

ANIZOTROPNO NAGRIZANJE MONOKRISTALNOG Si U RASTVORIMA TMAH-a SA DODATKOM ETANOLA: MORFOLOŠKE I KINETIČKE ODLIKE

Vesna Jović, Danijela Randelović i Mirjana Popović

IHTM-Centar za mikroelektronske tehnologije i monokristale, Njegoševa 12, Beograd

Sadržaj – Izučavane su brzine nagrizanja (100) i (111) Si n-tipa provodnosti u rastvorima TMAH-a sa i bez dodatka etil alkohola. Pokazano je da dodatak etanola smanjuje i brzinu nagrizanja i hrapavost (100) ravni.

1. UVOD

Topologija površine i morfološke odlike imaju velikog uticaja na mehaničke [1] i tribološke [2] osobine struktura i uređaja u mikro-elektro-mehaničkim sistemima (MEMS). Procesi nagrizanja imaju ključnu ulogu u realizaciji struktura i uređaja baziranih na silicijumu jer diktiraju topografiju i hrapavost rezultujuće površine. U ovom radu će biti razmatrano vlažno hemijsko nagrizanje monokristalnog Si u rastvorima sa anizotropnim svojstvima [3]. Anizotropna svojstva pri nagrizanju Si pokazuju isključivo jako alkalni vodeni rastvori (pH > 12) među kojima su najpopularniji oni na bazi KOH [4] i tetrametilamonijum hidroksida (TMAH) [5]. Svaki od njih ima određene prednosti i mane pri specifičnoj primeni. Izbor odgovarajućeg rastvora je uslovljen mnogim faktorima, kao što su: brzina nagrizanja, stepen anizotropnosti, selektivnost rastvora prema materijalu koji se koristi za maskiranje, morfolologija i hrapavost nagrizenih kristalografskih ravni, itd.

Stvarna geometrija nagrizenog oblika u rastvoru sa anizotropnim svojstvima najviše zavisi od koncentracije i temperature rastvora jer ovi faktori određuju kinetiku i mehanizam hemijske reakcije nagrizanja monokristalnog Si. Međutim, postoje i mnogi drugi uticaji na anizotropnost nagrizanja i morfolologiju kao što su:

- elektrohemijski potencijali pojedinih materijala u rastvoru,
- profil primesa (nivo dopiranja) u Si,
- uvođenje eventualnih ultrazvučnih vibracija u rastvoru,
- dodatak aditiva (različiti alkoholi, soli sa oksidacionim svojstvima ili površinski aktivne materije),
- prisustvo neizbežnih primesa (nečistoća) u rastvoru,
- prisustvo rastvorenih gasova iz atmosfere i sa tim povezana atmosfera npr. inertnog gasa iznad rastvora,
- stepen zasićenosti rastvora silikatima koji nastaju kao direktna posledica nagrizanja Si,
- kristalografski defekati u monokristalu Si, itd.

U ovom radu će se razmatrati uticaj koncentracije i temperature nagrizanja vodenih rastvora TMAH-a $[(CH_3)_4NOH]$ na morfološke i kinetičke odlike anizotropnog nagrizanja monokristalnog Si. Biće prikazan i uticaj dodatka etil alkohola (etanola, C_2H_5OH) na karakteristike ovog rastvora.

2. OPIS EKSPERIMENTA

U eksperimentima su korišćene monokristalne pločice Si n-tipa (dopirane B), specifične otpornosti 5-3 Ωcm (cc. $8.95 \cdot 10^{14}$ - $1.52 \cdot 10^{15} cm^{-3}$). Debljina pločica je bila 525 μm , gornja strana je polirana do visokog sjaja a suprotna je brušena. Pre nagrizanja sa zadnje strane se ne skida zaštita, tako da se nagrizanje odvijalo samo sa jedne, polirane strane. Orijeantacija pločice je (100) a orijeantacije fotolitografskih

maski pri fotopostupku su podešavane prema [110] pravcu koji se na ovakvim pločicama poklapa sa orijsentacijom tzv. "primarnog" zaravnjenja oboda pločice. Na ovaj način smo mogli da odredimo, osim brzine nagrizanja (100) ravni, i brzinu nagrizanja ravni (111) ravni.

