

Si nedves kémiai marás ■ 1 ■

## Szilícium nedves kémiai marása

Fekete Zoltán  
E-mail: fekete@mfa.kfki.hu, www.mems.hu

Mikro- és nanotechnika  
2011. 12. 06.

Research Institute for Technical Physics and Materials Science • MEMS Laboratory  
Műszaki Fizikai és Anyagudományi Kutatóintézet • MEMS Laboratórium

fekete@mfa.kfki.hu  
www.mems.hu, www.mfa.kfki.hu

Si nedves kémiai marás ■ 2 ■

## Mikromechanika

MEMS: a „2D” IC technológia → 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 μm  
Si kristály vastagsága 380–500–1000 μm

Research Institute for Technical Physics and Materials Science • MEMS Laboratory  
Műszaki Fizikai és Anyagudományi Kutatóintézet • MEMS Laboratórium

fekete@mfa.kfki.hu  
www.mems.hu, www.mfa.kfki.hu

Si nedves kémiai marás ■ 3 ■

## Felületi vs. tömbi mikrogépészet

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

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

Research Institute for Technical Physics and Materials Science • MEMS Laboratory  
Műszaki Fizikai és Anyagudományi Kutatóintézet • MEMS Laboratórium

fekete@mfa.kfki.hu  
www.mems.hu, www.mfa.kfki.hu

Si nedves kémiai marás ■ 4 ■

## Példák felületi mikromechanikára

Research Institute for Technical Physics and Materials Science • MEMS Laboratory  
Műszaki Fizikai és Anyagudományi Kutatóintézet • MEMS Laboratórium

fekete@mfa.kfki.hu  
www.mems.hu, www.mfa.kfki.hu

Si nedves kémiai marás ■ 5 ■

## Tömbi mikromechanika

Research Institute for Technical Physics and Materials Science • MEMS Laboratory  
Műszaki Fizikai és Anyagudományi Kutatóintézet • MEMS Laboratórium

fekete@mfa.kfki.hu  
www.mems.hu, www.mfa.kfki.hu

Si nedves kémiai marás ■ 6 ■

## Gázturbina tömbi mikromechanikával

MIT gázturbina (4 wafer-stack!)

Research Institute for Technical Physics and Materials Science • MEMS Laboratory  
Műszaki Fizikai és Anyagudományi Kutatóintézet • MEMS Laboratórium

fekete@mfa.kfki.hu  
www.mems.hu, www.mfa.kfki.hu

## Si kémiai marása

A marási eljárásokkal szemben támasztott követelmények:

- egyenletes marási sebesség a hordozó teljes felületén
- nagy szelektivitás a maszkoló rétegre (általában fotolakk, de más is lehet)
- nagy szelektivitás a hordozó rétegre ( $V_{réteg}/V_{hordozó} > 10 \cdot 100$ )
- 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)

Research Institute for Technical Physics and Materials Science • MEMS Laboratory  
 Műszaki Fizikai és Anyagudományi Kutatóintézet • MEMS Laboratórium  
 feleto@mfa.kfti.hu  
 www.memshu, www.mfa.kfti.hu

## Szelektivitás a maszkoló anyagra

Definíció:

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

Material	Etchants	Selective To
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, NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	Si
SiO <sub>2</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , HNO <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

Research Institute for Technical Physics and Materials Science • MEMS Laboratory  
 Műszaki Fizikai és Anyagudományi Kutatóintézet • MEMS Laboratórium  
 feleto@mfa.kfti.hu  
 www.memshu, www.mfa.kfti.hu

## Anizotrópia foka

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

Izotróp → x = y  
Anizotróp → x << y

szubsztrát, v. egy másik vékonyréteg

- 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)

Research Institute for Technical Physics and Materials Science • MEMS Laboratory  
 Műszaki Fizikai és Anyagudományi Kutatóintézet • MEMS Laboratórium  
 feleto@mfa.kfti.hu  
 www.memshu, www.mfa.kfti.hu

## Nedves kémiai marások

kurdima\_SBEI\_13  
 MAG: 100 x HV: 20.0kV WD: 48.0mm  
 200 μm

Research Institute for Technical Physics and Materials Science • MEMS Laboratory  
 Műszaki Fizikai és Anyagudományi Kutatóintézet • MEMS Laboratórium  
 feleto@mfa.kfti.hu  
 www.memshu, www.mfa.kfti.hu

