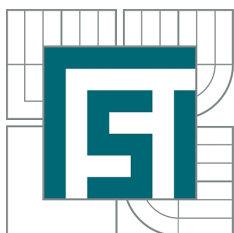


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ  
ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ  
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING  
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

# VÝROBA MEMBRÁN POMOCÍ ANIZOTROPNÍHO LEPTÁNÍ KŘEMÍKU

FABRICATION OF  $\text{SiO}_2$  BY ANISOTROPIC ETCHING OF SILICON

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE  
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

JAN BALAJKA

VEDOUCÍ PRÁCE  
SUPERVISOR

Ing. MICHAL URBÁNEK, Ph.D.

BRNO 2011

## **Abstrakt**

Bakalářská práce se zabývá přípravou membrán z oxidu křemičitého ( $\text{SiO}_2$ ) na křemíkovém (Si) substrátu pomocí anizotropního leptání křemíku. Masky pro anizotropní leptání křemíku byly vytvořeny pomocí elektronové litografie a chemického leptání  $\text{SiO}_2$ . V práci jsou popsány jednotlivé kroky postupu přípravy membrán včetně použitých experimentálních podmínek. Za účelem optimalizace pracovního postupu bylo provedeno několik měření rychlosti leptání Si/ $\text{SiO}_2$  v různých roztocích. Výsledky těchto měření jsou zde uvedeny. Připravené membrány byly charakterizovány pomocí optické mikroskopie, rastrovací elektronové mikroskopie a spektroskopické reflektometrie. Součástí práce je popis metod, použitých pro přípravu a analýzu definovaných struktur, připravených pomocí anizotropního leptání křemíku.

## **Summary**

The aim of the bachelor's thesis is the fabrication of silicon dioxide ( $\text{SiO}_2$ ) membranes on silicon (Si) substrate by anisotropic etching of silicon. Masks for anisotropic silicon etching were prepared by electron beam lithography and  $\text{SiO}_2$  wet etching. Individual steps of membrane fabrication are described, including used experimental conditions. In order to optimize the fabrication process, etch rates of Si/ $\text{SiO}_2$  in several solutions were measured. Results of the measurements are included in the thesis. Fabricated membranes were characterised by optical microscopy, scanning electron microscopy and spectroscopic reflectometry. Methods, used for fabrication and analysis of defined structures created by anisotropic silicon etching, are briefly summarized.

## **Klíčová slova**

KŘEMÍK, ANIZOTROPNÍ LEPTÁNÍ KŘEMÍKU, MEMBRÁNA, ELEKTRONOVÁ LITOGRAFIE

## **Keywords**

SILICON, ANISOTROPIC SILICON ETCHING, MEMBRANE, ELECTRON BEAM LITHOGRAPHY

BALAJKA, J. *Výroba membrán pomocí anizotropního leptání křemíku*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2011. 43 s. Vedoucí bakalářské práce - Ing. Michal Urbánek, Ph.D.

### PROHLÁŠENÍ:

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně pod vedením Ing. Michala Urbánka, Ph.D., a že veškeré podklady, ze kterých jsem čerpal, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Jan Balajka

## PODĚKOVÁNÍ:

Děkuji Ing. Michalu Urbánkovi, Ph.D., za vedení této bakalářské práce, cenné rady a připomínky při jejím vypracování. Děkuji prof. RNDr. Jiřímu Spoustovi, Ph.D., za přínosné konzultace. Ing. Haně Uhlířové, Ph.D., a Ing. Lud'ku Lovicarovi, Ph.D., děkuji za pomoc při získávání a zpracování obrazů z konfokálního mikroskopu. Tato práce by nevznikla bez podpory mých rodičů a to nejen během jejího vypracování, ale i po celou dobu mého studia. Chtěl bych jim touto cestou poděkovat.

Jan Balajka



# OBSAH

Úvod . . . . .	3
1. <i>Vlastnosti a struktura křemíku</i> . . . . .	4
1.1 Krystalová struktura křemíku . . . . .	4
1.2 Millerovy indexy . . . . .	5
1.3 Úhly mezi krystalografickými rovinami . . . . .	6
1.4 Výroba a vlastnosti křemíkových desek . . . . .	6
2. <i>Leptání</i> . . . . .	8
2.1 Anizotropní leptání křemíku . . . . .	9
2.2 Vytváření definovaných struktur pomocí anizotropního leptání Si . . . . .	10
2.3 Vytváření membrán pomocí anizotropního leptání Si . . . . .	12
2.4 Leptání Si v roztocích KOH a TMAH . . . . .	13
3. <i>Technologie použité pro přípravu membrán</i> . . . . .	15
3.1 Spin coating . . . . .	15
3.2 Litografie . . . . .	17
3.2.1 Elektronová litografie . . . . .	17
3.2.2 Rezisty pro elektronovou litografii . . . . .	19
3.2.3 Interakce elektronů z rezistem . . . . .	19
3.2.4 Další litografické kroky . . . . .	20
4. <i>Metody použité pro charakterizaci membrán</i> . . . . .	22
4.1 Optická a rastrovací elektronová mikroskopie . . . . .	22
4.2 Spektroskopická reflektometrie . . . . .	23
4.2.1 Odraz světla na tenké vrstvě . . . . .	23
4.2.2 Reflexní spektra . . . . .	24
5. <i>Příprava membrán pomocí anizotropního leptání křemíku</i> . . . . .	26
5.1 Příprava vzorků . . . . .	27
5.2 Nanesení rezistu metodou spin coating . . . . .	27
5.3 Expozice pomocí elektronové litografie . . . . .	27
5.3.1 Srovnání různých expozičních dávek . . . . .	28
5.4 Leptání SiO <sub>2</sub> v BHF . . . . .	29
5.4.1 Měření rychlosti leptání SiO <sub>2</sub> v BHF . . . . .	30

---

5.5	Anizotropní leptání Si v roztocích KOH a TMAH . . . . .	32
5.5.1	Měření rychlosti leptání SiO <sub>2</sub> v roztocích KOH a TMAH . . . . .	33
5.5.2	Měření rychlosti leptání Si v TMAH . . . . .	34
5.6	Snímky připravených membrán . . . . .	38
	<i>Závěr</i> . . . . .	39
	<i>Literatura</i> . . . . .	39
	<i>Seznam použitých zkratk a symbolů</i> . . . . .	42
	<i>Seznam příloh</i> . . . . .	43

## ÚVOD

Rychlost leptání krystalického křemíku ve vodných alkalických roztocích je silně závislá na krystalografickém směru. Tato skutečnost umožňuje vytvářet leptáním křemíku trojrozměrné struktury požadovaných tvarů a rozměrů. Membrány připravené pomocí anizotropního leptání křemíku jsou využívány v mnoha oblastech mikro a nanotechnologií. Používají se jako podpůrná vrstva pro analýzu vzorků v transmisní elektronové i v optické mikroskopii. Typickým využitím membrán a dalších struktur připravených anizotropním leptáním křemíku jsou mikroelektromechanické systémy (MEMS), mezi něž patří např. pohybové a tlakové senzory nebo průtokoměry. Membrány lze také použít jako substrát pro experimenty v mikroskopii blízkého pole.

Tato práce se zabývá přípravou  $\text{SiO}_2$  membrán na křemíkovém substrátu. Práce je rozdělena do pěti kapitol. V první kapitole je pojednáno o vlastnostech a krystalové struktuře monokrystalického křemíku, která úzce souvisí s anizotropií chemického leptání. Jsou zde popsány vlastnosti a postup výroby křemíkových desek. Druhá kapitola se zabývá základními mechanismy mokrého a suchého leptání. Důraz je kladen především na mokré chemické leptání křemíku ve vodných roztocích hydroxidu draselného (KOH) a tetramethylamonium hydroxidu (TMAH), a dále na vytváření membrán pomocí leptání křemíku v těchto roztocích. Třetí kapitola popisuje principy spin coatingu a elektronové litografie. Uvedené technologie byly v této práci použity pro přípravu  $\text{SiO}_2$  masek pro anizotropní leptání křemíku. Metody charakterizace membrán pomocí optické a rastrovací elektronové mikroskopie a především měření tloušťky tenkých vrstev pomocí spektroskopické reflektometrie jsou stručně shrnuty ve čtvrté kapitole. Poslední, pátá kapitola zahrnuje experimentální část této práce a zabývá se postupem přípravy membrán. Jsou zde rozebrány jednotlivé kroky, včetně použitých experimentálních podmínek. Tato kapitola dále shrnuje provedená měření a dosažené výsledky. V závěru je představeno několik plánovaných rozšíření této práce.