Kao zaštitna maska je korišćen termički oksid Si dobijen u atmosferi vlažnog kiseonika na 1150 °C. Rast oksida se odvijao na atmosferskom pritisku a parcijalni pritisak vodene pare u atmosferi O_2 je bio jednak naponu pare vode na 90 °C. Zaštitni oksid je obično imao debljinu oko 1 μm .

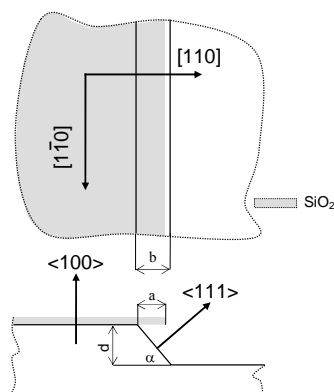
Opšte je poznato da pri termičkoj oksidaciji Si postoji određen poremećaj defekata u kristalu neposredno ispod oksida koji je izazvan precipitacijom kiseonika [6]. Sve prikazane morfolologije površine se odnose na dubine nagrizanja koje uveliko prevazilaze ovu dubinu tako da predstavljaju karakteristike samog monokristala i odlike posebnog rastvora.

Nagrizanje se odvijalo u hermetički zatvorenoj aparaturi sa refluks kondenzatorom čije je prisustvo sprečavalo promenu sastava rastvora usled isparavanja. Temperatura rastvora je kontrolisana sa tačnošću od ± 0.5 °C uz mešanje elektromagnetnom mešalicom. Detaljan opis aparature i načina držanja pločica je dat u radu [7].

Dubina nagrizanja (d) u <100> pravcu je merena direktno na nagrizenom uzorku mikrometarskim meračem sa tačnošću od ± 1 μm . Brzina nagrizanja u <100> pravcu, $R_{<100>}$, odnosno brzina nagrizanja (100) ravni se direktno određivala iz izmerene dubine nagrizanja (d) i vremena nagrizanja (t) kao:

$$R_{<100>} = d \cdot t^{-1} \quad (1)$$

Na Sl.1. je šematski prikaz nagrizenih struktura na osnovu koga se vidi kako smo određivali brzinu nagrizanja (111) ravni za koju se pokazalo da je najsporije nagrizzajuća ravan u ovom sistemu.



Sl.1. Šematski prikaz orijsentacija i rastojanja koja se mere na pojedinačnim nagrizenim likovima.

Na šemi sa Sl.1. sa a je označeno podgrizanje ispod maske SiO_2 . Ovo rastojanje je mereno na metalografskom mikroskopu s obzirom da je maskirajući materijal bio

providan i da se kroz njega video trag ravni (111) u ravni pločice. Eksperimentalno je utvrđeno da se SiO₂ koji je rastao pod navedenim uslovima, nagriz brzinom od 1.28·10⁻⁴ μm·min⁻¹ u vodenom rastvoru sa 25 tež.% TMAH-a na 80 °C. SiO₂ se kao amorfni materijal u ovom rastvoru nagriža izotropno i pokazuje se da je smanjenje veličine *a* u toku nagrizanja praktično zanemarljivo. Sa *b* je na ovoj šemi označena projekcija sponagrizajuće ravni, (111), na ravan (100). Veličinu *b* je moguće meriti samo za dovoljno male dubine nagrizanja (*d*) za koje je donja ivica kose ravni u fokusu mikroskopa. Korišćen je metalografski mikroskop "EpiVal Interphako", Carl Zeiss.

Iz jednostavnih geometrijskih relacija, se vidi da se brzina nagrizanja ove kose ravni (u ovom slučaju je to ravan (111), kao najsporije nagrizajuća ravan), $R_{\langle 111 \rangle}$ može odrediti iz sledeće relacije:

$$R_{\langle 111 \rangle} = \frac{a \sin \alpha}{t} \quad (2)$$

U jed. (2) α je ugao koji obrazuju (100) i (111) ravan i on iznosi 54.74° a sa *t* je označeno vreme nagrizanja.