## Marási profilok

5KV 500X 26.0P 1556

15.0kV X1.86K 16.7um

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

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

Research Institute for Technical Physics and Materials Science • MEMS Laboratory  
 Műszaki Fizikai és Anyagudományi Kutatóintézet • MEMS Laboratórium  
 feleto@mfa.kfti.hu  
 www.memshu, www.mfa.kfti.hu

## Marási sebesség irányfüggése

Szilícium rácsszerkezete: gyémántrács

Legegyszerűbb kristálytani síkok:

Si-Si kötési energia:  $E_c(\text{SiSi}(111)) \gg E_c(\text{SiSi}(100)) > E_c(\text{SiSi}(110))$

Marási sebesség:  $v_{\langle 111 \rangle} \ll v_{\langle 100 \rangle} < v_{\langle 110 \rangle}$

Research Institute for Technical Physics and Materials Science • MEMS Laboratory  
 Műszaki Fizikai és Anyagudományi Kutatóintézet • MEMS Laboratórium  
 feleto@mfa.kfti.hu  
 www.memshu, www.mfa.kfti.hu

Si nedves kémiai marás ■ 13 ■

## Marási anizotrópia KOH marószerben

Szelettípus és orientáció is számít!

Research Institute for Technical Physics and Materials Science ■ MEMS Laboratory  
Műszaki Fizikai és Anyagudományi Kutatóintézet ■ MEMS Laboratórium  
fekete@mfa.kfki.hu  
www.memshu, www.mfa.kfki.hu

Si nedves kémiai marás ■ 14 ■

## Maszkorientálás és anizotrópia

Research Institute for Technical Physics and Materials Science ■ MEMS Laboratory  
Műszaki Fizikai és Anyagudományi Kutatóintézet ■ MEMS Laboratórium  
fekete@mfa.kfki.hu  
www.memshu, www.mfa.kfki.hu

Si nedves kémiai marás ■ 15 ■

## Si izotróp marása

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

- NO<sub>2</sub> képződés  
 $\text{HNO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow 2 \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- Si oxidációja NO<sub>2</sub> által  
 $2 \text{NO}_2 + \text{Si} \rightarrow \text{Si}^{2+} + 2 \text{NO}_2^-$
- SiO<sub>2</sub> képződés  
 $\text{Si}^{2+} + 2 (\text{OH})^- \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{H}_2$
- SiO<sub>2</sub> marása  
 $\text{SiO}_2 + 6 \text{HF} \rightarrow \text{H}_2\text{SiF}_6 + 2 \text{H}_2\text{O}$

Research Institute for Technical Physics and Materials Science ■ MEMS Laboratory  
Műszaki Fizikai és Anyagudományi Kutatóintézet ■ MEMS Laboratórium  
fekete@mfa.kfki.hu  
www.memshu, www.mfa.kfki.hu

Si nedves kémiai marás ■ 16 ■

## Si anizotróp lúgos marása

- OXIDÁCIÓ  
 $\text{Si} + 4 \text{OH}^- \rightarrow \text{Si}(\text{OH})_4 + 4 \text{e}^-$
- REDUKCIÓ  
 $4 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^- \rightarrow 4 \text{OH}^- + 2 \text{H}_2$
- OLDÓDÁS  
 $\text{Si}(\text{OH})_4 + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O}$

**Bruttó reakció**  
 $\text{Si} + 2 \text{OH}^- + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-} + 2 \text{H}_2$

**A marási sebesség függ:**

- Koncentrációtól  
 $R \cong [\text{H}_2\text{O}]^n \cdot [\text{KOH}]^{1/4}$
- Hőmérséklettől  
 $R = R_0 \cdot e^{\frac{E_a}{RT}}$
- Reakciótermékek diffúziójától

**Nagy szelektivitás a hordozóra:**  
 $S = R_{<100>} / R_{<111>} = 300$

Research Institute for Technical Physics and Materials Science ■ MEMS Laboratory  
Műszaki Fizikai és Anyagudományi Kutatóintézet ■ MEMS Laboratórium  
fekete@mfa.kfki.hu  
www.memshu, www.mfa.kfki.hu