# 1. VLASTNOSTI A STRUKTURA KŘEMÍKU

Křemík je polovodič s atomovým číslem 14 a patří mezi nejrozšířenější prvky na Zemi. Jeho v přírodě nejčastější izotop  $^{28}_{14}\text{Si}$  se vyskytuje výhradně ve sloučeninách nejčastěji v mocnosti  $\text{Si}^{4+}$ , která je dána jeho elektronovou strukturou (4 vakantní orbitály ve valenční vrstvě) [19]. Projevuje vysokou afinitu ke kyslíku, se kterým vytváří oxid křemičitý ( $\text{SiO}_2$ ). Čistý křemík může existovat v krystalické formě i jako amorfní látka. Amorfní látky jsou pevné látky, které nemají pravidelnou strukturu. U těchto látek je uspořádání částic v rámci celého objemu náhodné (mluvíme o krátkodosahovém uspořádání). V krystalu jsou atomy pravidelně uspořádány do krystalové mřížky, která je trojrozměrným periodickým opakováním základního motivu. Jestliže je periodicitu uspořádání atomů zachována v celém objemu, jedná se o monokrystal (mluvíme o dalekodosahovém uspořádání). Jestliže je látka složena z menších zrn, v rámci nichž jsou atomy uspořádány pravidelně, avšak vzájemná poloha jednotlivých zrn není pravidelná, jedná se o polykrystal. Amorfní látky se na rozdíl od krystalických vyznačují tím, že mají ve všech směrech stejné fyzikální vlastnosti (jsou izotropní). Pro naše účely využíváme anizotropie monokrystalického křemíku, proto se jím dále budeme zabývat. Amorfní křemík nejvíce pro naše účely potřebnou anizotropii a polykrystalický křemík také není kvůli místně proměnlivé struktuře pro naše účely vhodný.

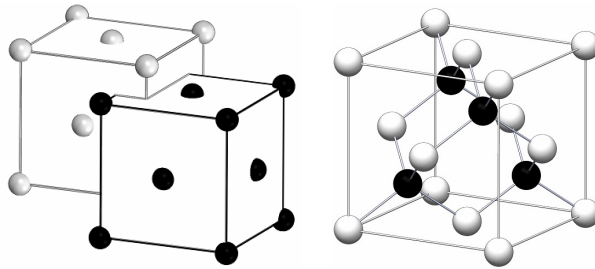
## 1.1 Krystalová struktura křemíku

Krystalová mřížka charakterizuje prostorové uspořádání atomů (příp. iontů) v krystalickém materiálu. Celou krystalovou mřížku lze vytvořit prostorovým opakováním geometrického elementu (rovnoběžnostěnu), který se nazývá elementární buňka. Elementární buňka je určena třemi nezávislými vektory, resp. třemi úseky na souřadných osách  $x, y, z$  a třemi úhly mezi souřadnými osami  $\alpha, \beta, \gamma$ . Existuje více způsobů jak pro danou mřížku tuto buňku zvolit. Elementární buňka o nejmenším objemu se nazývá primitivní buňka. Krystaly můžeme klasifikovat podle symetrie. Rozlišujeme tak celkem 14 typů tzv. Bravaisových mřížek [2], které můžeme rozdělit do 7 krystalových soustav podle sedmi typů elementárních buněk. Struktura krystalů je popsána pomocí mřížky a skupiny atomů, spojených s každým mřížkovým bodem, tzv. báze. Báze může být tvořena jedním až několika tisíci atomy. Krystalografická struktura křemíku je diamantová kubická, v níž krystalizuje také germanium, diamant, apod. Jedná se o kubickou mřížku plošně středěnou (fcc<sup>1</sup>), ve které je báze tvořena dvěma atomy, z nichž jeden leží v mřížkovém bodě a druhý je ve všech souřadných směrech posunut o 1/4 mřížkové

---

<sup>1</sup> Fcc - face centered cubic.

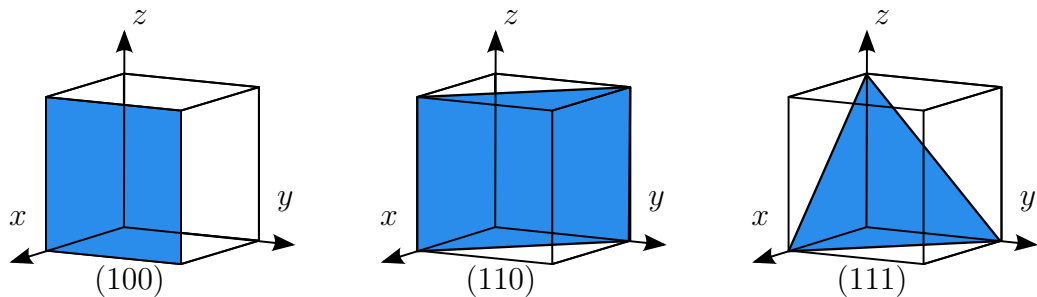
konstanty. Krystalovou strukturu křemíku tedy dostaneme, uvažujeme-li dvě mřížky fcc, z nichž jedna je vůči druhé posunuta o  $1/4$  tělesové úhlopříčky. Původní i posunuté mřížkové body tak společně vytvoří mřížku diamantového typu, přičemž každý atom Si je kovalentně vázán ke svým čtyřem nejbližším sousedům. Kubická plošně středěná mřížka a diamantová kubická struktura je znázorněna na Obr. 1.1. Mřížková konstanta křemíku je  $a = 5,43 \text{ \AA}$  [2].



Obr. 1.1: Dvě vzájemně posunuté fcc mřížky tvoří diamantovou mřížku (převzato z [7])

## 1.2 Millerovy indexy

Všechny krystalografické roviny a směry mohou být popsány pomocí tzv. Millerových indexů. Millerovy indexy roviny, ozn.  $(hkl)$ , jsou reciproké hodnoty úseků, které daná rovina vytíná na souřadných osách, převedené na nejmenší nesoudělná celá čísla. Soubor ekvivalentních rovin (rovin se stejnou symetrií) označujeme  $\{hkl\}$ . Příkladem ekvivalentních rovin v kubické soustavě jsou jednotlivé stěny krychle s Millerovými indexy  $\{100\}$ . Millerovy indexy směru, ozn.  $[uvw]$ , je trojice nejmenších celých čísel, které jsou ve stejném poměru jako složky vektoru, určujícího daný směr. Soubor ekvivalentních směrů označujeme  $\langle uvw \rangle$ . V krystalografické soustavě kubické je směr  $[uvw]$  kolmý k rovině se stejnými indexy  $(uvw)$  a Millerovy indexy roviny mají tak význam normálového vektoru dané roviny. Příklady 3 krystalografických rovin s příslušnými Millerovými indexy v krystalografické soustavě krychlové prosté jsou na Obr. 1.2.



Obr. 1.2: Krystalografické roviny a jejich Millerovy indexy

### 1.3 Úhly mezi krystalografickými rovinami

Úhel mezi dvěma rovinami odpovídá úhlu, který svírají normálové vektory těchto rovin. Vztah pro kosinus úhlu, který svírají vektory  $\vec{u}$  a  $\vec{v}$ , je:

$$\cos \alpha = \frac{\vec{u} \cdot \vec{v}}{|\vec{u}||\vec{v}|}, \quad (1.1)$$

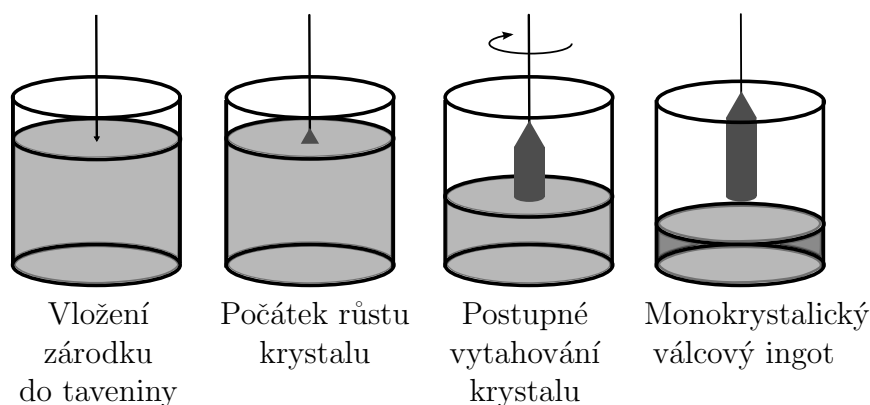
kde  $\vec{u} \cdot \vec{v}$  představuje skalární součin vektorů  $\vec{u}$  a  $\vec{v}$  a  $|\vec{u}| = \sqrt{\vec{u} \cdot \vec{u}}$  je velikost, resp. norma vektoru  $\vec{u}$ . V krystalografické soustavě krychlové lze ve vztahu (1.1) místo normálových vektorů použít Millerovy indexy příslušných krystalografických rovin a určit tak úhel mezi danými rovinami. Úhly  $\alpha$  mezi vybranými rovinami jsou vypočteny v Tab. 1.1.