Hrapavost i trodimenzionalne slike površine su određivane na skenirajućem atomskom mikroskopu (AFM) firme "TM Microscopes - Veeco" u bezkontaktnom načinu skeniranja. [8]. Pri analizi hrapavosti je uspostavljen metod kojim se pouzdano može odrediti hrapavost ispitivane površine. Pomoću softverskog paketa SPMLab izvršena je analiza dobijenih slika. Ustanovljeno je da linijska analiza hrapavosti nije dobar pokazatelj jer se zasniva na analizi duž proizvoljno odabrane linije koja ne može da bude odgovarajući reprezent čitave površine. Analizom velikog broja uzoraka koji su nagrizani pod različitim uslovima, pokazano je da površinska analiza hrapavosti na sektoru (50 μm·50 μm) daje parametre koji adekvatno opisuju hrapavost posmatranih površina. U ovom radu će biti prikazani rezultati određivanja RMS hrapavosti na ovaj način.

Rastvori TMAH-a su pripremani polazeći od vodenog rastvora TMAH-a koncentracije 25 tež.% (2.8 M, $\rho=1.020$ g·cm⁻³) proizvođača "Merck". Rastvori koncentracije 2.5, 5.0 i 15 tež.% su pripremani dodakom dejonizovane vode ili vode i etil alkohola.

Pre nagrizanja pločice su pripremane tako da je u trenutku otpočinjanja nagrizanja površina koja se nagriža hidrofobna. Posle fotopostupka i primene standardnog RCA pranja, pločice su kratkotrajno nagrizane u razblaženom rastvoru HF kiseline i dugotrajno ispirane u dejonizovanoj vodi [9].

3. REZULTATI I DISKUSIJA

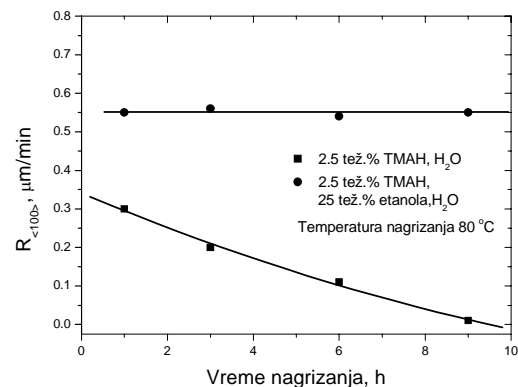
Pokazaju se da sa porastom koncentracije TMAH-a u vodenim rastvorima brzina nagrizanja (100) ravni Si opada. Maksimalne brzine nagrizanja se opažaju za koncentracije TMAH-a u vodenim rastvorima manjim od 5 tež.%. Sa druge strane, pri nagrizanju u vodenom rastvoru koncentracije 2.5 tež.% TMAH, brzina nagrizanja opada u toku vremena što je prikazano na Sl.2 za temperaturu nagrizanja od 80 °C. Ova tendencija smanjenja brzine nagrizanja sa vremenom, ukazuje na neku vrstu dezaktivacije površine. Pri istoj koncentraciji TMAH-a od 2.5 tež.%, ali u rastvoru koji sadrži 25 tež.% etanola brzina nagrizanja je konstantna u toku vremena.

Dodatak etanola utiče na smanjenje brzine nagrizanja i (100) i (111) ravni (Sl.4. i Sl.5.). Prema modelu procesa

nagrizanja koji je postavljen u [4], brzina nagrizanja Si u alkalnim rastvorima zavisi od proizvoda koncentracije hidroksilnih jona [OH⁻] i koncentracije molekula vode [H₂O] i data je sledećom zavisnošću:

$$R \approx [\text{OH}^-]^n \times [\text{H}_2\text{O}]^m, \quad (3)$$

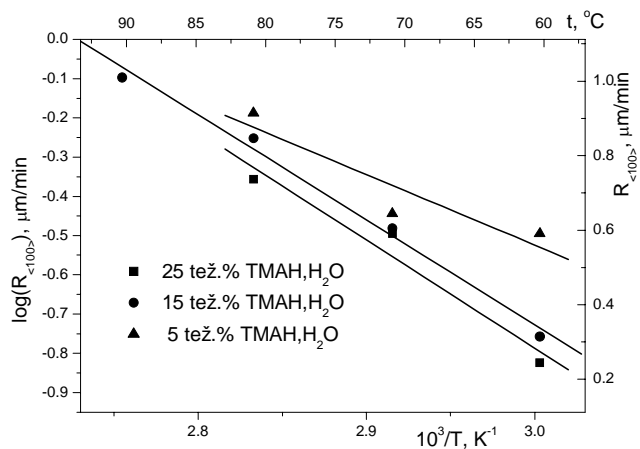
gde su *m* i *n* empirijski koeficijenti.



