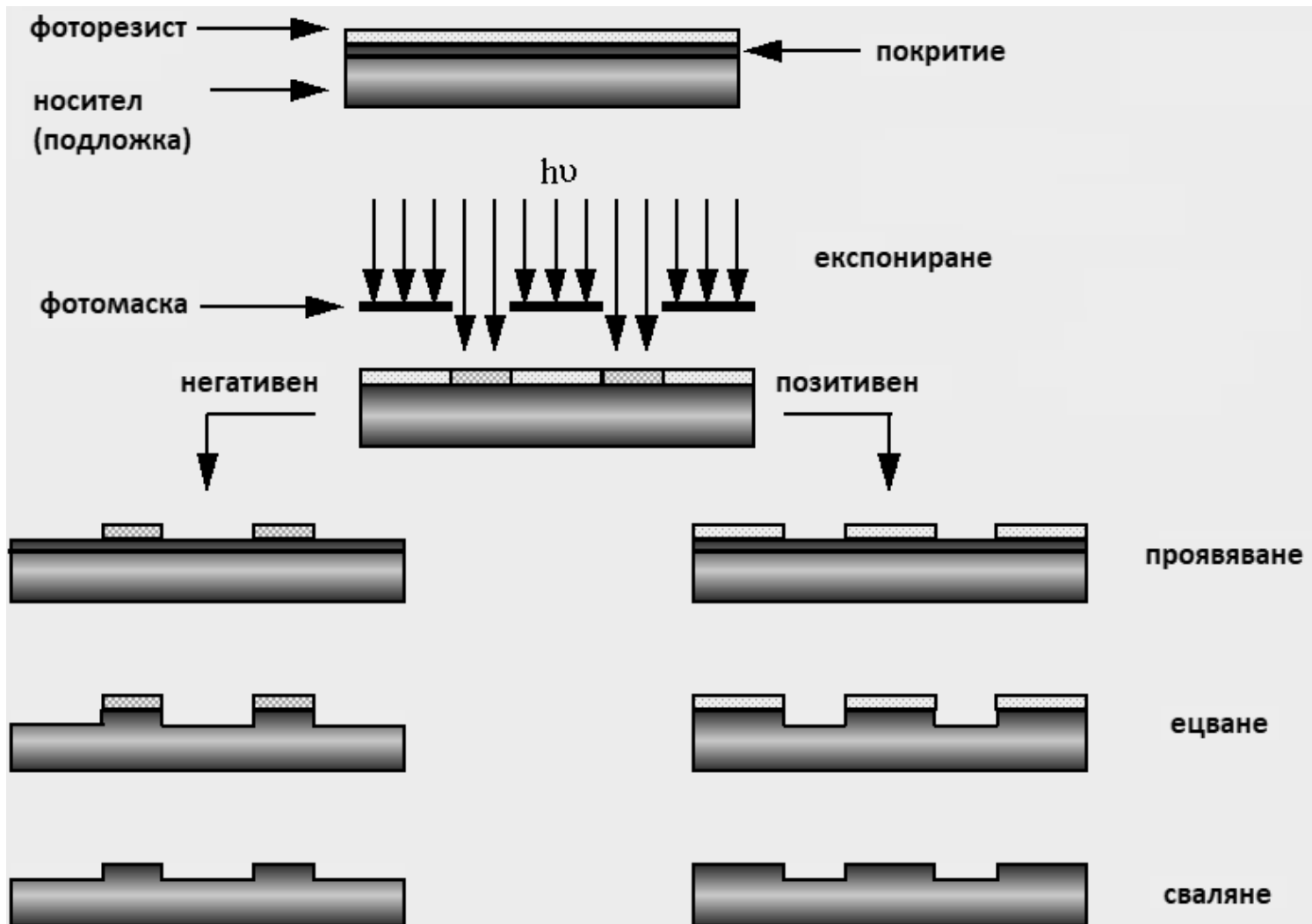


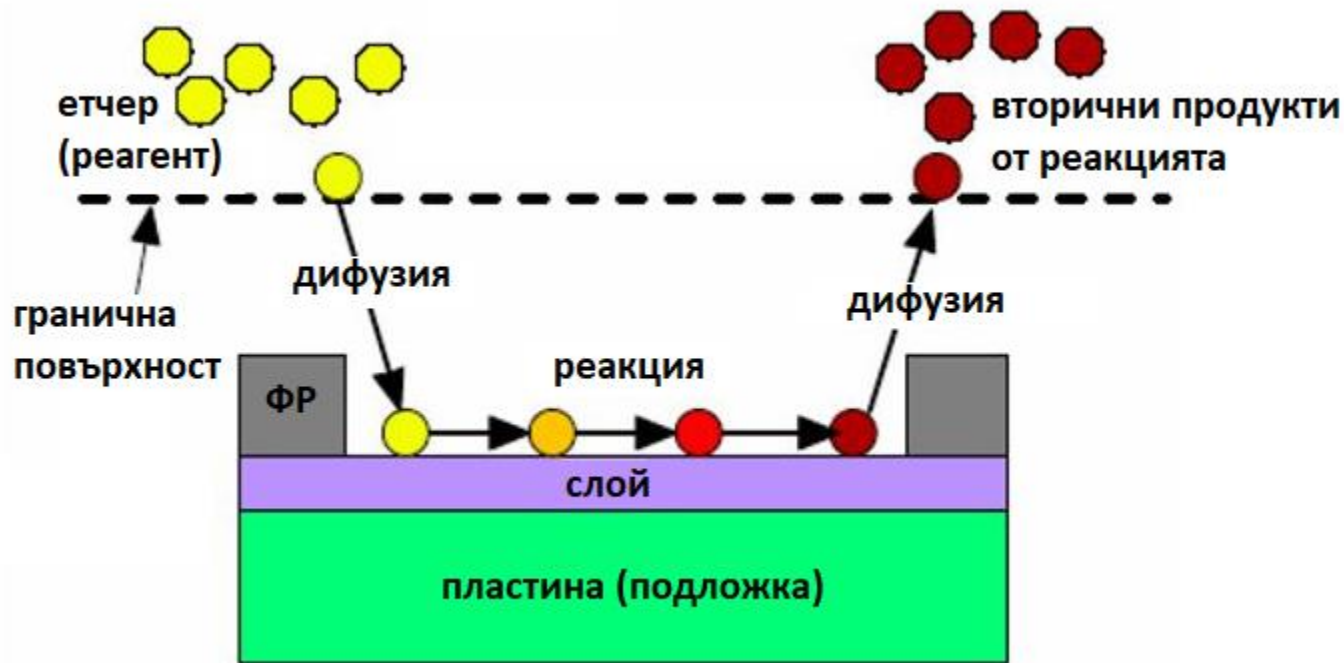
**Структуриране на микро- и наноелементи елементи чрез  
селективно отнемане на материал (ецване)**

**Доц. Мария Александрова**



Ецване - послойно отнемане на материал от отделни участъци от повърхността на материал посредством химични и физични методи. В индустриалната практика по-широко са застъпени химичните. Според работната среда химично ецване се разделя на мокро ецване (в течни разтвори) и сухо ецване (в йонизирани газове).