$\alpha$ [°]	(100)	(110)	(010)	(001)	(101)
(100)	0	45,0	90,0	90,0	45,0
(011)	90,0	60,0	45,0	45,0	60,0
(111)	54,7	35,3	54,7	54,7	35,3
(211)	35,2	30,0	65,9	65,9	30,0
(311)	25,2	31,4	72,4	72,4	31,4
(511)	15,8	35,2	78,9	78,9	35,2
(711)	11,4	37,6	81,9	81,9	37,6

Tab. 1.1: Úhly mezi rovinami v krystalografické soustavě krychlové

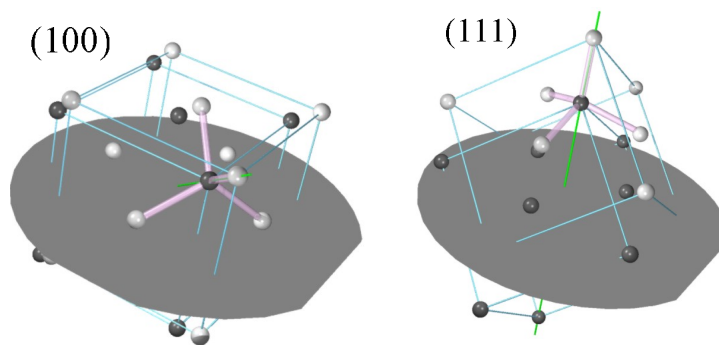
### 1.4 Výroba a vlastnosti křemíkových desek

Monokrystalický křemík se obvykle vyrábí řízenou krystalizací z taveniny Czochralského metodou (CZ). Vysoce čistý polykrystalický křemík je vystaven teplotám vyšším než teplota tání 1410 °C [6]. Do taveniny je ponořen monokrystalický zárodek, který je následně za kontrolovaných podmínek vytahován. Regulací podmínek (teplota taveniny, rychlost tažení, rychlost otáčení, atd.) se docílí „dosednutí“ atomů křemíku do přesně definovaných poloh krystalové mříže [20]. Postup výroby monokrystalického válcového ingotu je schematicky naznačen na Obr. 1.3. Růst monokrystalu probíhá



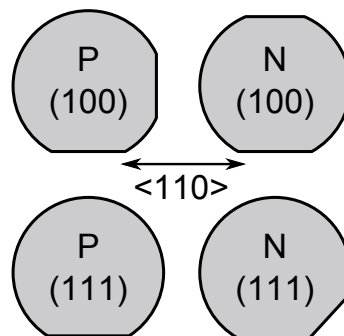
Obr. 1.3: Postup výroby monokrystalického křemíku Czochralského metodou

v atmosféře tvořené inertními plyny (např. Ar). Výsledný monokrystalický ingot se dále obrousí na požadovaný průměr a nařeže na tenké plátky kruhového tvaru, o tloušťce obvykle 100–500  $\mu\text{m}$  v závislosti na průměru. (Pro křemíkové plátky či desky se běžně používá anglický název *wafers*.) Následuje zaoblení hran, oboustranné lapování, leptání ve směsi kyselin a leštění. Podle požadavků může být povrch desky upraven například nanesením vrstvy oxidu křemičitého. Krystalografická orientace monokrystalického ingotu i z něj vyrobených křemíkových desek je dána orientací zárodka. Nejčastěji se vyrábí desky s orientací roviny radiálního řezu (111) a (100), podstatně méně pak desky (110) [6]. Orientace krystalové struktury křemíku vzhledem k plochám prvních dvou zmiňovaných křemíkových desek je patrná z Obr. 1.4. Při výrobě dotovaného



Obr. 1.4: Orientace krystalové struktury Si vzhledem k povrchu (100) a (111) desek (převzato z [18])

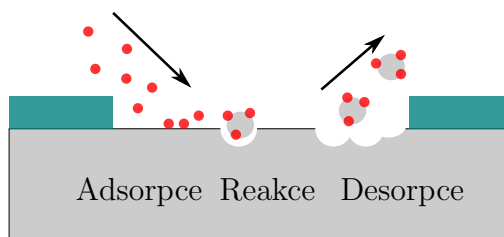
křemíku se do taveniny přidává požadované množství příměsí. Krystalografická orientace roviny desky a typ vodivosti (P nebo N) křemíku, z něhož je vyrobena, jsou vyznačeny pomocí tzv. hlavní a pomocné fasety, tj. seříznutých okrajů desky. Toto značení se provádí již na monokrystalickém ingotu před jeho nařezáním na desky. Konvence ve značení orientace a typu vodivosti je patrná z Obr. 1.5. Velikost odřezaných okrajů je zde pro názornost zvětšena.



Obr. 1.5: Značení krystalografické orientace a typu vodivosti křemíkových desek

## 2. LEPTÁNÍ

Leptání lze charakterizovat jako chemicko–fyzikální proces, při němž dochází k odebrání materiálu z leptaného povrchu. Vhodně zvoleným způsobem leptání lze selektivně upravovat strukturu a povrchové vlastnosti prakticky všech materiálů [7]. Různé způsoby leptání se zpravidla rozdělují na tzv. mokré a suché leptání. Během mokrého leptání dochází k chemické reakci mezi leptacím roztokem a povrchem leptané látky. Tento proces lze rozdělit do tří základních kroků. Molekuly leptadla nejprve difundují v roztoku k leptanému povrchu, na nějž adsorbují. Na povrchu dochází k chemické (zpravidla redoxní [22]) reakci mezi molekulami substrátu a leptadla. V závěrečné fázi se produkty chemické reakce uvolňují z povrchu leptané látky a difundují zpět do roztoku. Uvedené fáze mokrého leptání jsou naznačeny na Obr. 2.1.



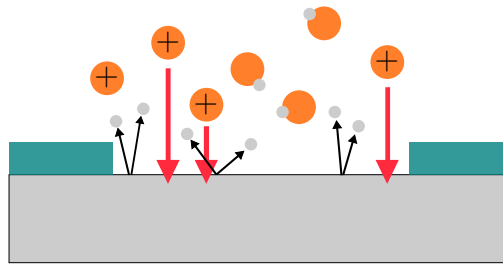
Obr. 2.1: Mechanismus mokrého leptání

Suché leptání nepoužívá chemických roztoků jako leptacího média a může probíhat několika způsoby. Při tzv. fyzikálním leptání je povrch „bombardován“ energetickými částicemi, které při dopadu předávají hybnost a energii molekulám substrátu, čímž způsobují erozi povrchu. Dále může být leptaný povrch vystaven vlivu reaktivního plynu nebo plazmatu, kdy dochází k chemickým reakcím za současné spotřeby leptaného materiálu. Leptání pomocí reaktivních iontů (RIE<sup>1</sup>) je kombinací obou výše zmíněných procesů. Jedná se o chemicko–fyzikální metodu leptání, kdy vlivem dopadajících iontů dojde k rozrušení povrchu a následné chemické reakci mezi molekulami povrchu a reaktivními ionty. Mechanismus leptání reaktivními ionty je schematicky naznačen na Obr. 2.2. Oranžově jsou zde vyznačeny dopadající energetické ionty, které způsobují odprašování šedě vyznačených molekul povrchu.

Důležitými charakteristikami leptacího procesu jsou selektivita a izotropie. Rychlost leptání lze definovat jako rychlost odebrání materiálu z leptaného povrchu. Selektivita je poměr rychlostí leptání různých materiálů, odpovídá tedy schopnosti leptat pouze požadovaný materiál bez přílišného ovlivnění ostatních materiálů. Oblast po-

<sup>1</sup> RIE - reactive ion etching.

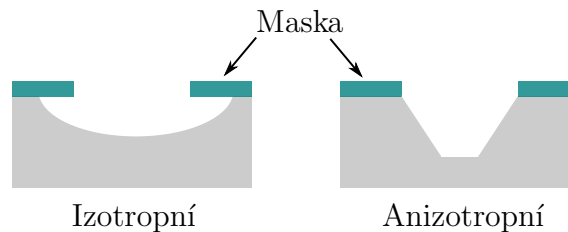




Obr. 2.2: Mechanismus leptání reaktivními ionty

vrchu určená k leptání je obvykle vymezena pomocí tzv. masky, která leptání nepodléhá, jak je vyznačeno na Obr. 2.1 a na Obr. 2.2. Při leptání pomocí masky je proto vyžadována vysoká selektivita vzhledem k materiálu masky, tj. rychlost leptání masky musí být značně nižší než rychlost leptání substrátu. Při leptání monokrystalického materiálu se pojem selektivita používá i ve smyslu poměru rychlostí leptání různých krystalografických rovin [4].

Izotropní leptání probíhá ve všech směrech stejnou rychlostí. Dochází tak k výraznému „podleptání“ masky za vzniku oválných otvorů. U anizotropního leptání se rychlost leptání liší v závislosti na směru, což umožňuje vytvářet leptáním struktury definovaných tvarů a rozměrů. Srovnání příkladů otvorů vytvořených izotropním a anizotropním leptáním je na Obr. 2.3.



Obr. 2.3: Srovnání průřezů izotropně a anizotropně vyleptaných otvorů

Vysoká selektivita společně s relativně vysokou rychlostí leptání a hladkostí leptaných ploch patří obecně k hlavním výhodám mokrého leptání vůči leptání suchému. Mezi hlavní nevýhody mokrého leptání patří poměrně obtížné řízení procesu leptání a omezené rozlišení. Pomocí mokrého leptání nelze efektivně vytvářet struktury submikro nových rozměrů [1, 7, 22].

