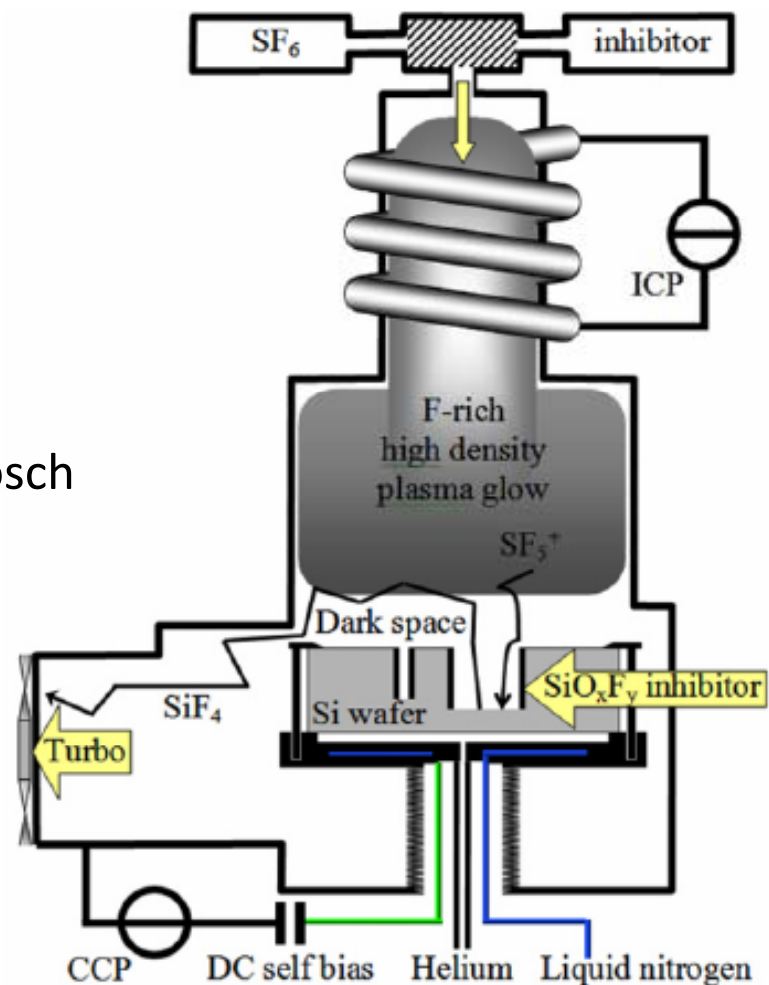


Figure 1. A dual source DRIE system.