## Механизъм на мокрото химическо ецване



Мокрото химично ецване се извършва чрез потапяне на материала в разтвор с определен химичен състав, който разтваря (ецва) незащитените с фоторезист повърхности. Този тип ецване представлява химична реакция, която преминава най-общо през три етапа:

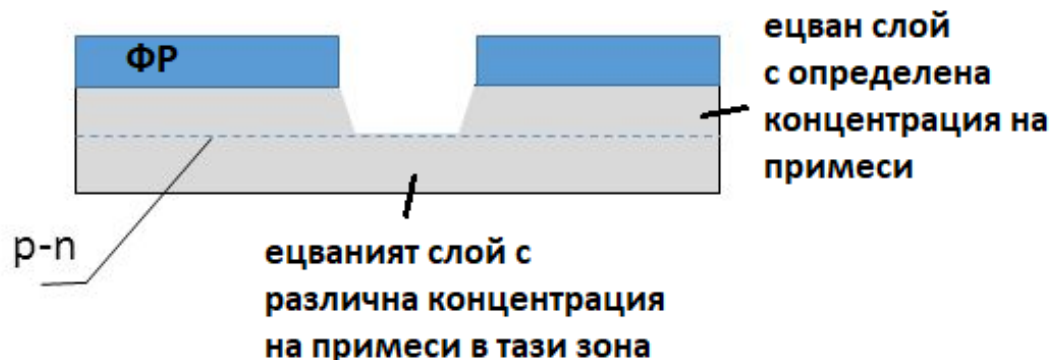
- (1) пренос чрез дифузия на реагента до повърхността;
- (2) селективна и контролирана реакция между етчера и материала на повърхността, който трябва да бъде ецванат;
- (3) пренос на продуктите на реакцията от повърхността към обема на разтвора, преодолявайки граничен приповърхностен слой, наситен с отделени вече частици в следствие на ецването.

За приложения в микросистемите са разработени три основни техники за спиране на процеса в зависимост от изискваната прецизност:

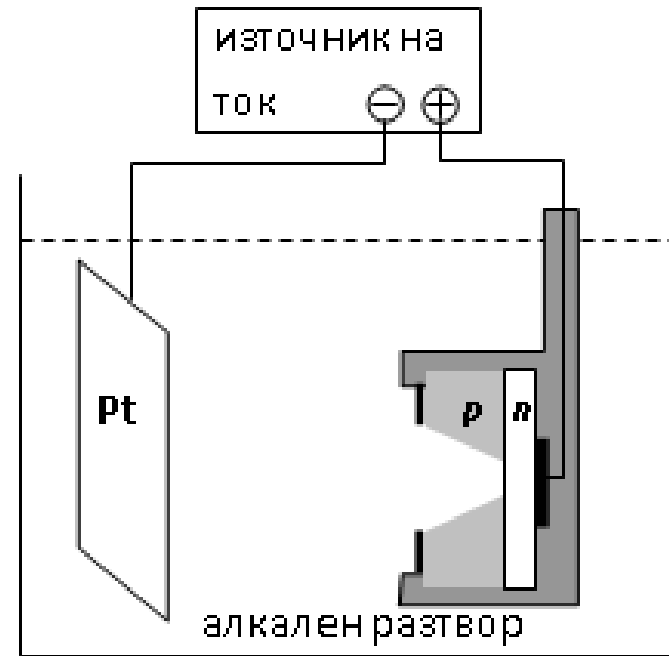
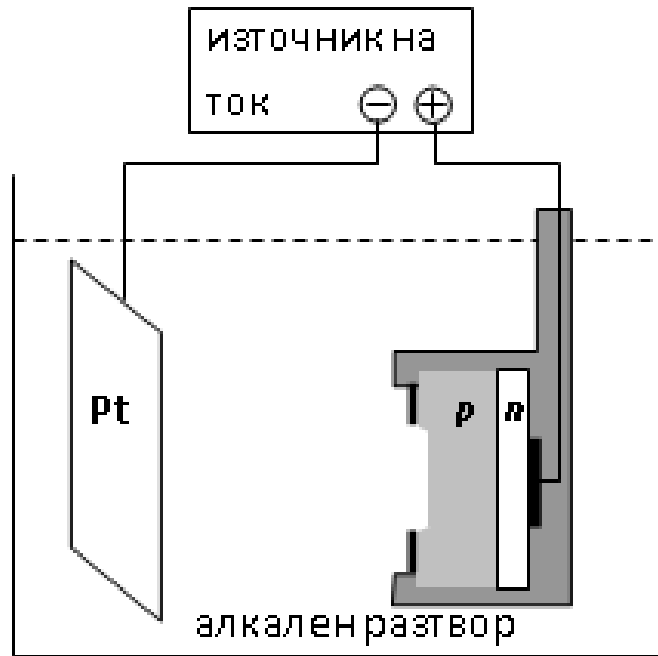
**1. Контролирането на времето** използва зависимостта  
(дълбочина на ецване) = (скорост на ецване) x (време)

Този начин за контрол е труден, тъй като дълбочината на ецване е силно зависима от голям брой параметри като начин на получаване и плътност на повърхността, еднородност в дебелината на ецвания слой, скорост на дифузия на ецващите вещества, състав и температура на етчера и т.н.

**2. При химичното контролиране** се използва различната скорост на ецване на различни материали или на еднакви подложки, но с различна концентрация на примесните атоми. Слой с по-ниска или нулева скорост на ецване в сравнение с основния материал се нарича етч-стоперен – например повишаване на броя на примесните атоми е включване на бор с концентрация над  $10^{19}\text{cm}^{-3}$ , с което скоростта на ецване спада с над 2 порядъка.



**3. За електрохимично контролиране** е необходимо предварително създаване на гранична повърхност между материал, който се ецва с висока скорост и такъв, който се пасивира при положителен заряд на повърхността му. Например силиций с p/n преход и SiO<sub>2</sub> пасивиращ слой.

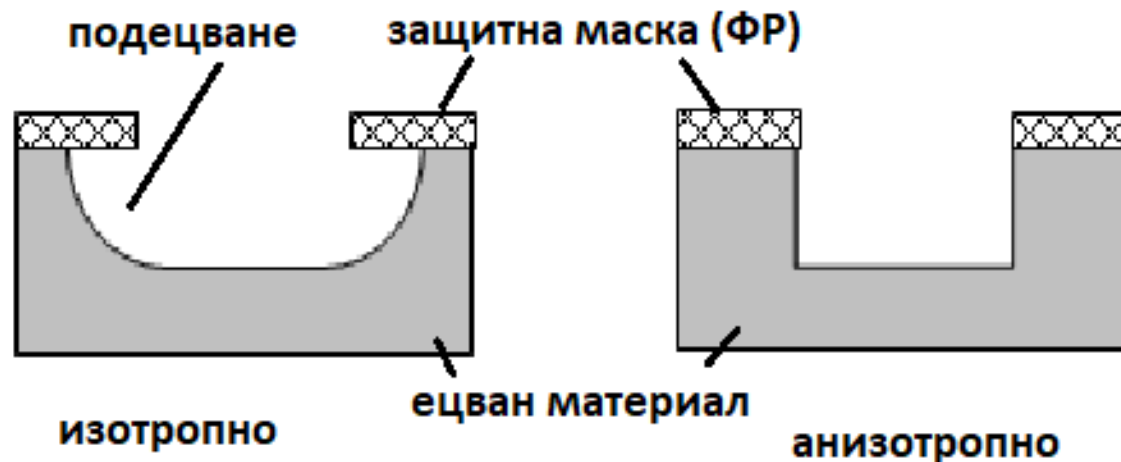


**Важно условие** за получаването на микро/наноструктури в даден материал е използването на защитна маска от материал, устойчив в ецващия разтвор. Маската разделя повърхността на защитена и на незащитена, която се ецва. В някои случаи защитният слой се атакува от етчера, но процесът е много бавен. В тези случаи ецването не трябва да е продължително, защото е възможна ерозия на маската. Киселинната устойчивост на фоторезиста трябва допълнително да се подсилва чрез високотемпературна обработка.

Различни материали (във вид на слоеве или подложки), използвани в микротехнологията и съответните етчери за мокро химично ецване, както и материали, обичайно използвани в тези случаи като защитна маска.