Sl.2. Vremenska zavisnost brzine nagrizanja (100) ravni Si za rastvore sa 2.5 tež.% TMAH-a koji sadrže samo H₂O ili H₂O sa 25tež.% etanola.

Pri nagrizanju Si u TMAH-u, hidroksilni joni, OH⁻, i katjoni, (CH₃)₄N⁺, koji nastaju disocijacijom u vodenim rastvorima, bivaju hidratirani i na taj način vežu molekule vode koji su potrebni za hemijsku reakciju nagrizanja Si. Što je koncentracija TMAH-a veća, veća je i količina molekula vode koji učestvuju u hidrataciji pa se na taj način smanjuje brzina nagrizanja što se vidi sa Sl.3. Sličan efekat ima i dodatak etanola koji je, u kinetičkom smislu, neaktivna komponenta u ovom sistemu. U rastvorima sa istom koncentracijom TMAH-a, brzina nagrizanja se smanjuje sa povećanjem koncentracije etanola (Sl. 4. i Sl.5.)

Sl.3. i Sl.4. prikazuju temperaturne zavisnosti brzina nagrizanja (100) ravni za vodene rastvore TMAH-a i rastvore TMAH-a koji sadrže i etanol, respektivno. Na Sl.5. je prikazana temperaturna zavisnost brzine nagrizanja (111) ravni u vodenom rastvoru koji sadrži 5 tež.% TMAH i u rastvorima koji osim 5 tež.% TMAH-a sadrže i 25 tež.% etanola.

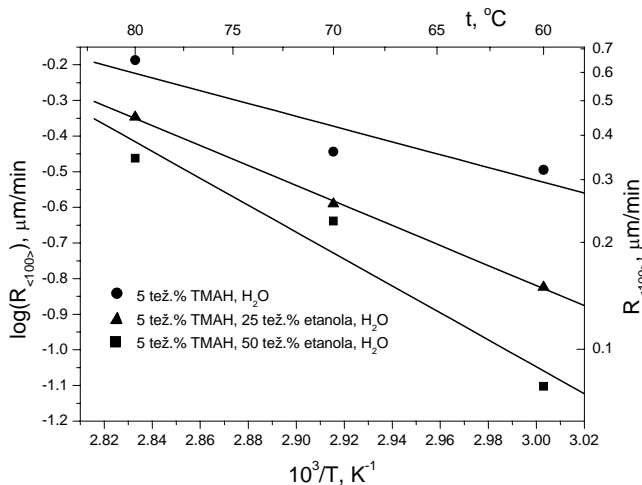


Sl.3. Temperaturna zavisnost $R_{\langle 100 \rangle}$ za različite koncentracije TMAH-a u vodi.

Temperaturne zavisnosti brzina nagrizanja i (100) i (111) ravni se mogu prikazati Arenijusovim tipom zavisnosti:

$$R = R_0 \exp(-E_a/kT), \quad (4)$$

gde je sa E_a označena energija aktivacije, R_0 je predeksponencijalni faktor a $k=8.616 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$ je Bolcmanova konstanta. Iz prikazanih grafičkih zavisnosti i jed. (4) određene su vrednosti R_0 i E_a za svaki rastvor. Dobijeni rezultati su sumirani u Tabeli I.