# DRIE Cryo vs Bosch

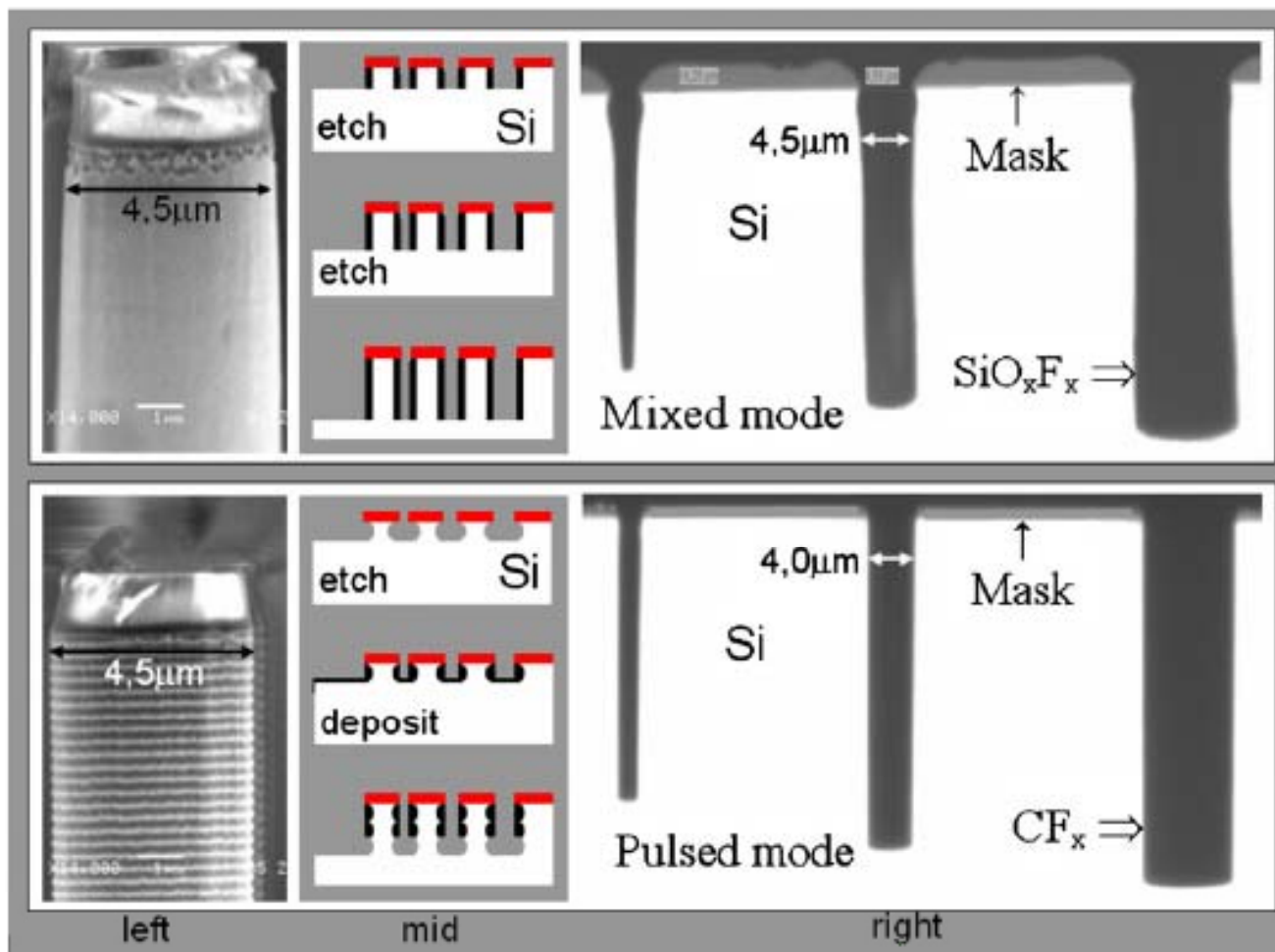
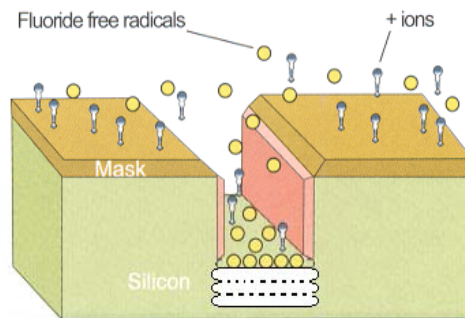
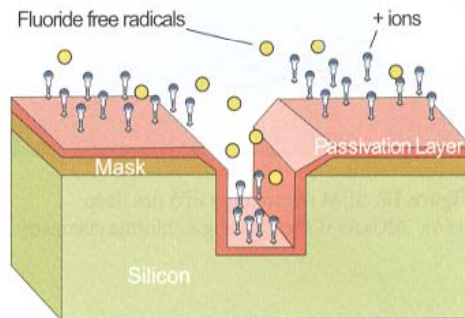
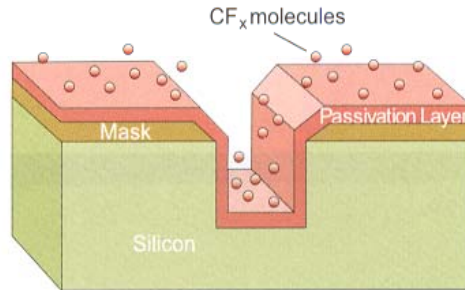


Figure 3. Cross-sectional views of trenches etched in mixed-mode versus pulsed-mode DRIE.