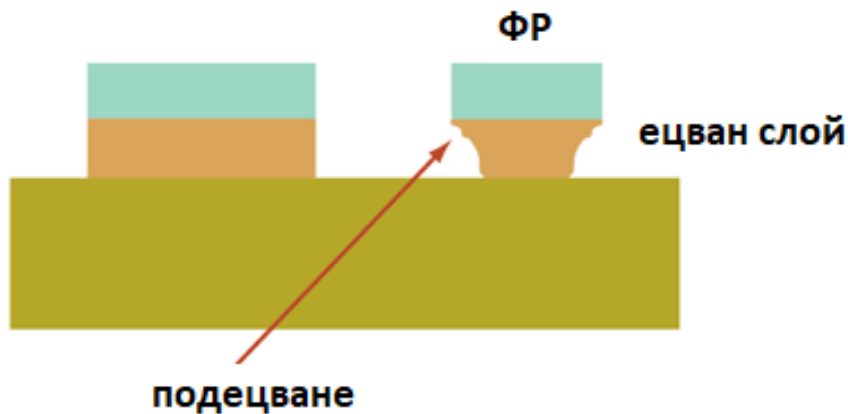
ецван материал	етчер за мокро ецване	защитна маска
Силициев диоксид ( $\text{SiO}_2$ )	флуороводородна киселина (HF) - разтвор	Фоторезист
Силициев нитрид ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )	топла фосфорна киселина ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )	Силициев диоксид ( $\text{SiO}_2$ )
Si (изотропно)	флуороводородна+азотна+оцента киселини $\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{CH}_3\text{COOH}$ (1:3:8)	силициев оксид или нитрид
Si (анизотропно)	калиева основа; етилендиамин+пирокатехол (EDP)	силициев оксид или нитрид
Алуминий (Al)	фосфорна+оцетна+азотна киселини $(\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{CH}_3\text{COOH} + \text{HNO}_3)$	фоторезист
Хром (Cr)	глицеринов разтвор на солна киселина (HCl); царска вода ( $\text{HCl}:\text{HNO}_3=3:1$ )	фоторезист
Злато (Au)	калиев йодид (KI); царска вода ( $\text{HCl}:\text{HNO}_3=3:1$ ); алкален цианид + водороден пероксид	фоторезист
Мед (Cu) и никел (Ni)	$\text{FeCl}_3$ ; $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ; $\text{KI} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$	фоторезист
Сребро (Ag)	калиев йодид (KI); азотна киселина ( $\text{HNO}_3$ )	фоторезист

В зависимост от скоростта на разтваряне на материала в различните направления, се различават два основни вида мокро химично ецване – **изотропно** и **анизотропно**. При изотропното ецване етчера разтваря материала с приблизително еднаква скорост във всички направления, докато при анизотропното скоростта е различна за различните пространствени направления.



**Изотропното мокро ецване се прилага:** 1) при тънки слоеве, където пълно ецване на дебелината се извършва за кратко време и страничното подецване е незначително. В противен случай този ефект е негативен, защото намалява реалния размер на обекта (елемента), спрямо проектираната топология върху фотошаблона; 2) когато се цели постигане на сферичен профил на отвор или канал.

**Изотропно мокро ецване се проявява** при метали и при полупроводникови материали с аморфна структура.



Подецването на проводящи шини води до тяхното стесняване и прегряване при протичане на ток, защото тяхната ширина е изчислена така че да издържа на топлинното действие на тока, който ще протча във веригата.

Ефектът на подецване е положителен, когато се използва като „жертвен слой“ и в последствие се премахва лесно за формиране на свободно стояща пластина, микромембрана, микрогрета в сензорни и актуаторни елементи .

Това ецване се нарича повърхностна микрообработка (surface micromachining) или хоризонтално структуриране, защото се развива в рамките на тънкия слой, а не в обема на носителя (подложката).

нанасяне на "жертвен слой"



структуриране на "Ж.С."



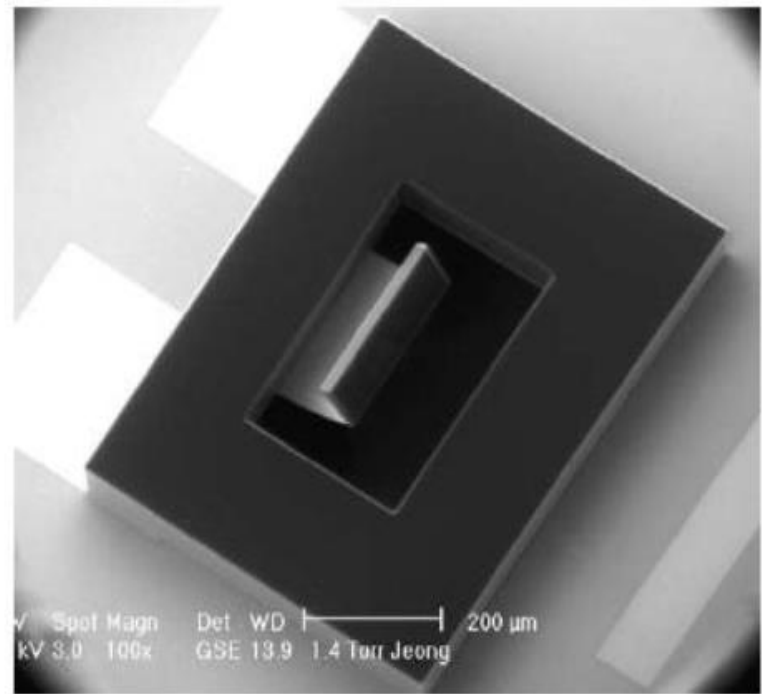
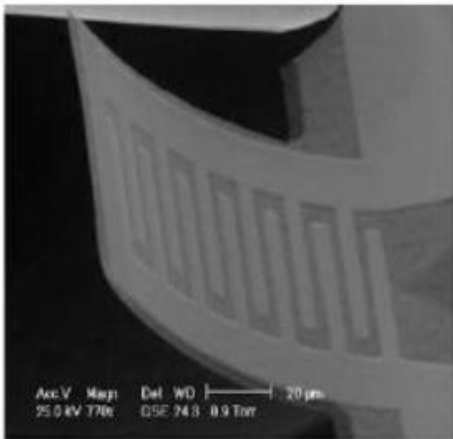
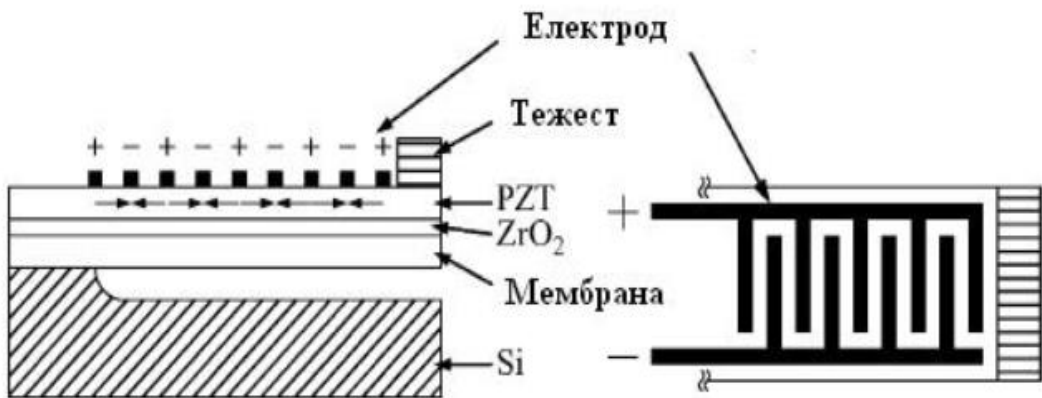
отлагане и структуриране на функционален слой



ецване на "жертвения слой"



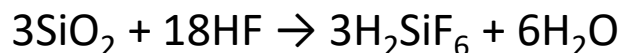




Пример за свободно-стояща (закрепена в една точка) микрограда-мембрана

Примери за изотропно ецване на типични полупроводник, диелектрик и проводник, използвани най-често в микро- и наносистемите:

- Силиций (Si) – като изотропен етчер за силиций най-често се използва смес от флуороводородна (HF), азотна (HNO<sub>3</sub>) и оцетна (CH<sub>3</sub>COOH) киселини, чиято скорост на ецване достига до **80 μm/min**.