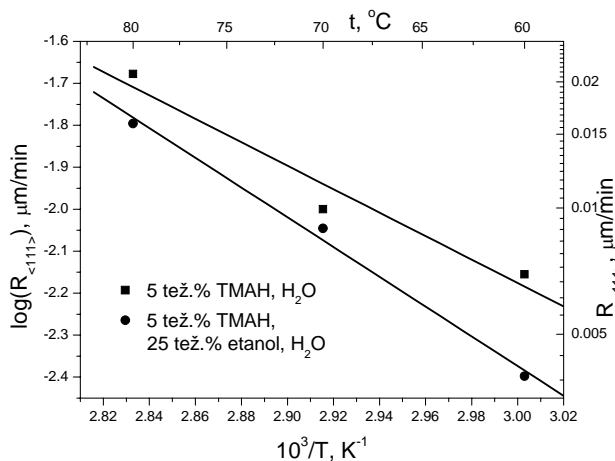


Sl.4. Temperaturna zavisnost $R_{<100>}$ za vodene rastvore TMAH-a koncentracije 5 tež.% koji osim vode sadrže i različite koncentracije etanola.

Tabela I. Eksperimentalno određene E_a i R_0 vrednosti u Arenijusovoj zavisnosti.

Rastvor	E_a , eV	R_0 , $\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$
5 tež.% TMAH, H_2O -ravan (100)	0.36	$7.3 \cdot 10^4$
5 tež.% TMAH, 25 tež.% etanola, H_2O -(100)	0.56	$3.9 \cdot 10^7$
5 tež.% TMAH, 50 tež.% etanola, H_2O -(100)	1.07	$1.5 \cdot 10^{15}$
5 tež.% TMAH, H_2O -ravan (111)	0.55	$1.6 \cdot 10^6$
5 tež.% TMAH, 25 tež.% etanola, H_2O -(111)	0.70	$1.8 \cdot 10^8$
15 tež.% TMAH, H_2O -ravan (100)	0.53	$2.0 \cdot 10^7$
25 tež.% TMAH, H_2O -ravan (100)	0.55	$3.0 \cdot 10^7$

Određene vrednosti se dobro slažu sa objavljenim u literaturi [4, 10]. Energije aktivacije za (111) ravni su više od onih za (100) ravni. Takođe, sa porastom koncentracije TMAH-a raste i vrednost energije aktivacije. U rastvorima sa etanolom, E_a i R_0 imaju veće vrednosti nego u vodenim rastvorima bez etanola.

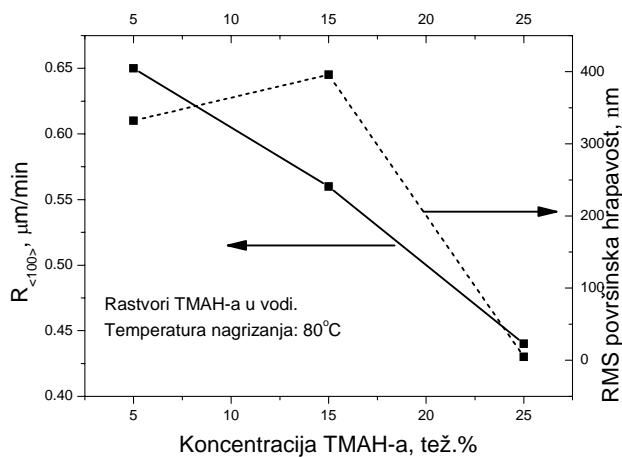


Sl.5. Temperaturna zavisnost $R_{<111>}$ za vodeni rastvor TMAH-a koncentracije 5 tež.% i rastvor koji osim vode sadrže 25 tež.% etanola.

Rezultati određivanja RMS hrapavosti na nagriženim površinama dimenzija $(50 \cdot 50) \text{ mm}^2$ su prikazani na dijagramima na Sl.6. za rastvore koji su sadržali samo TMAH i H_2O i na Sl.7. za rastvore sa 25 tež.% etanola kao aditiva. Temperatura nagrižanja je bila 80°C a svi rezultati su prikazani za ravni orijentacije (100). Na ovim dijagramima su prikazane i zavisnosti brzina nagrižanja od koncentracije rastvora.