# DRIE – Bosch Process

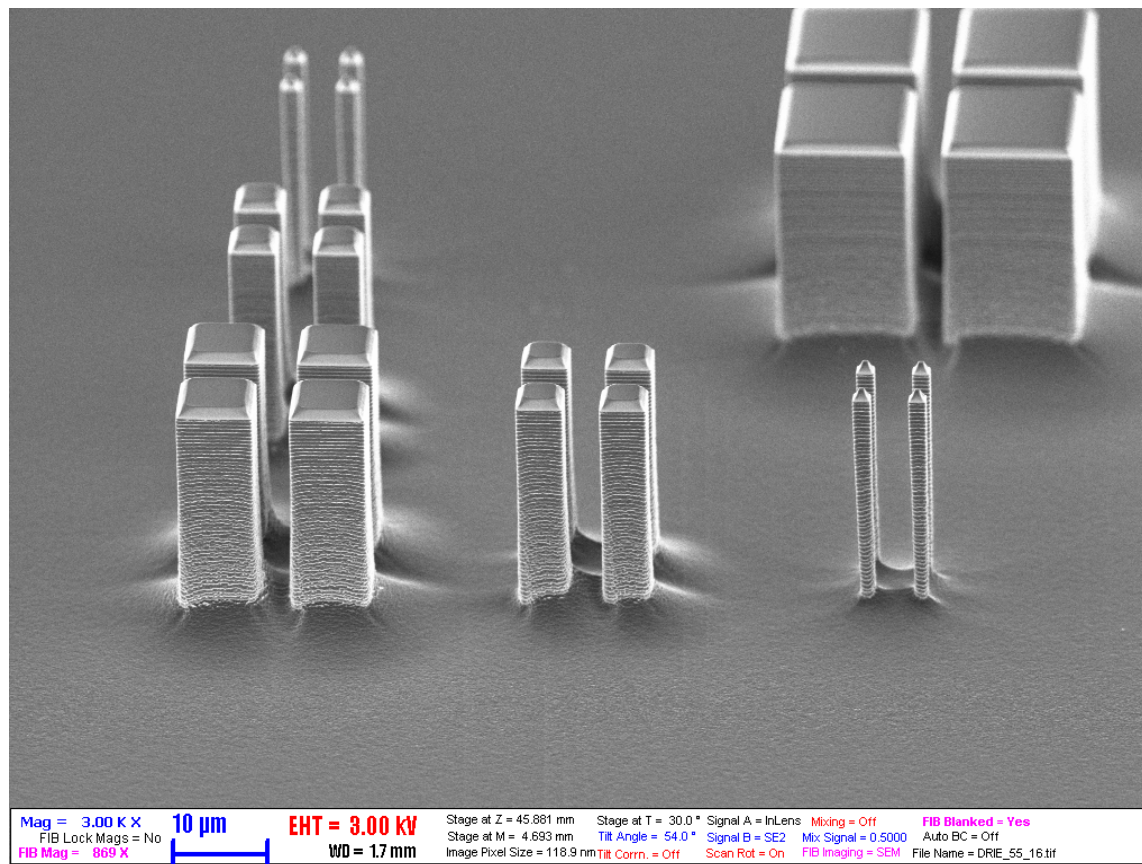


- Passziválás  
 $C_4F_8 \rightarrow n CF_2$  (PTFE)
- Marás  
 $SF_6 \rightarrow F + \text{ionok}$   
 ionbombázás + polimer marás (függőleges falak kivételével)
- $SF_6$  izotróp - enyhén anizotróp Si marás



## Si marás - Bosch

$C_4F_8$  100 sccm, 30 mT, 750W ICP, 5W RF, 4s  
 $SF_6$ , 150 sccm, 40 mT, 750W ICP, 15W RF, 7s  
**50 cycles** with LF generator