- Силициев диоксид SiO<sub>2</sub> - за ецване на слой от SiO<sub>2</sub> върху Si се използва воден разтвор на флуороводородна киселина (HF). Извършва се реакцията:



Скоростта на ецване е от **65 nm/min** при 18°C до **120 nm/min** при 26°C. Разтворите на флуороводородната киселина най-често се буферират с амониев флуорид (NH<sub>4</sub>F) за поддържане на постоянно pH (NH<sub>4</sub>F = NH<sub>3</sub> + HF).

- Алуминий (Al) - за ецване на тънък слой алуминий (Al) върху силиций (Si) или силициев диоксид (SiO<sub>2</sub>) се използва следната смес от киселини, чиято скорост на ецване достига до **60 nm/min**.

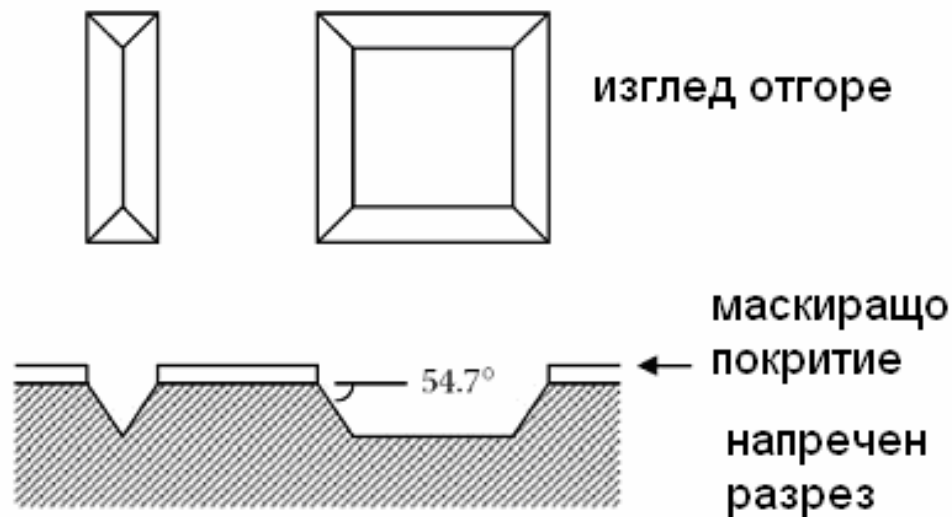


(фосфорна + оцетна + азотна)

В киселата среда продуктите на ецващата реакция са водоразтворими.

## Анизотропно мокро ецване на силиций

В технологиите за получаване на MEMS често изотропното ецване не дава желан резултат, особено когато е необходимо специфично насочено ецване. В такива случаи за реализиране на необходимите структури се използва анизотропното ецване. То може да бъде плитко (за V – образен канал в интегрални схеми за разделяне на близко разположени транзисторни елементи) и дълбоко (за гъвкави мембрани).

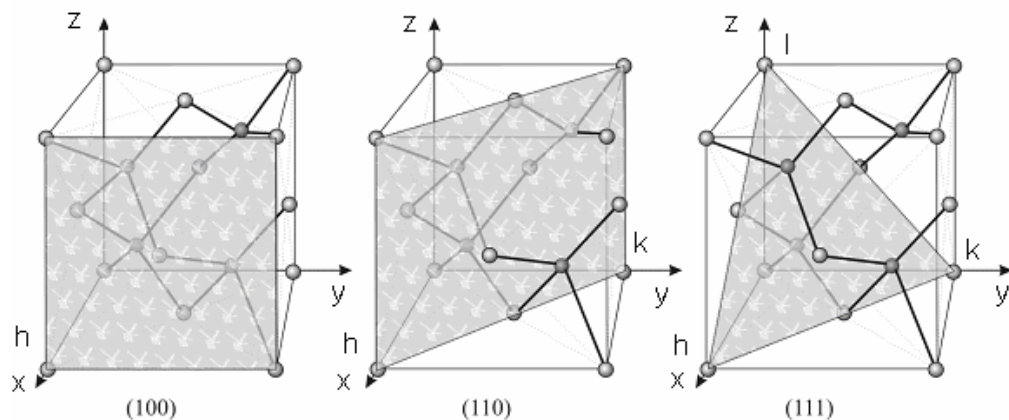


Кристалографската ориентация на силиция е отговорна за формирането на V-образни канали при мокро химично ецване, вместо получаване на вертикални стени

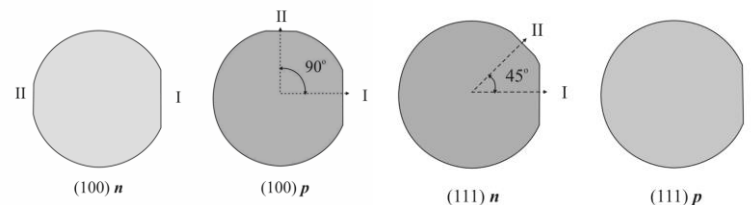


Силициева пластина с изтънена чрез ецване дебелина променя модула си на Юнг и увеличава еластичността си.

Всяка елементарна клетка може да се зададе чрез 3 вектора ( $x, y, z$ ). Пресечните точки на равнините с тези вектори (координатни оси) определят координатите или пространственото положение на елементарните клетки на кристалните вещества. Реципрочната стойност на тези координати се наричат индекси на Милер ( $h, k$  и  $l$ ) и се използват за обозначение на кристалографската ориентация на силиция.

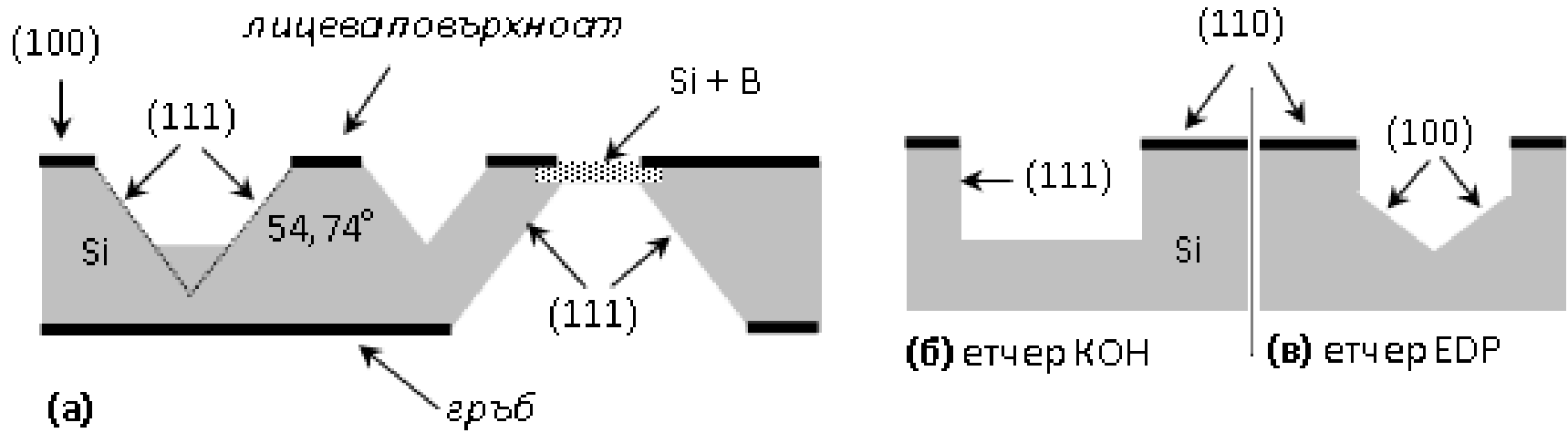


Основни кристалографски равнини в силиция



Индикация за кристалографска ориентация на пластини чрез технологичен срез. I – основен, II – допълнителен

Мокрото анизотропно ецване се извършва чрез потапяне на материала в разтвор, в който скоростта на ецване зависи от кристалографската му ориентация. Причина за различната скорост на ецване на кристалографските равнини е разликата в атомната им плътност и различната конфигурация на връзките между атомите (посока, дължина и енергия). По-плътните равнини, при които атомите са по-близо разположени един до друг и следователно са свързани по-здраво, се разтварят с най-ниска скорост.