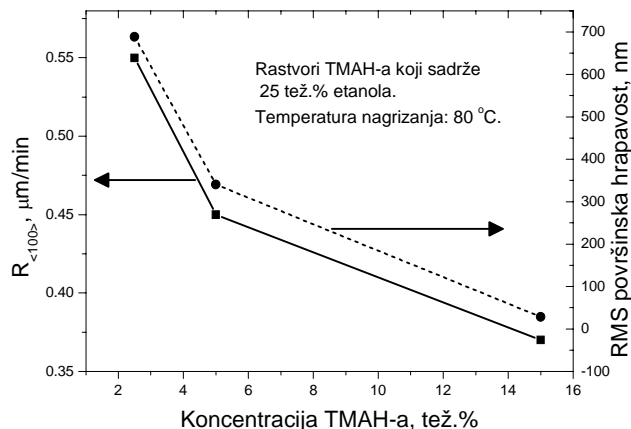
RMS hrapavost podloge koja je pripremljena na standardan način pre nagrižanja je bila 9.9 nm a hrapavost (100) ravni ovog tipa Si koji je nagrižen na 80°C u vodenom rastvoru sa 30 tež.% KOH je bila 29 nm . Ova vrednost za rastvor KOH je data jer je ovo jedan od rastvora koji se najčešće koristi u tehnologijama anizotropnog nagrižanja Si.

U vodenim rastvorima TMAH-a sa smanjenjem koncentracije se povećava brzina nagrižanja i istovremeno raste i RMS hrapavost od 4.6 nm za rastvor sa 25 tež.% TMAH-a do 330 nm za rastvore sa 5 tež.% TMAH-a. Dodatak etanola dovodi i do smanjenja brzine nagrižanja i do smanjenja hrapavosti površine.

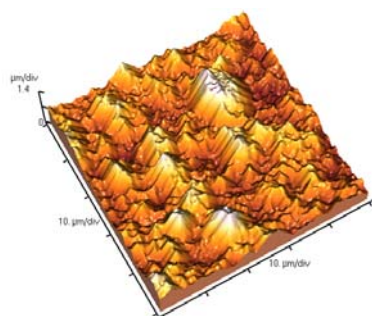


Sl.6. Dijagram koji prikazuje zavisnost brzine nagrižanja (100) ravni i RMS površinske hrapavosti od težinske koncentracije TMAH-a u vodi.

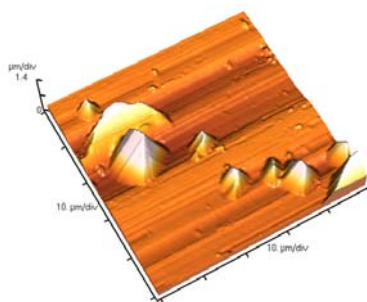
Smanjenje hrapavosti površine pri dodatku etanola nije izazvano samo površinskom aktivnošću etanola, već prvenstveno promenom baznosti rastvora što će kvalitativno i kvantitativno biti obrađeno u sledećem radu. Na Sl.8. su prikazane 3D slike nagriženih površina sa AFM mikroskopa.



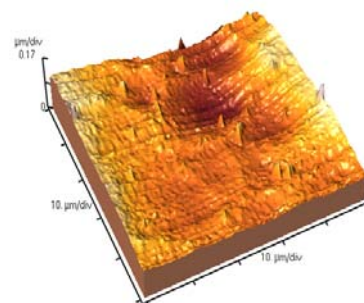
Sl.7. Dijagram koji prikazuje zavisnost brzine nagrižanja (100) ravni i RMS površinske hrapavosti od težinske koncentracije TMAH-a u rastvoru koji sadrži 25 tež.% etanola i vodu.



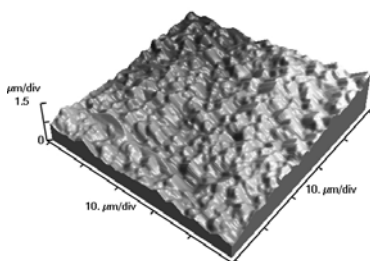
5 tež.% TMAH, H₂O



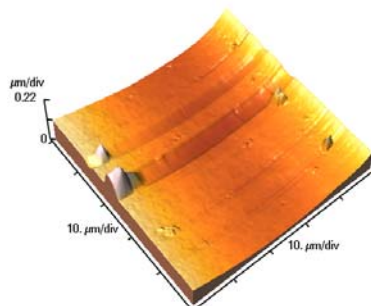
5 tež.% TMAH, 25 tež.% etanola, H₂O



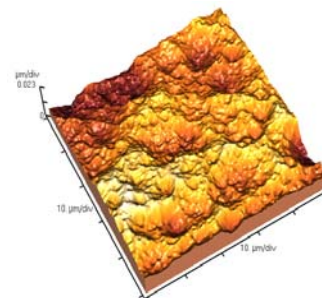
5 tež.% TMAH, 50 tež.% etanola, H₂O



15 tež.% TMAH, H₂O



15 tež.% TMAH, 25 tež.% etanola, H₂O



25 tež.% TMAH, H₂O

Sl.8. Trodimenzionalne slike površina za koje je određivana hrapavost. Sa promenom sastava rastvora menja se i morfološki izgled površine. Sastavi rastvora su označeni na slici. Temperatura nagrizanja je bila 80 °C.