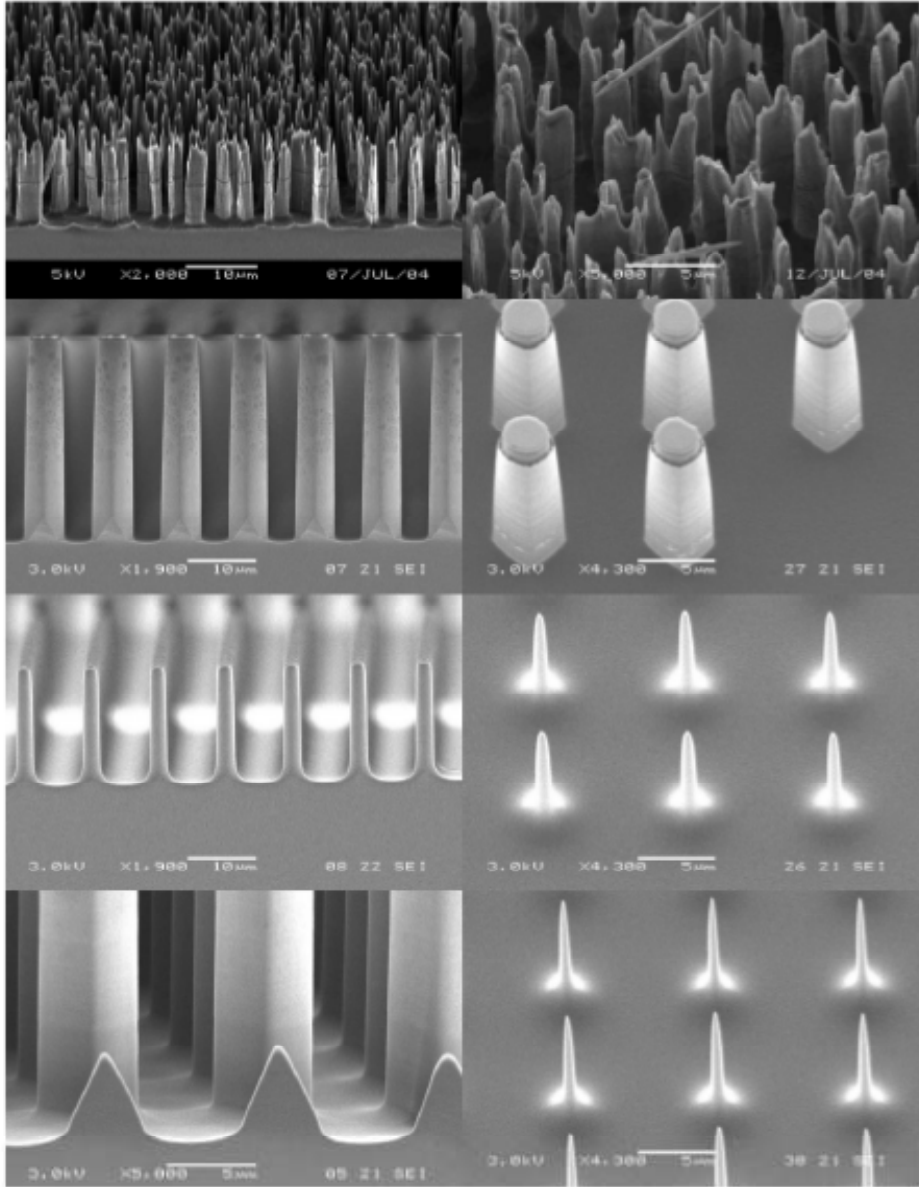


Figure 19. (Top) Black silicon and (rest) optimized result for cryogenic temperature mixed-mode DRIE (see figure 27).