Профили при анизотропно ецване:

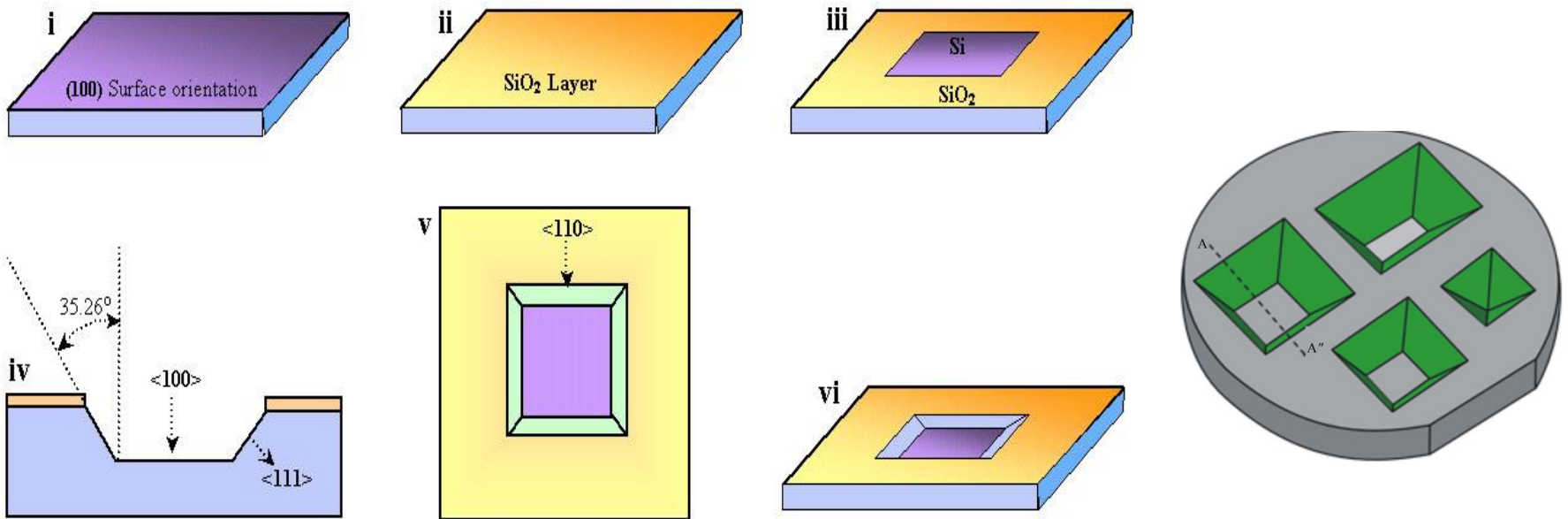
а) (100) ориентирана силициева пластина;

б) (110) ориентирана пластина при ецване в KOH; равно дъно с равнина (110), която се ецва по-бързо от (100)

в) (110) ориентирана пластина при ецване в EDP; V-образен профил на дъното с равнини (100), които се ецват по-бързо от (110).

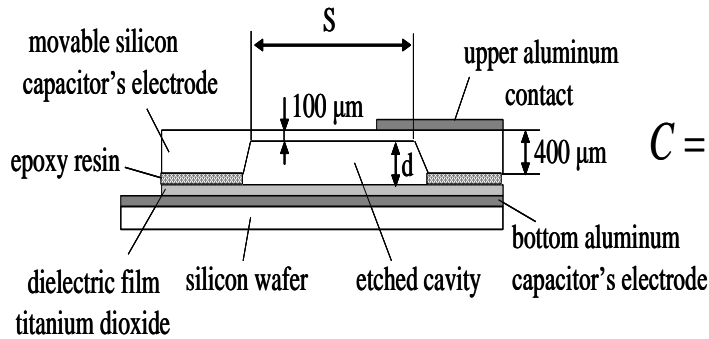
Този вид ецване се нарича - **обемна микрообработка (bulk micromachining)** или **вертикално структуриране на елементи**, т.к се развива в обема на носителя, който е на порядъци по-дебел от тънките слоеве, израстващи върху него.

Възможността за очертаване на различните кристалографски равнини на кристалната решетка на подложката позволява да бъде достигната висока резолюция със сравнително тесен размер.

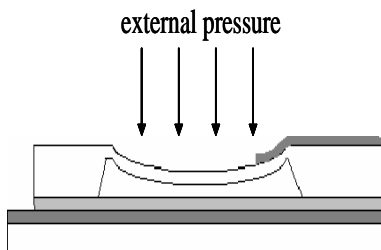


Изработка на силициева мембрана чрез анизотропно мокро химическо ецване за MEMS микрофон и сензор на налягане.

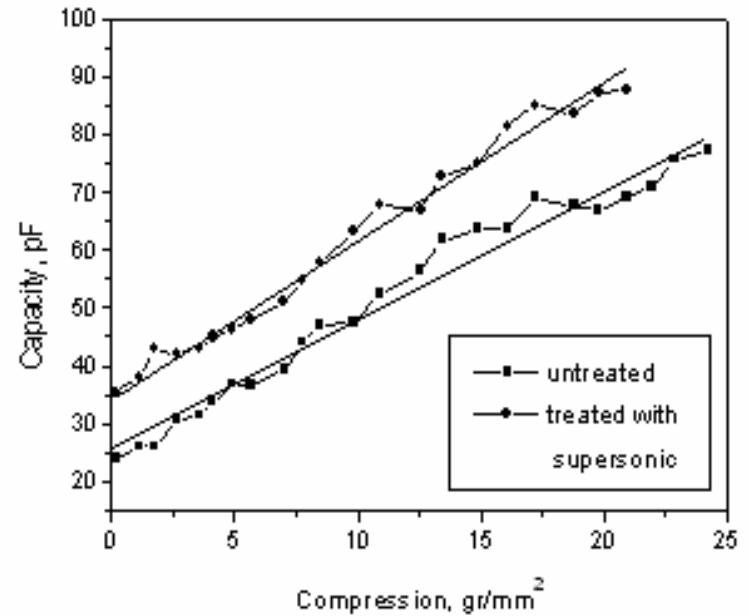
Често използван материал за защитна маска при анизотропно ецване на силиций е термично полученият силициев диоксид ( $\text{SiO}_2$ ), който е естествено продължение на силиция и е с много висока адхезия. При използване на калиева основа (KOH) като етчер обаче, е задължително да се осигури достатъчно дебел и плътен слой от  $\text{SiO}_2$ , тъй като скоростта на ецване на оксида може да бъде висока. Като защитни маски се използват и редица метали, устойчиви в конкретния етчер – например никелов слой, отложен вакуумно и електрохимично удебелен за подсилване.