## 2.1 Anizotropní leptání křemíku

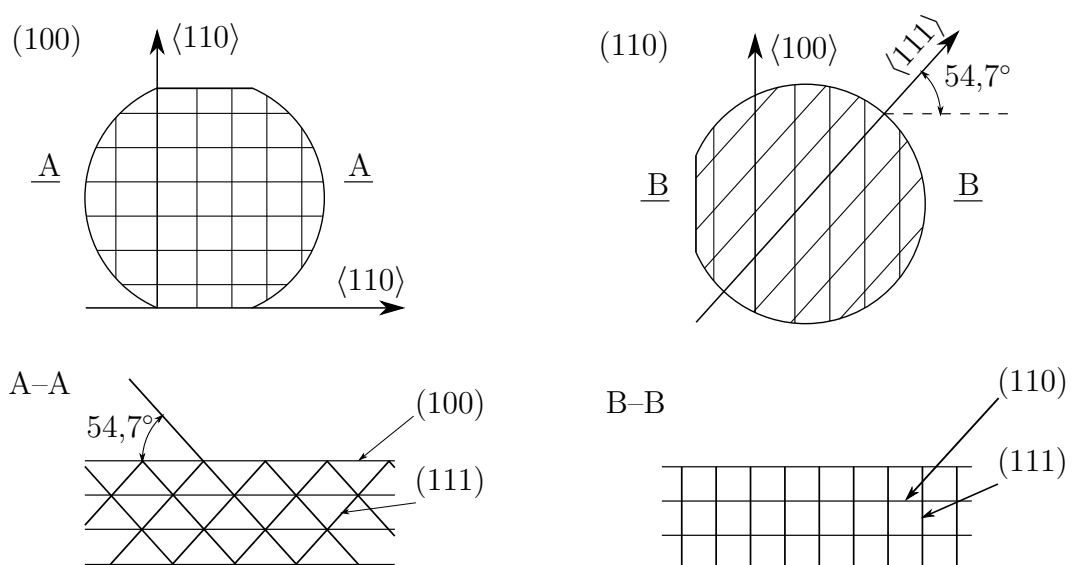
Anizotropní leptání probíhá různou rychlostí v závislosti na krystalografickém směru. Typický poměr rychlostí leptání křemíku  $R_{\langle uvw \rangle}$  ve význačných krystalografických směrech  $\langle uvw \rangle$  je podle [7]:

$$R_{\langle 110 \rangle} : R_{\langle 100 \rangle} : R_{\langle 111 \rangle} = 400 : 200 : 1. \quad (2.1)$$

Uvedený poměr rychlostí je pouze orientační, neboť závisí na použitém leptacím roztoku a konkrétních experimentálních podmínkách. Obecně však platí, že rychlost leptání ve směru  $\langle 111 \rangle$  je mnohem mnohem nižší než ve zbývajících dvou uvedených směrech. Z tohoto důvodu se pro mokré anizotropní leptání křemíku používají desky s orientací  $(110)$  a  $(100)$ , zatímco desky  $(111)$  se k tomuto účelu nepoužívají. Různé rychlosti leptání jednotlivých krystalografických rovin souvisejí s různou hustotou zaplnění těchto rovin atomy. Existuje několik modelů, které se snaží vysvětlit anizotropii leptání. Seidelův model vysvětluje anizotropní leptání na základě energie potřebné k odtržení atomu křemíku [9]. Každá krystalografická rovina rozděluje krystalovou mřížku jiným způsobem. V rovinách  $\{111\}$  jsou atomy orientovány tak, že se pod rovinou nacházejí tři sousední vázané atomy a jedna volná vazba vystupuje nad rovinu (viz Obr. 1.4). Uvažujeme-li roviny  $\{100\}$ , vystupují nad rovinu dvě volné vazby a dvěma zbývajícíchmi vazbami jsou vázány sousední atomy pod rovinou (Obr. 1.4). Energie potřebná k vytržení silněji vázaného atomu v rovině  $\{111\}$  je tedy větší, a proto zde leptání probíhá pomaleji. Elwenspoekův model je inspirován teorií růstu krystalů a předpokládá, že rychlost leptání jednotlivých krystalografických rovin je určena jejich atomární drsností. U rovin  $\{111\}$  je povrchová drsnost nejmenší (jsou nejhustěji obsazeny atomy), což způsobuje pomalé leptání těchto rovin, podobně jako na hladkém povrchu dochází obtížně k nukleaci [11]. Anizotropní leptání se snaží vysvětlit i další modely (např. Kendallův nebo Palikův [12, 13]), skutečný mechanismus však dosud není objasněn [23].

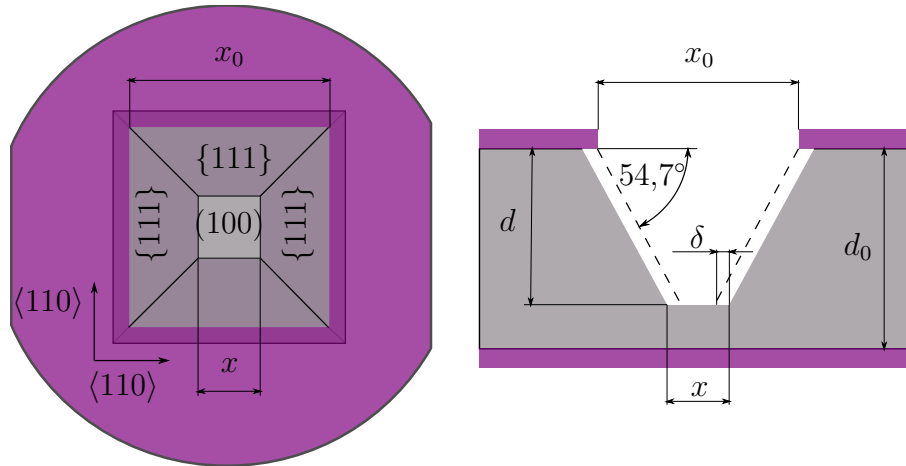
## 2.2 Vytváření definovaných struktur pomocí anizotropního leptání Si

Uspořádání krystalografických rovin vzhledem k ploše desek  $(100)$  a  $(110)$  určuje tvar struktur vytvořených jejich anizotropním leptáním. Toto uspořádání je patrné z Obr. 2.4.



Obr. 2.4: Uspořádání krystalografických rovin v deskách  $(100)$  a  $(110)$  (adaptováno z [19])

Vytvoříme-li čtvercový otvor v masce, můžeme leptáním (100) desek vytvářet otvory ve tvaru převrácené „pyramidy“ s plochým dnem. Šikmé stěny ohraničující otvor jsou tvořeny rovinami {111} a dno je tvořeno rovinou (100) stejně jako povrch substrátu. Geometrie otvoru vzniklého leptáním (100) desky je znázorněna na Obr. 2.5.



Obr. 2.5: Pohled shora a řez otvorem anizotropně vyleptaným v desce (100)

Přestože je rychlost leptání ve směru  $\langle 111 \rangle$  mnohem nižší než ve směru  $\langle 100 \rangle$  (viz (2.1)), není tato rychlost nulová. Proto dochází k leptání šikmých stěn otvoru {111} a tím k podleptání masky, jak je znázorněno na Obr. 2.5. S použitím značení rozměrů z Obr. 2.5 lze napsat vztah pro velikost dna vyleptaného otvoru  $x$  v závislosti na velikosti otvoru v masce  $x_0$ :

$$x = x_0 - d\sqrt{2} + 2\delta, \quad (2.2)$$

kde  $d$  je hloubka vyleptaného otvoru. Šířka podleptání  $\delta$  je přímo úměrná celkovému času leptání  $t$ . Z geometrie vyleptaného otvoru plyne vztah pro  $\delta$ :

$$\delta = \sqrt{\frac{3}{2}} R_{\langle 111 \rangle} t, \quad (2.3)$$

kde  $R_{\langle 111 \rangle}$  je rychlost leptání ve směru  $\langle 111 \rangle$ . Dosazením (2.3) do (2.2) dostaneme:

$$x = x_0 - d\sqrt{2} + \sqrt{6} R_{\langle 111 \rangle} t. \quad (2.4)$$

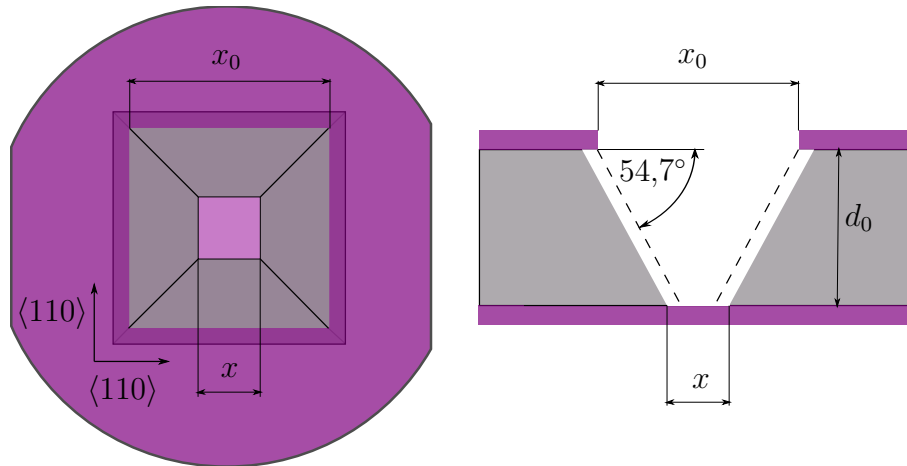
Uvedený vztah (2.4) umožňuje vypočítat šířku odkryté masky  $x_0$  a celkový čas leptání  $t$  na základě požadované šířky dna  $x$  a hloubky otvoru  $d$ . Ze vztahu (2.4) můžeme eliminovat čas  $t$  dosazením  $t = d/R_{\langle 100 \rangle}$ , kde  $R_{\langle 100 \rangle}$  je rychlost leptání ve směru  $\langle 100 \rangle$ . Dostaneme tak následující vztah:

$$x = x_0 - d\sqrt{2} \left( 1 - \sqrt{3} \frac{R_{\langle 111 \rangle}}{R_{\langle 100 \rangle}} \right). \quad (2.5)$$

Ze vztahu (2.5) je patrné, že podleptání masky pro danou hloubku leptání  $d$  je nepřímo úměrné selektivitě leptání, tedy poměru rychlostí leptání ve směrech  $\langle 100 \rangle$  a  $\langle 111 \rangle$ .