4. ZAKLJUČAK

Pokazano je da dodatak etanola u vodenim rastvorima TMAH-a dovodi do promene brzine nagrizanja (100) i (111) ravni. Brzine nagrizanja prate Arenijusov tip temperaturne zavisnosti. Povećanje koncentracije TMAH-a u vodenim rastvorima povećava E_a za nagrizanje Si (100) ravni. Sličan uticaj pokazuje i povećanje koncentracije etanola u rastvorima. Ova pojava važi i za (111) ravni, za koje E_a u principu ima veće vrednosti. Osim što svojim prisustvom utiče na promenu kinetike anizotropnog nagrizanja, etanol utiče i na morfološke odlike nagriženih ravni smanjujući njihovu hrapavost.

LITERATURA

- [1] T. Yi, L. Li, C-J Kim, "Microscale material testing of single crystalline silicon: process effects on surface morphology and tensile strength," *Sensors and actuators*, vol. 83, pp. 172-178, 2000.
- [2] B. Bhushan, V. N. Koinkar, "Microtribological studies of doped single-crystal silicon and polysilicon films for MEMS devices," *Sensors and Actuators, A* 57, pp. 91-102, 1996.
- [3] M. Madou: "Fundamentals of microfabrication", CRC Press, USA, 1997.
- [4] H. Seidel, L. Csepregi, A. Heuberger and H. Baumgärtel, "Anisotropic etching of crystalline silicon in alkaline solutions (Part I and II)", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 137, No. 11, pp. 3612-3632, 1990.
- [5] O. Tabata: "Anisotropic etching of silicon in TMAH solutions," *Sensors and materials*, vol. 13, No. 5, pp. 271-283, 2001.
- [6] S. Wolf and R. N. Tauber, "Silicon processing for the VLSI era, Volume 1- Process technologies," Sunset Beach, California, Lattice Press, 1986.
- [7] V. Jović, Ž. Lazić, M. Popović, "Anizotropno nagrizanje Si u rastvoru KOH sa etanolom", *Zbornik radova XLVIII Konf. Za ETRAN*, tom IV, pp. 164-167, Čačak, 6-10 juna 2004.
- [8] S. Chandrasekaran, J. Check, S. Sundararajan, P. Shrotriya: "The effect of anisotropic wet etching on the surface roughness parameters and micro/nanoscale behaviour of Si (100) surface", *Sensors and Actuators A*, available on line at www.sciencedirect.com, 2005.
- [9] G. F. Cerofolini, L. Meda: "Chemistry at silicon crystalline surfaces", *Applied Surface Science*, vol. 89, pp. 351-360, 1995.
- [10] O. Tabata, R. Asahi, H. Funabashi, K. Shimaoka, S. Sugiyama, "Anisotropic etching of silicon in TMAH solutions", *Sensors and Actuators A*, vol. 34, pp. 51-57, 1992.

Ovaj rad je delom finansiralo Ministarstvo nauke i zaštite životne sredine Republike Srbije u okviru projekata IT.1.04.0062.B.

Abstract – The etching process of n-type, (100) Si wafers in water solutions of TMAH with or without ethanol alcohol addition has been studied. The etching rates of (100) and (111) planes and surface roughness in the wide range of solutions concentration have been estimated. It was proved that ethanol addition to the solution improves the morphology and decreases the etching rate.

MONOCRYSTALLINE Si ANIZOTROPIC ETCHING IN TMAH SOLUTION WITH ETHANOL ADDITION-KINETIC AND MORPHOLOGICAL PROPERTIES

V. Jović, D. Randelović, M. Popović