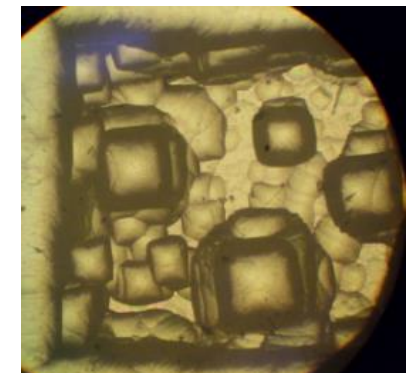
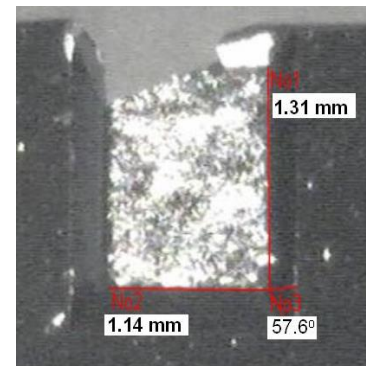
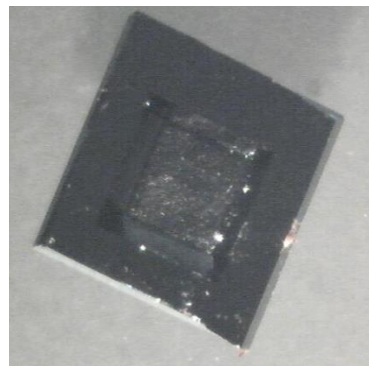
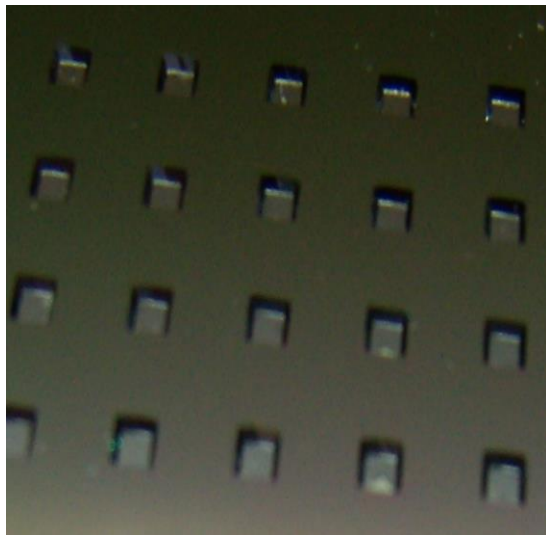
$$C = \epsilon_0 \epsilon_{TiO_2} \frac{S}{d}$$



$$C' = \epsilon_0 \epsilon_{TiO_2} \frac{S}{d'}$$

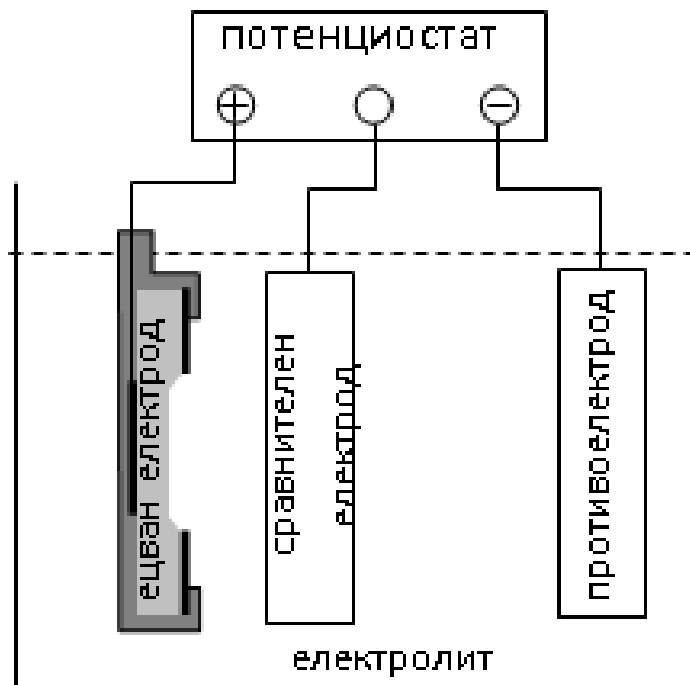


Микромембрана, с чието механично преместване се променя електрически капацитет.



Матрица микромембрани и микроскопски изгледи на ецваните елементи

**Електрохимично ецване** принудително разтваряне на материал под действие на приложена външна електрична енергия. То се извършва в електролизни вани, в които ецваният образец се свързва към положителния полюс на външния източник на ток и играе ролята на анод, върху който протича окисление. При електрохимичното ецване, както и при всеки електрохимичен процес, скоростта на реакцията е пропорционална на преминаващия през единица повърхност електричен ток.





## Основни параметри на процеса ецване:

**Температура** – с повишаването ѝ се облекчават дифузионните процеси, скоростта на реакцията и разтворимостта на продуктите, резултат от ецването.

**Скоростта на ецване** се дефинира като дебелината на слоя, разтворен за единица време. Ако скоростта е твърде висока, процесът става трудно контролируем и слабо възпроизводим. Най-често скоростта на ецване е от порядъка на десетки или стотици нанометри за минута за слоевете и микрометри за минута за обмените обработки на пластини-носители. Скоростта на ецване и полученият краен профил зависят от метода на получаване на слоя или кристала, определящ плътността на материала, степента на легиране на слоя, състава и концентрацията на етчера, температурата и прилагане/неприлагане на разбъркване.

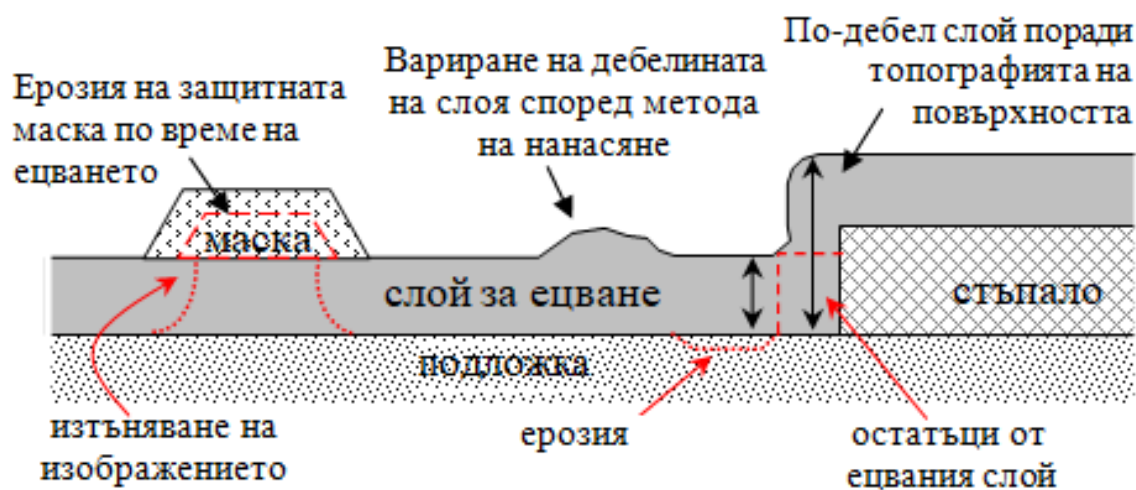
**Съставът и концентрацията на етчера** определят не само скоростта, но и селективността на химичната реакция. В по-концентрирани разтвори се увеличават грапавостта и нееднородността, рязко се ускорява скоростта на ецване на защитната маска.

**Селективността** е отношението на скоростта на ецване за различни материали. Селективността се проявява като избирателно разтваряне само на даден материал, без да се засягат останалите материали, в контакт с етчера. Например KOH, агресивна за силиций, не ецва Mo, W, Ni, Pd, Pt, т.е. те могат да се използват като защитна маска.

**Разбъркването** на етчера облекчава преноса на вещество към и от ецваната повърхност, с което се постига ускоряване на процеса и подобряване на еднородността на ецване. Без разбъркване обаче, в дъното на ецвания профил скоростта на реакцията се забавя поради затруднен приток на свеж етчер и повишена концентрация на вторични продукти на химичната реакция след ецване.

### Причини за дефекти при ецването:

- а) нееднородност в дебелината на ецвания слой – степента на нееднородност се определя от метода и апаратурата за получаването му;
- б) промени в скоростта на ецване на слоя поради различен състав или разбъркване;
- в) наличие на стъпало води до необходимост от допълнително време за пълното отстраняване на остатъците от слоя в близост до него;



Всички изброени фактори водят до различно време за достигане на подложката и необходимост от по-продължителен престой на образеца в етчера, които могат да доведат до ерозия на носителя или защитната маска.