### 2.3 Vytváření membrán pomocí anizotropního leptání Si

Hloubka vyleptaného otvoru  $d$  (viz Obr. 2.5) závisí na rychlosti leptání ve směru  $\langle 100 \rangle$  a na celkovém čase leptání. Je-li otvor v masce dostatečně velký, dojde po dostatečně dlouhém čase k proleptání celé desky. Jestliže je deska opatřena maskou oboustranně, vznikne na spodní straně desky *membrána* tvořená materiálem masky, jak je znázorněno na Obr. 2.6. Velikost membrány  $x$  v závislosti na velikosti otvoru

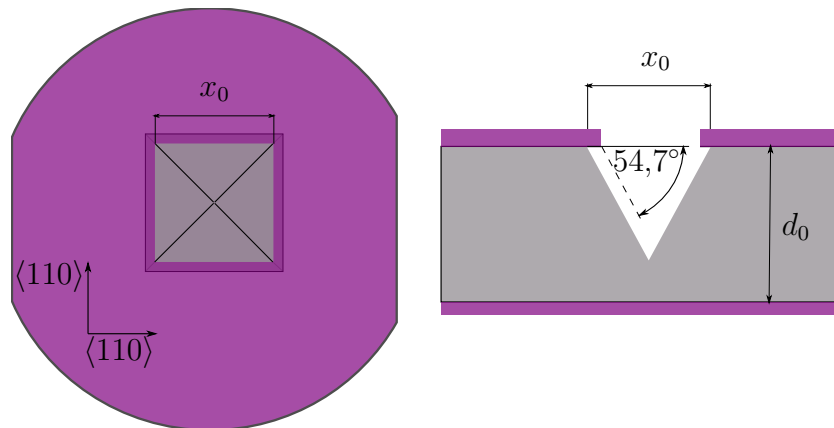


Obr. 2.6: Membrána vytvořená anizotropním leptáním křemíku (100)

v masce  $x_0$  určíme jednoduchou úpravou vztahu (2.4):

$$x = x_0 - \sqrt{2}d_0 + \sqrt{6}R_{\langle 111 \rangle}t, \quad (2.6)$$

kde  $d_0$  je tloušťka desky. Jelikož příprava membrán vyžaduje proleptání celé desky, tedy dlouhé leptací časy, hraje podleptání šikmých stěn významnou roli a nelze jej v tomto případě zanedbat. Vytvoříme-li v masce příliš malý otvor, dojde prakticky k zastavení leptání v okamžiku, kdy se protnou roviny  $\{111\}$ . V případě čtvercového otvoru v masce vznikne leptáním otvor ve tvaru převrácené „pyramidy“, jak je naznačeno na Obr. 2.7. Tato vlastnost nám umožňuje kontrolovat hloubku vyleptaného otvoru i jinak, než

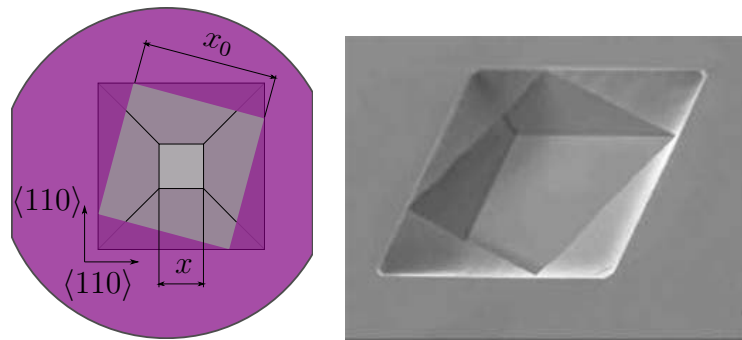


Obr. 2.7: Zastavení leptání při protnutí rovin  $\{111\}$

pouze kontrolou času leptání. Nedojde v tomto případě však k vytvoření membrány. Existuje tedy určitá minimální velikost otvoru v masce  $x_{0,\min}$ , při které právě dojde k proleptání celé desky, daná vztahem:

$$x_{0,\min} = \sqrt{2}d_0 - \sqrt{6}R_{\langle 111 \rangle}t. \quad (2.7)$$

Zde je význam použitých symbolů stejný jako ve výše uvedených vztazích. Jak je patrné z Obr. 2.5, Obr. 2.6 a Obr. 2.7, jsou všechny strany horní i dolní podstavy vyleptaného otvoru vždy zarovnaný souhlasně s fasetami desky, tedy ve směrech  $\langle 110 \rangle$ . K zarovnání dojde nezávisle na orientaci otvoru v masce [4]. V případě, že otvor v masce není zarovnán v těchto směrech, dochází k podleptání masky a vzniku otvoru opsaného k původnímu otvoru v masce (viz Obr. 2.8). Jak je zřejmé z Obr. 2.8, nelze v tomto případě použít vztah (2.4) pro velikost výsledného otvoru. Chceme-li leptáním vytvářet struktury určitých rozměrů, je tedy nutné otvor v masce správně orientovat.

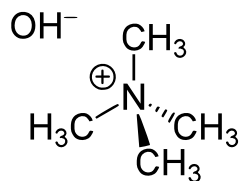


Obr. 2.8: Strany vyleptaného otvoru jsou vždy zarovnaný ve směrech  $\langle 110 \rangle$  (snímek vpravo převzat z [4])

## 2.4 Leptání Si v roztocích KOH a TMAH

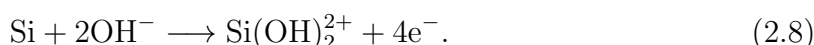
Všechny roztoky, používané k anizotropnímu chemickému leptání křemíku, jsou vodné alkalické roztoky, kde hlavní chemická složka může být organická i anorganická [9]. Mezi historicky nejstarší roztoky používané za tímto účelem patří vodný roztok hydrazinu ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) a pyrokatecholu ( $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ ). Hydrazin byl později nahrazen méně toxickým a stabilnějším ethylendiaminem ( $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ ). Vodné roztoky obsahující ethylendiamin pyrokatechol (EDP) jsou pro anizotropní leptání křemíku stále používány [9, 4]. Mezi anorganická leptadla patří vodné roztoky hydroxidů alkalických kovů, např. vodný roztok hydroxidu draselného (KOH). Křemík lze anizotropně lepat i ve vodných roztocích tzv. kvarterních amoniových hydroxidů, mezi něž patří např. tetramethylamonium hydroxid ( $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$ ), běžně označovaný zkratkou TMAH, příp. TMAOH. Strukturální chemický vzorec této látky je na Obr. 2.9.

V této práci byly pro anizotropní leptání křemíku použity poslední dva z výše jmenovaných roztoků – KOH a TMAH. Chemické mechanismy leptání v obou roztocích jsou velmi podobné. Při leptání křemíku ve vodném roztoku KOH dochází k několika chemickým reakcím probíhajícím v následujícím pořadí [10, 14].

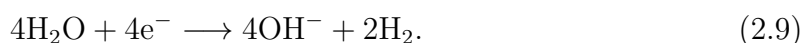


Obr. 2.9: Strukturální vzorec tetramethylamonium hydroxidu (TMAH)

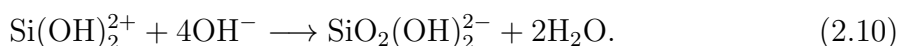
Povrchový atom křemíku reaguje s hydroxylovými ionty. Injekcí 4 elektronů každého atomu křemíku do vodivostního pásu dochází k jeho oxidaci.



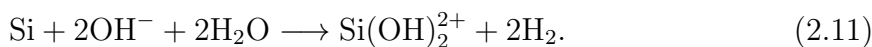
Současně dochází k redukci vody přítomné v roztoku a uvolnění plynného vodíku:



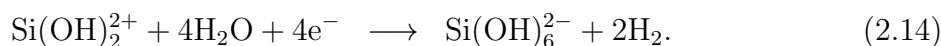
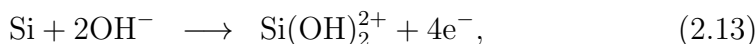
Křemičitanový kation, který vznikl reakcí (2.8), dále reaguje s hydroxylovými anionty za vzniku rozpustného komplexu a vody.