Si nedves kémiai marás ■ 17 ■

## Marásmegállítás bór adalékolással

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

Research Institute for Technical Physics and Materials Science ■ MEMS Laboratory  
Műszaki Fizikai és Anyagudományi Kutatóintézet ■ MEMS Laboratórium  
fekete@mfa.kfki.hu  
www.memshu, www.mfa.kfki.hu

Si nedves kémiai marás ■ 18 ■

## Elektrokémiai marásmegállítás – ECES

Research Institute for Technical Physics and Materials Science ■ MEMS Laboratory  
Műszaki Fizikai és Anyagudományi Kutatóintézet ■ MEMS Laboratórium  
fekete@mfa.kfki.hu  
www.memshu, www.mfa.kfki.hu

Si nedves kémiai marása ■ 19 ■

## Si elektrokémiai marása

**Szubsztrát:**  
(100) p v. p<sup>+</sup>-Si,  
(ρ=0.005 - 30 Ωcm)

**Elektrolit:**  
HF:etanol (7:3)

**Áramsűrűség:**  
J=5-100mA/cm<sup>2</sup>

Hátoldalon  
fém v. elektrolit  
kontaktus

Research Institute for Technical Physics and Materials Science • MEMS Laboratory  
Műszaki Fizikai és Anyagudományi Kutatóintézet • MEMS Laboratórium

feheto@mfa.kfki.hu  
www.memshu, www.mfa.kfki.hu

Si nedves kémiai marása ■ 20 ■

## Pórusos Si – Marási mechanizmus

$Si + 2HF + 2H^+ \rightarrow SiF_2 + 2H_2$   
 $SiF_2 + 4HF \rightarrow H_2SiF_6 + H_2$

Research Institute for Technical Physics and Materials Science • MEMS Laboratory  
Műszaki Fizikai és Anyagudományi Kutatóintézet • MEMS Laboratórium

feheto@mfa.kfki.hu  
www.memshu, www.mfa.kfki.hu

Si nedves kémiai marása ■ 21 ■

## 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-ből
- **Szelektíven előállítható** p, ill. p<sup>+</sup> rétegben míg az n-Si érintetlen marad
- Maszkoló réteg alatt **izotróp marási profil**al nő a pórusos réteg
- Pórusos Si rétegnövekedés (mart réteg vastagsága) egyenletessége, homogenitása ± 1-10 %
- A **porozitás (üreg/Si) változtatható**

Research Institute for Technical Physics and Materials Science • MEMS Laboratory  
Műszaki Fizikai és Anyagudományi Kutatóintézet • MEMS Laboratórium

feheto@mfa.kfki.hu  
www.memshu, www.mfa.kfki.hu

Si nedves kémiai marása ■ 22 ■

## Pórusos Si mikromechanikai alkalmazásai

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

Research Institute for Technical Physics and Materials Science • MEMS Laboratory  
Műszaki Fizikai és Anyagudományi Kutatóintézet • MEMS Laboratórium

feheto@mfa.kfki.hu  
www.memshu, www.mfa.kfki.hu

Si nedves kémiai marása ■ 23 ■

## Si megmunkálása mikronyalábbal

a.) Protonnyalábos besugárzás

b.) A besugárzott szelet elektrokémiai marása hígított HF oldatban

c.) Pórusos szilícium eltávolítása hígított KOH oldatban

- Alacsony hibasűrűségű térfogat
- Magas hibasűrűségű térfogat
- Pórusos szilícium

Research Institute for Technical Physics and Materials Science • MEMS Laboratory  
Műszaki Fizikai és Anyagudományi Kutatóintézet • MEMS Laboratórium

feheto@mfa.kfki.hu  
www.memshu, www.mfa.kfki.hu

Si nedves kémiai marása ■ 24 ■

## Technológia demonstrálása

Research Institute for Technical Physics and Materials Science • MEMS Laboratory  
Műszaki Fizikai és Anyagudományi Kutatóintézet • MEMS Laboratórium

feheto@mfa.kfki.hu  
www.memshu, www.mfa.kfki.hu