## Предимства и недостатъци на мокрото ецване:

(+) Проста технология, с която може да се обезпечи много висока скорост и селективност на ецване реализирано на ниска цена.

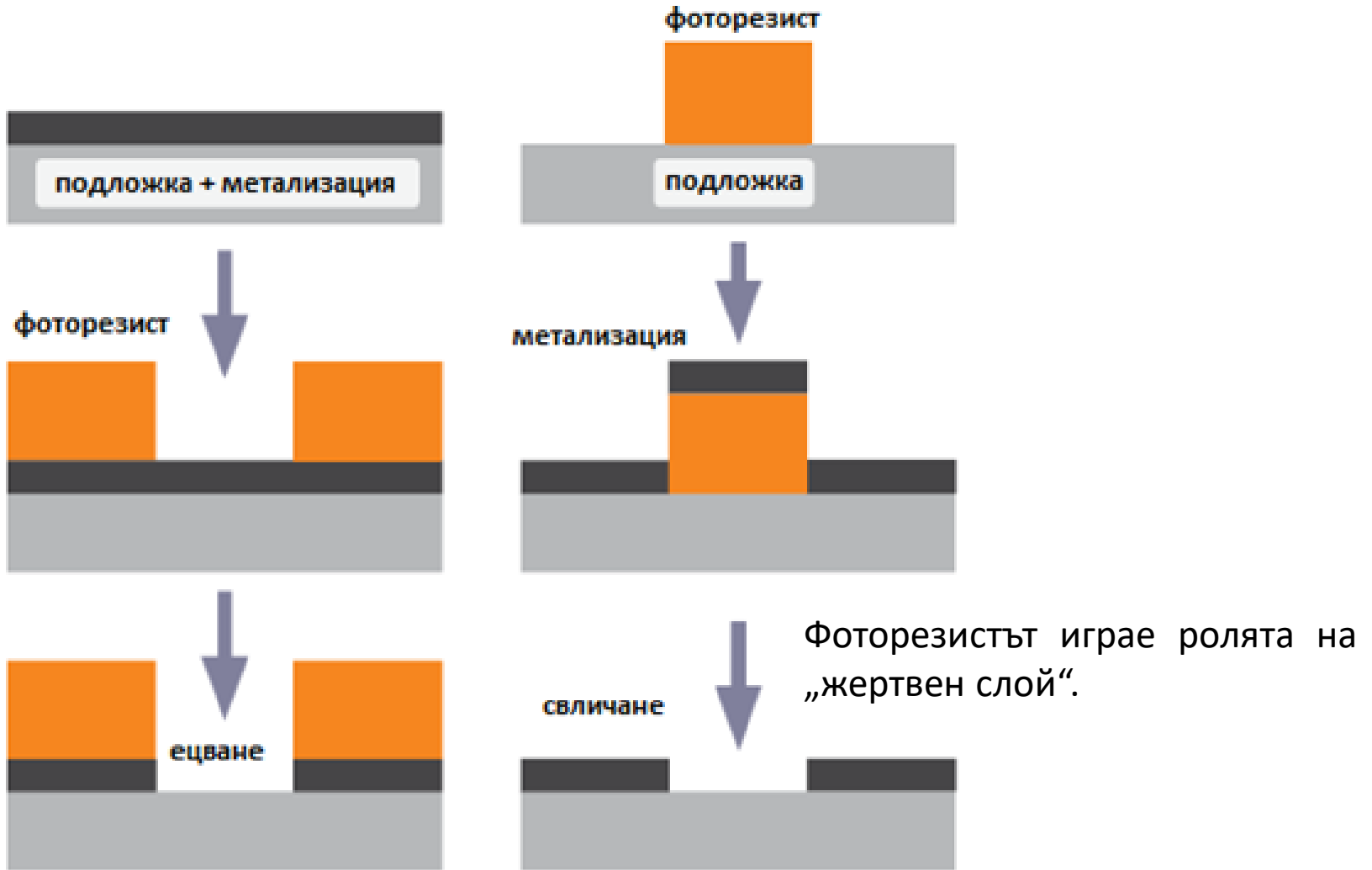
(+) Скоростите на ецване и селективността могат да бъдат контролирани чрез промяна в химичния състав на ецващия разтвор, регулиране на температурата на ецващия разтвор, вариране ориентацията на кристалографска равнина или на концентрацията на примесните атоми в носителя.

(+) Чрез процесите на мокро ецване могат да се ецват както тънки слоеве върху носители, така и самия носител в голяма дълбочина.

(-) Като чисто химичен процес изисква прецизно спазване на технологията. В противен случай може да прояви сериозни недостатъци като трудно контролиране на процеса, недостатъчна анизотропност или прекомерно замърсяване на системата.

(-) Подецване при изотропното разтваряне. Този проблем става непреодолим при получаване на малки отвори, съизмерими с дебелината на слоя или дебели слоеве. В такива случаи, въпреки по-високата цена, се предпочита сухото ецване, с което отнемането на материал става почти перпендикулярно към повърхността и без подецване, което позволява много по-висока резолюция.

При невъзможност за протичане на процеса ецване при тънки слоеве от сложни съединения или органични материали, се прилага структуриране с процес **обратна фотолитография (свличане)**.



Стандартна фотолитография

Обратна фотолитография

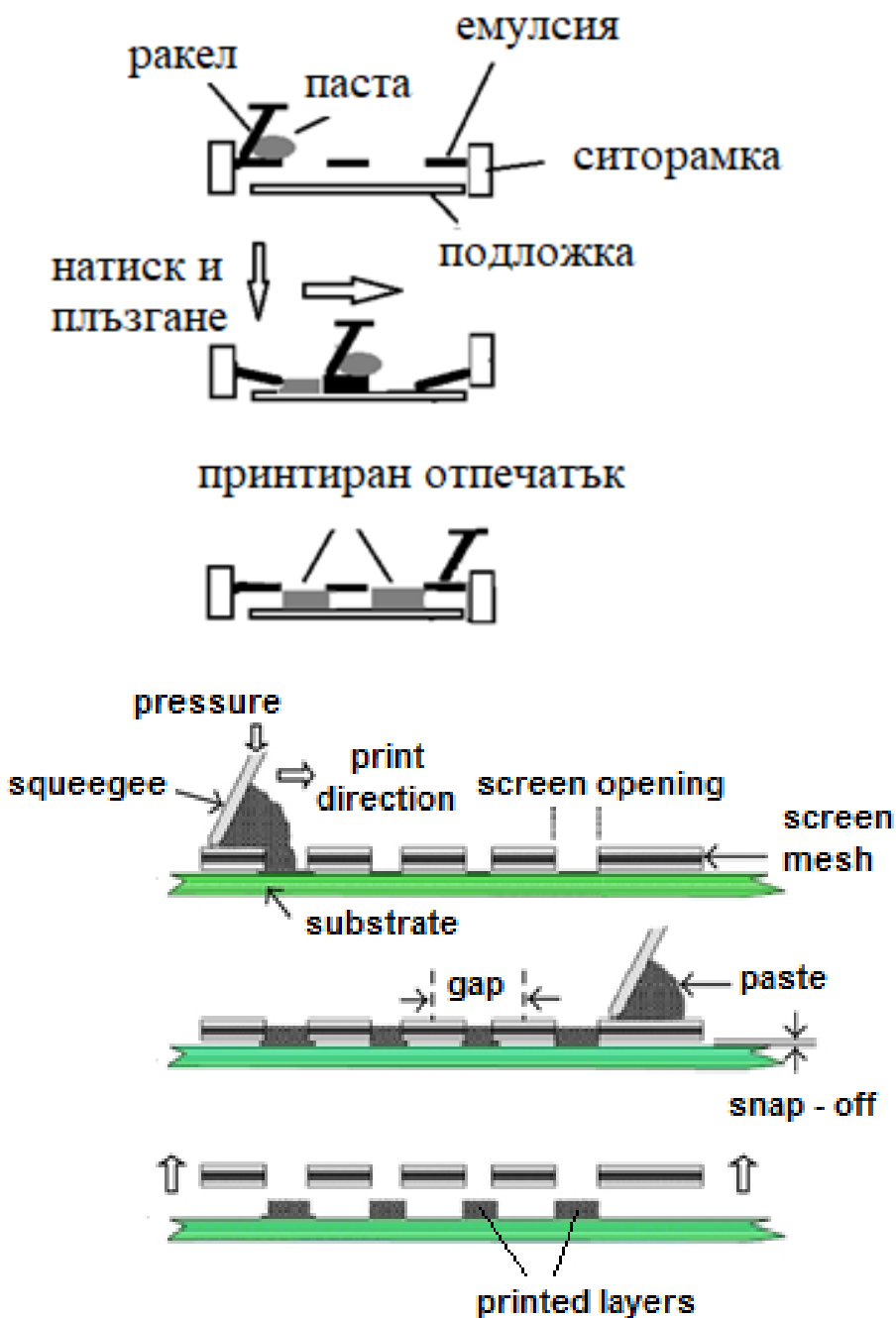
Когато се използва **обратна фотолитография**, трябва да се имат предвид следните **ограничения**:

- Дебелината на основния слой трябва да е поне 3 пъти по-малка от тази на жертвения слой;
- Жертвеният слой да е лесно разтворим, без разтворителят да влияе на основния слой;
- Материалът използван за жертвен слой да издържа температурно по време на отлагане на основния слой;
- След структурирането на жертвения слой, подложката трябва да бъде добре почистена от жертвения слой (проявители и разтворители) в отстранените участъци.

## Как се подхожда при необходимост от структуриране на дебели слоеве (с дебелина десетки и стотици микрометри) ?

Дебели слоеве се използват в мощните и свръхвисокофрекуентните микроустройства за ефективно отделяне и разсейване на топлината, генерирана от преминаването на токове с голяма плътност и паразитни ВЧ токове. Подходите за намаляване или елиминиране на подецването са:

- Фотолитография на тънки слоеве и после електрохимично удебеляване (възможно е ако слоевете са метални).
- Ситопечат, при който топологията се оформя като щампа по време на печата и по този начин не се налага фотолитография. Използват се хомогенизирани паста с определен химичен състав, според това дали слоята трябва да е проводящ, изолационен, резистивен и т.н. Маската сито се позиционира върху подложката и през нея с ракел пастата се притиска и се разнася през повърхността на ситото. Тя преминава през отворите на ситото и се отлага във вид на отделни зрънца върху подложката. Те в последствие се разтичат частично и се съединяват по между си, като запазват общата топологична конфигурация на формираните елементи. Следва изпичане, при което подложките се държат определено време в пещ при различни температурни режими. Така нанесената паста се втвърдява и се осигуряват, и стабилизират необходимите електрически и физични качества на елементите.



Принцип на печатане през сито или метална маска тип стенсил (долу).

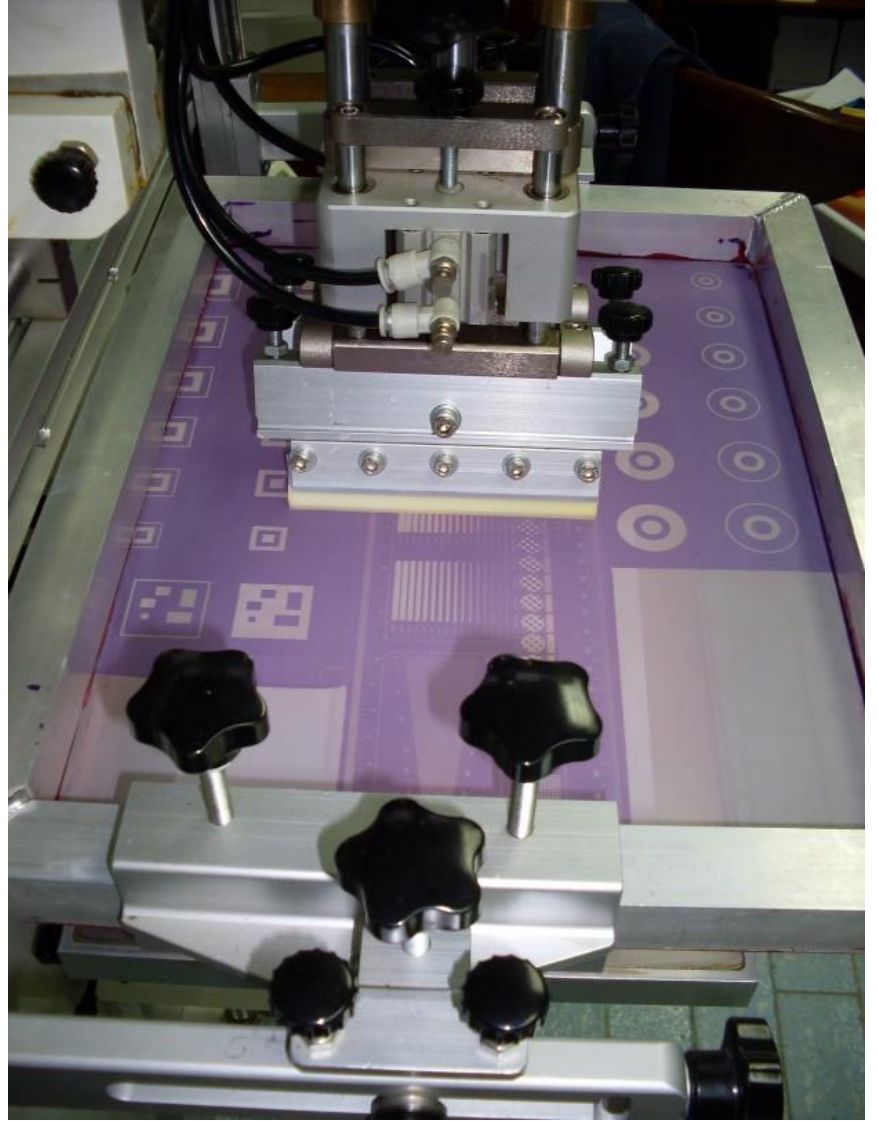
Важни параметри на процеса, за получаване на ясна и качествена топологична форма са разстоянието между ситото и подложката, скорост на движение на ракела, натиск на ракела, вискозитет на пастата, вид на пастата, ъгъл на атаката  $\theta$  (оптималният е  $60^\circ$ ). Пастите с по-голям вискозитет се формират при по-ниска скорост и по-голям натиск, а по-дебели слоеве се получават при по-голямо разстояние сито-подложка.



Автоматичен принтер за ситопечат и конвекторна 3-зонна сушилня за изпичане

Недостатък на този метод е, че част от материала, остава по ситомрежата, освен това колкото и фини да са нишките техният размер ограничава количеството материал, който може да премине между отворите на мрежата и разрешаващата способност намалява.





## Исползвана литература:

[www.warsash.com.au](http://www.warsash.com.au)

[DELILA](#) Project

micro resist technology GmbH

Jung-Hun Seo et.al., Nanopatterning by Laser Interference Lithography: Applications to Optical Devices, <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1402/1402.2189.pdf>

<https://nanohub.org/resources/25159/watch?resid=25354>

<http://nextbigfuture.com/2011/10/floppy-thin-silicon-wafer-of-power.html>

Screen Printing On Techprint, Inc., All Categories On Techprint, Inc.,

<http://www.beltfurnaces.com/HSKthickfilm.html>

Basic of microstructuring, Technical notes, MicroChemicals, 2020

**БЛАГОДАРЯ ЗА ВНИМАНИЕТО!**