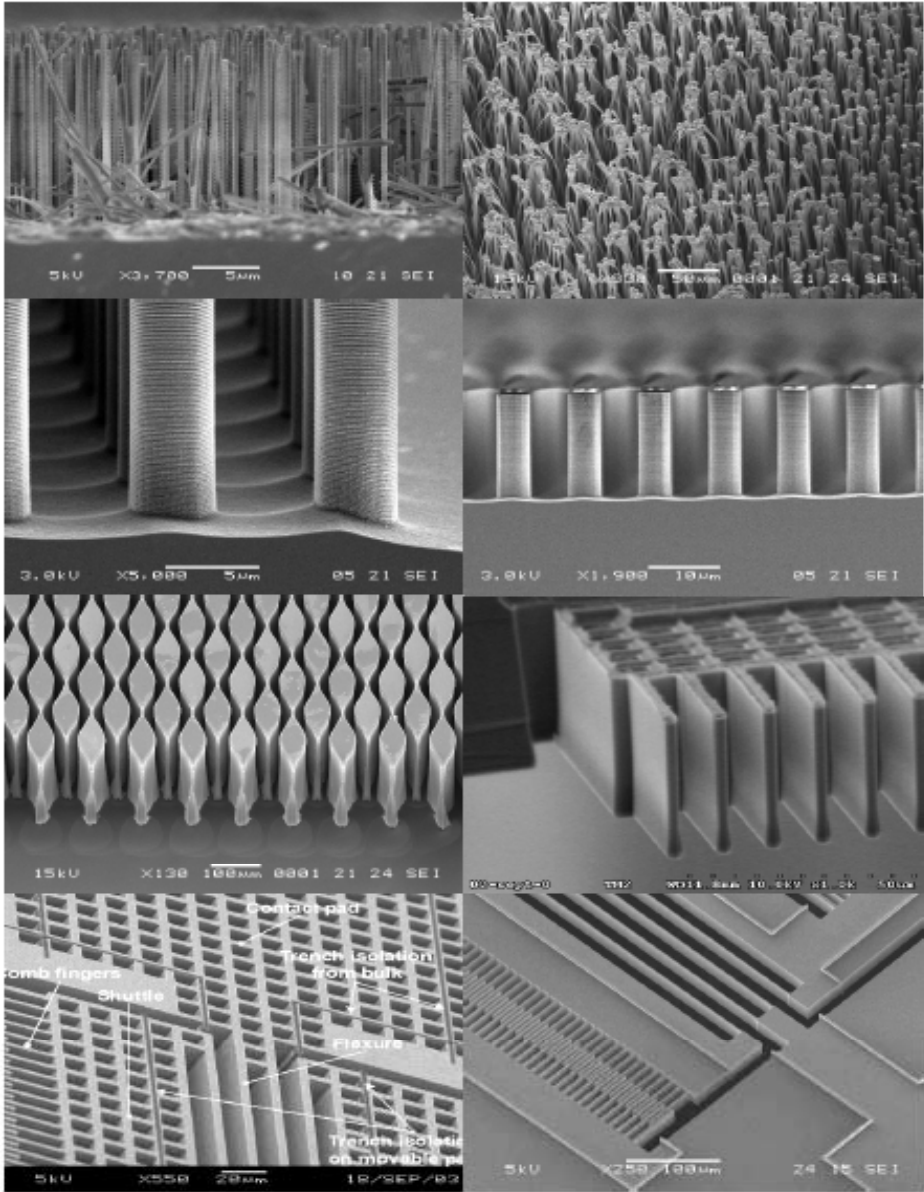


Figure 27. Typical result for room temperature pulsed-mode DRIE (see figure 19).

# Ellenőrző kérdések

- 1. Milyen követelményeket támasztunk a Si nedves kémiai marásához használt marószerekkel szemben?
- 2. Mi a marási anizotrópia fogalma?
- 3. Mutasson példát arra, hogyan függ a marási anizotrópia a szelet orientáltságától KOH marószer esetén!
- 4. Ismertesse a Si izotróp marásának mechanizmusát HF/HNO<sub>3</sub> tartalmú marószer esetén!
- 5. Ismertesse a Si anizotróp marásának mechanizmusát lúgos (KOH) marószer esetén!
- 6. Hogyan függ a lúgos marás mechanizmusa a szubsztrát adalékoltságától?
- 7. Mi az elektrokémiai marásmegállítás (ECES)?
- 8. Mire alkalmazható a pórusos szilícium?
- 9. Ismertesse egy tipikus száraz maráshoz használt kamra felépítését és a plazma kialakulásának fizikai feltételeit!
- 10. Ismertesse a száraz maráskor lejátszódó kémiai marási mechanizmus jellemzőit!
- 11. Ismertesse a száraz maráskor lejátszódó fizikai marási mechanizmus jellemzőit!
- 12. Miért különbözik egy nagy sűrűségű plazmát előállító berendezés határfoka egy közönséges sík plazmamaróétól?
- 13. Hasonlítsa össze a száraz és nedves kémiai marási eljárásokat a szelektivitás és az anizotrópia szempontjából!
- 14. Mit nevezünk terhelési effektusnak reaktív ionmarás során?
- 15. Ismertesse a mély reaktív ionmaró berendezés (DRIE) ún. Bosch marási folyamatát!