Celkovou reakci při leptání křemíku ve vodném roztoku KOH lze zapsat:



Chemické reakce, k nimž dochází při leptání křemíku ve vodném roztoku TMAH, lze rozdělit do tří kroků [4]:



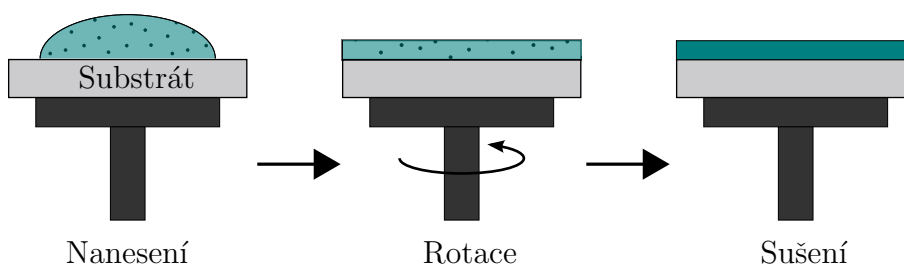
V prvním kroku reakce (2.12) vznikají štěpením molekuly TMAH hydroxylové anionty, které ve druhém kroku (2.13) reagují s atomy křemíku na povrchu substrátu za vzniku křemičitanových kationtů. Současně s oxidací křemíku probíhá redukce vodíku obsaženého ve vodě za vzniku dalších hydroxylových aniontů (2.14), které se vážou na křemičitanové kationty vzniklé v předchozím kroku reakce. Konečným produktem reakce je rozpustná kyselina křemičitá a plynný vodík jako vedlejší produkt. Z výše uvedených chemických reakcí je patrné, že přítomnost vody v roztoku je pro leptání nezbytná. Lze tedy očekávat, že koncentrace vody v roztoku bude významně ovlivňovat rychlost leptání.

### 3. TECHNOLOGIE POUŽITÉ PRO PŘÍPRAVU MEMBRÁN

Obsahem této kapitoly je popis technologií použitých v jednotlivých krocích přípravy membrán. Jsou zde popsány principy spin coatingu a elektronové litografie. Uvedené metody jsou v této práci používány pro přípravu leptacích masek.

#### 3.1 Spin coating

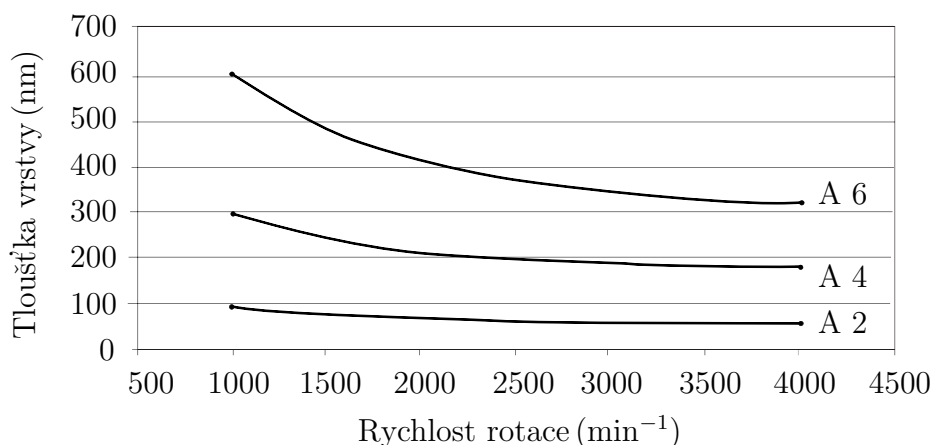
Spin coating je metoda nanášení tenkých vrstev definované tloušťky na povrch substrátu. Používá se například k nanášení rezistu pro litografii. Rezist, jímž chceme substrát pokrýt, je v tekuté fázi v roztoku vhodného rozpouštědla nejprve staticky nanesen na povrch vzorku a substrát je následně roztočen podle osy kolmé k povrchu. Rotace probíhá zpravidla po dobu desítek sekund až několika minut a typická rychlost rotace je  $1500\text{--}6000\text{ min}^{-1}$  [21]. Další možností je dynamické nanesení roztoku za relativně pomalého otáčení substrátu ( $500\text{ min}^{-1}$ ), což umožňuje kontrolovaně pokrýt pouze část substrátu poblíž středu otáčení. Působením odstředivé síly při rotaci se roztok rozprostře po povrchu substrátu a za vhodně zvolených podmínek po vysušení zanechá kompaktní a homogenní vrstvu rezistu. Po dosažení požadované tloušťky vrstvy je vhodné počkat, až dojde alespoň k částečnému odpaření rozpouštědla a vysušení rezistu. Lze tak předejít mechanickému poškození nedostatečně vysušené vrstvy při manipulaci se vzorkem. Výše popsaný postup je naznačen na Obr. 3.1. Charakter



Obr. 3.1: Schéma postupu nanášení vrstev metodou spin coating

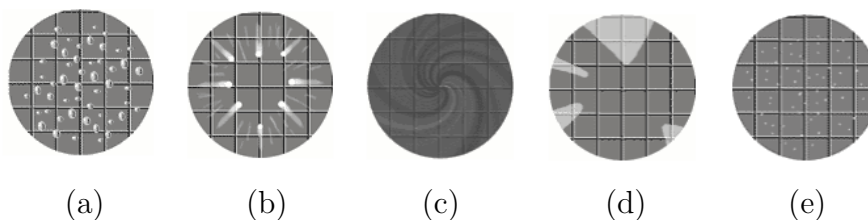
a tloušťka výsledné vrstvy jsou ovlivněny řadou faktorů. Zejména použitým roztokem (viskozita, koncentrace pevných částic v roztoku, rychlost vypařování, povrchové napětí) a také zvolenými parametry spin coatingu (rychlost rotace, zrychlení, odvod výparů). Hlavními faktory určujícími výslednou tloušťku vrstvy jsou rychlost rotace, koncentrace a viskozita roztoku. Rychlost rotace určuje velikost odstředivé síly působící na rezist v tekuté fázi a také míru proudění vzduchu vzhledem k povrchu vzorku. Obecně platí, že vyšší rychlost a delší čas otáčení vede ke vzniku tenčích vrstev. V této

práci byl spin coating použit k nanášení vrstev polymethylmethakrylátu (PMMA) na povrch vzorku. Závislosti tloušťky vrstvy 495 PMMA na rychlosti rotace jsou na Obr. 3.2. 495 je označení relativní molekulové hmotnost (v tisících). Jednotlivé křivky v grafu odpovídají různým koncentracím pevných částic v roztoku (např. A4 označuje roztok PMMA v anisolu s 4% podílem pevných částic). Nanesením většího objemu



Obr. 3.2: Závislost tloušťky vrstvy 495 PMMA na rychlosti rotace pro různé koncentrace pevných částic v roztoku anisolu (adaptováno z [24])

roztoku docílíme větší tloušťky vrstvy, lze však vzhledem k nerovnoměrnému schnutí očekávat její nehomogenitu. Během prvních sekund rotace dojde k vypaření převážné části rozpouštědla. Pro požadované vlastnosti vrstvy je tedy důležité správné nastavení počátečního úhlového zrychlení. Příliš malé zrychlení způsobí nedostatečné rozprostření roztoku po povrchu vzorku, příliš velké zrychlení může vést např. ke vzniku „vírů“ v rezistu (viz Obr. 3.3c). Proudění okolního vzduchu, jeho teplota a vlhkost mohou ovlivnit rychlost vypařování rozpouštědla z roztoku a tím charakter vznikající vrstvy. Aby bylo dosaženo stálých podmínek, probíhá spin coating v uzavřené nádobě, která obsahuje pouze otvor sloužící k nanesení roztoku na povrch substrátu. Součástí přístroje, na němž se spin coating provádí (spin coater), je zpravidla programovatelné rozhraní s možností nastavení požadované rychlosti rotace, času a zrychlení. Na Obr. 3.3 jsou uvedeny příklady možných defektů v rezistu, způsobených nesprávným postupem při spin coatingu.



Obr. 3.3: Příklady defektů v rezistu. Převzato z [21]

Otřepy a defekty na pipetě použité k nanesení roztoku mohou způsobovat vznik „bublin“ v rezistu (viz Obr. 3.3a). Není tedy vhodné používat tentýž hrot pipety opakovaně.



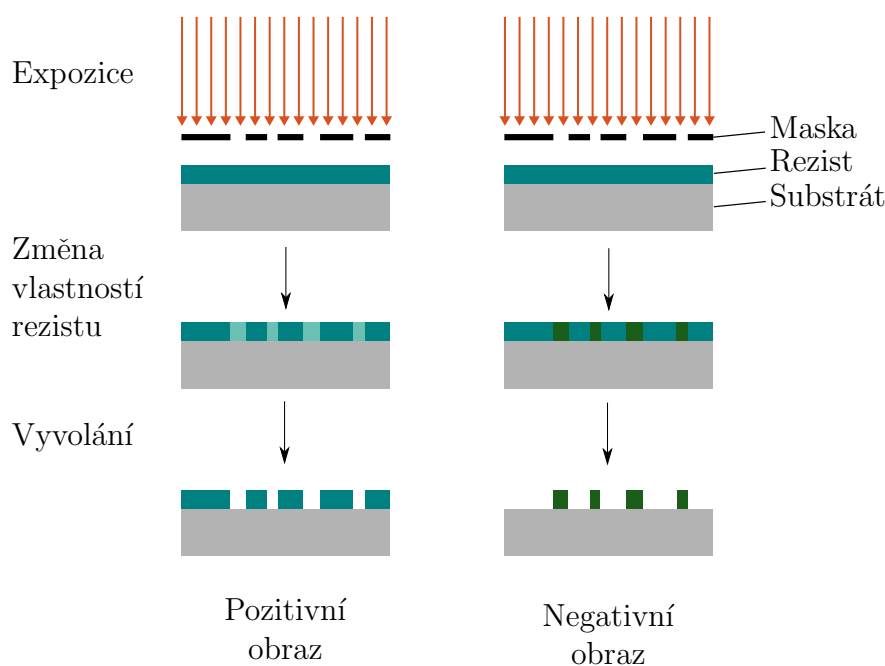
Dojde-li k částečnému ztuhnutí rezistu v době mezi nanesením a odstředěním, mohou na povrchu vzorku vznikat poruchy ve tvaru „komety“, jak je znázorněno na Obr. 3.3b. Je proto potřeba uvést vzorek do otáčení co nejdříve po nanesení roztoku na povrch. Tyto defekty mohou však také vznikat příliš vysokou rychlostí nebo akcelerací. Nedostatečný objem naneseného roztoku způsobí nedokonalé pokrytí povrchu (Obr. 3.3e). Nečistoty na povrchu substrátu nebo v nanášeném roztoku mohou způsobit pórovitost rezistu, jak je patrné na Obr. 3.3f.

## 3.2 Litografie

Litografie je metoda vytváření mikro a nanostruktur požadovaných tvarů na povrchu materiálu. Často se provádí za účelem dalšího zpracování (leptání, selektivní dotování polovodičů, atd). Příkladem využití může být vytváření složitých polovodičových struktur, např. integrovaných obvodů. Konvenční litografické techniky jsou založeny na fyzikálně-chemických vlastnostech rezistu, který reaguje na dopadající záření nebo proud částic změnou svojí rozpustnosti v určitém rozpouštědle. Podle vlnové délky záření nebo typu částic použitých k expozici rezistu je rozlišujeme na fotolitografii, rentgenovou litografii, elektronovou litografii a iontovou litografii. Postup probíhá obecně v několika krocích. Čistý povrch vzorku se nejprve pokryje vrstvou vhodně zvoleného rezistu pro daný typ litografie. Rezist je prostřednictvím masky exponován pouze na vybraných místech, což způsobí lokální změnu jeho rozpustnosti. Tato změna může probíhat dvěma způsoby. Vlivem expozice dochází buď k rozštěpení molekul rezistu na menší fragmenty a rezist se tak stane v exponovaných oblastech rozpustným, nebo naopak k vytvoření větších molekul a prostorovému provázání, což způsobí lokální nerozpustnost rezistu. Obě tyto změny probíhají současně, jedna z nich však převažuje a určuje výsledné vlastnosti materiálu. V prvním případě mluvíme o pozitivním rezistu, v druhém případě o negativním rezistu. Porovnání expozice pozitivního a negativního rezistu přes tutéž masku je na Obr. 3.4. Barvy i rozměry jsou zde pouze ilustrativní. Při expozici také nemusí docházet k viditelným změnám v rezistu.

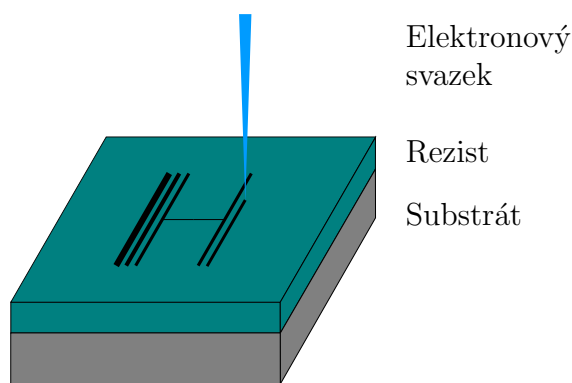
### 3.2.1 Elektronová litografie

Pro vytváření struktur o rozměrech pod 100 nm se nejčastěji používá elektronová litografie [1]. Vlnová délka elektronu urychleného potenciálovým rozdílem umožňuje vytvářet struktury o rozměrech pod difrakčním limitem světla. Rozlišení této metody však významněji než difrakce ovlivňují další faktory jako nelinearita digitálně-analogových převodníků, elektrostatické a magnetostatické rušení, nepřesnosti povrchu vzorku a především rozlišení samotného rezistu (viz část 3.2.3). Rutinně lze tímto způsobem vytvářet struktury s rozlišením 50 nm [1]. Elektronová litografie má kromě relativně vysokého rozlišení řadu dalších výhod. Elektronový svazek může být přesně a rychle vychylován a modulován použitím elektrostatických a magnetických čoček. Expoziční dávka a dodaná energie může být přesně regulována. Princip elektronové



Obr. 3.4: Srovnání pozitivní a negativní litografie

litografie je podobný principu zobrazování elektronovým svazkem v rastrovacím elektronovém mikroskopu a elektronový litograf tak může být jeho součástí. Elektronová litografie nepotřebuje masku jako informaci o požadovaném vzoru. Elektronový svazek může být vytvarován do úzkého paprsku, který rastruje po povrchu vzorku pouze ve vybraných místech a „kreslí“ tak požadovanou strukturu. Pohyb svazku je zpravidla

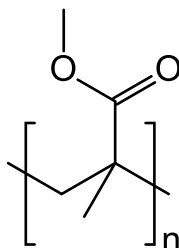


Obr. 3.5: Vytváření struktur pomocí elektronové litografie

řízen počítačem podle předem připravené předlohy. Při přesunech mezi různými místy vytvářené struktury je nutné svazek odclonit, aby nedošlo k nežádoucí expozici. To zajišťuje tzv. *Beam Blanker*, který v daném okamžiku elektrostaticky odkloní svazek elektronů mimo vzorek. Tato funkce je také automaticky řízena počítačem. Nevýhodou elektronové litografie je její malá rychlost, neboť expozice jednotlivých bodů struktury probíhá postupně.

### 3.2.2 Rezisty pro elektronovou litografii

V elektronové litografii se často používají polymerní rezisty. Tyto látky mají požadované vlastnosti (mění vlivem expozice svoji rozpustnost) a lze je poměrně snadno nanášet ve vrstvách definované tloušťky na povrchu vzorku např. výše zmiňovanou metodou spin coating. U negativních elektronových rezistů dochází interakcí s energetickými elektrony k vytvoření prostorové sítě v rezistu, který se tak stává nerozpustným. Méně polymerních látek vykazuje vlastnosti pozitivního rezistu [1], kde dochází vlivem dopadajících elektronů k porušení vazeb v polymerním řetězci. Často používaným pozitivním rezistem je polymethylmethakrylát (PMMA). Jedná se o průhledný syntetický polymer, známý také jako *plexisklo*. Strukturální vzorec této látky je na Obr. 3.6.



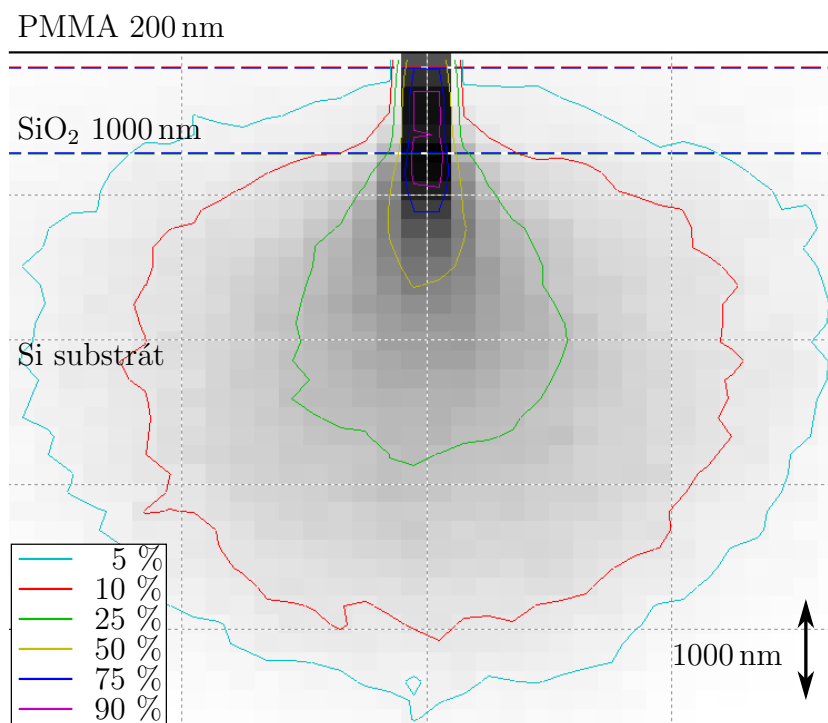
Obr. 3.6: Strukturální vzorec polymerního řetězce PMMA

Exponovaná místa se v případě pozitivního i negativního rezistu liší od neexponovaných střední molekulární hmotností. Některá organická rozpouštědla za dané teploty rozpouštějí polymerní řetězce do určité mezní molekulární hmotnosti. Uvedená vlastnost umožňuje použít tato rozpouštědla k vyvolání struktur vytvořených pomocí elektronové litografie. Při vyvolání dojde k odplavení příslušné části rezistu v závislosti na zvoleném typu rezistu (viz Obr. 3.4). V této práci byla jako vývojka pro rezist 495 PMMA A4 použita směs methylisobutylketonu (MIBK) a isopropanolu (IPA) v poměru 1 : 3.

### 3.2.3 Interakce elektronů z rezistem

Při dopadu elektronů na povrch dochází k jejich interakci s molekulami rezistu. Elektrony pronikají pod povrch, kde prostřednictvím opakovaných srážek ztrácejí energii a tím dochází k expozici rezistu. Přestože je svazek dopadajících elektronů fokusován do úzké stopy, vlivem srážek elektrony mění směr a šíří se pod povrchem všemi směry i mimo oblast původního dopadajícího svazku. Může tak docházet k expozici rezistu i v okolí požadovaných míst, což významně omezuje rozlišení elektronové litografie. Pro určení velikosti interakčního objemu, v němž dochází k přenosu energie, byla provedena simulace litografického procesu pomocí simulačního software **CASINO** [15], který kromě trajektorií jednotlivých elektronů umožňuje zobrazit i prostorové rozložení absorbované energie. Simulace byla provedena s 15 000 elektrony, které byly fokusovány do stopy široké 100 nm, což přibližně odpovídá používaným dávkám  $300 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Elektrony o energii 30 keV interagovaly s dvojrstvou PMMA/SiO<sub>2</sub> na křemíkovém substrátu (viz Obr. 3.7). Zvolené rozměry jednotlivých vrstev odpovídají rozměrům vrstev použitých v této práci. Řez rozložením absorbované energie je zobrazen na Obr. 3.7. Barevné

křivky ohraničují oblasti, na jejichž hranici mají elektrony příslušnou část počáteční energie. Nežádoucí rozšíření exponované oblasti rezistu lze omezit, bude-li vrstva re-



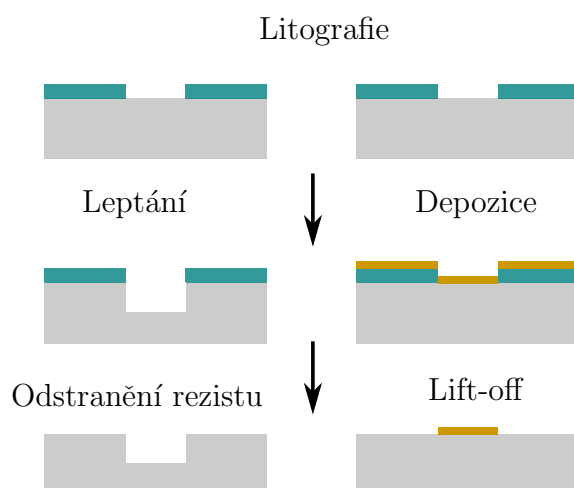
Obr. 3.7: Simulace expozice při elektronové litografii - řez rozložením absorbované energie

zistu dostatečně tenká. Jak je patrné z Obr. 3.7, elektrony pronikají materiálem do hloubky několika  $\mu\text{m}$  v závislosti na zvoleném urychlovacím napětí. Významné rozšíření svazku vlivem srážek nastává v našem případě ve vrstvě  $\text{SiO}_2$  a převážně až v oblasti křemíkového substrátu, kde však již nedochází k nežádoucí expozici rezistu. Vrstva PMMA o tloušťce 200 nm je tedy příliš tenká na to, aby v ní docházelo k nežádoucí expozici okolí požadovaného litografického vzoru a lze ji pro elektronovou litografii použít.

#### 3.2.4 Další litografické kroky

Po vyvolání exponovaných částí rezistu vznikne vzor požadovaného tvaru, který může být „přenesen“ na substrát. Existují dva hlavní způsoby vytváření struktur podle připraveného vzoru. Zbývající rezist může sloužit jako ochranná leptací maska, což zajistí leptání substrátu pouze na exponovaných místech, kde tato maska chybí (levá část Obr. 3.8). Uvedený postup je v této práci často využíván.

Další možností je aditivní vytváření struktur metodou lift-off. Na povrch vzorku je deponována (obvykle kovová) vrstva, která pokryje jak exponovaná místa substrátu, tak i okolní rezist. Rezist je následně rozpuštěn, přičemž je současně odplavena i kovová vrstva na rezistu. Kovová vrstva zůstane pouze na exponovaných místech, kde byl kov



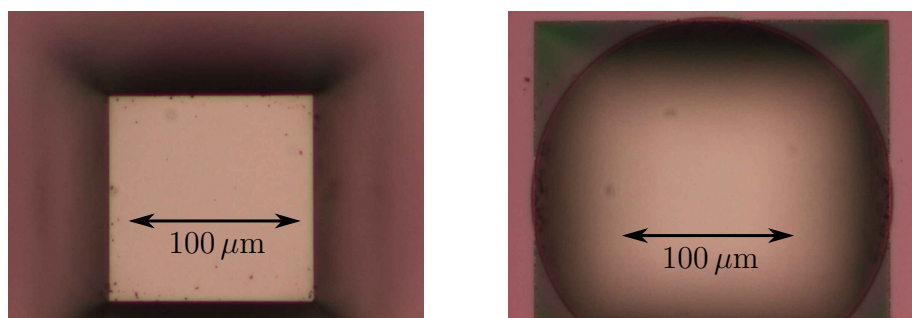
Obr. 3.8: Vytváření struktur pomocí litografie

deponován přímo na substrát. Na povrchu substrátu tak vznikne kovová struktura stejného tvaru, jako byl původní vzor v rezistu (pravá část Obr. 3.8).

## 4. METODY POUŽITÉ PRO CHARAKTERIZACI MEMBRÁN

### 4.1 Optická a rastrovací elektronová mikroskopie

Optický i elektronový mikroskop umožňují zvětšené pozorování objektů. V elektronovém mikroskopu je světelný svazek nahrazen svazkem elektronů, který je vychylován pomocí elektrostatických a magnetických čoček. Svazek je na povrchu fokusován do úzké stopy, kde vlivem dopadajících elektronů dochází k emisi sekundárních elektronů, jejichž počet je závislý na vlastnostech a morfologii pozorovaného vzorku. Sekundární elektrony jsou zachyceny detektorem a jejich intenzita je přiřazena danému místu dopadu svazku. Na základě těchto údajů se vytváří rastrovací elektronový mikroskop výsledný obraz, který lze pozorovat na monitoru. Další informace o zobrazování elektronovým svazkem lze najít např. v [1]. Pro pozorování a charakterizaci membrán byl použit optický mikroskop Nikon Eclipse L150 a rastrovací elektronový mikroskop VEGA II od firmy TESCAN. Při určení rychlosti leptání křemíku byla měřena šířka šikmé stěny (viz část 5.5.2). U použitého optického mikroskopu nebylo kvůli nedostatečné hloubce ostrosti možné zaostřit současně na horní a spodní podstavu vyleptaného otvoru. Na Obr. 4.1 jsou snímky téhož vyleptaného otvoru, přičemž v levé části Obr. 4.1 je zaostřeno na spodní podstavu a v pravé části Obr. 4.1 je zaostřeno na horní podstavu (kruhový otvor v masce). Z výše uvedeného důvodu byla



Obr. 4.1: Snímky vyleptaného otvoru z optického mikroskopu Nikon Eclipse L150 (vlevo zaostřeno na spodní podstavu otvoru, vpravo na otvor v masce)

pomocí optického mikroskopu prováděna pouze vizuální kontrola vzniklých struktur. Měření rozměrů bylo provedeno pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu, který umožňuje pozorování při pracovní vzdálenosti typicky až 3 cm, díky čemuž má větší hloubku ostrosti a umožňuje současně zaostřit na celou stěnu otvoru (viz např. Obr. 5.9 nebo Obr. 5.13).

## 4.2 Spektroskopická reflektometrie

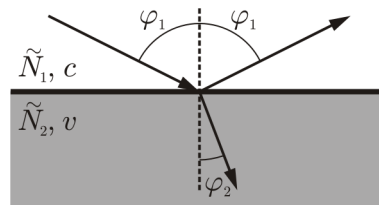
Spektroskopická reflektometrie umožňuje určit optické konstanty tenké vrstvy (index lomu, index absorpce a tloušťku) měřením její spektrální odrazivosti. V této práci je tato metoda použita k měření tloušťky tenkých vrstev, zejména pro určení rychlostí leptání SiO<sub>2</sub> v různých roztocích.

### 4.2.1 Odraz světla na tenké vrstvě

Dopadne-li světlo na rozhraní dvou optických prostředí, nastane několik jevů. Část světla se odrazí, část světla prochází rozhraním a část může být absorbována. Lom světla na rozhraní dvou neabsorbujících prostředí popisuje Snellův zákon:

$$n_1 \sin \varphi_1 = n_2 \sin \varphi_2. \quad (4.1)$$

Kde  $n_1, n_2$  jsou indexy lomu jednotlivých prostředí,  $\varphi_1$  je úhel dopadu a  $\varphi_2$  úhel lomu. Obecně je látka charakterizována komplexním indexem lomu  $\tilde{N}$ , který zohledňuje i absorpci světla v daném prostředí (viz Obr. 4.2). Fresnelovy koeficienty odrazivosti

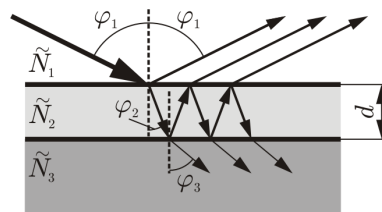


Obr. 4.2: Dopad světla na rozhraní dvou optických prostředí (převzato z [8])

udávají poměr amplitud elektrické intenzity dopadající a odražené vlny. Tento poměr se liší pro světlo polarizované v rovině dopadu (p-složka) a kolmo k rovině dopadu (s-složka). Pro kolmý dopad světla na rozhraní neabsorbujících prostředí platí následující vztahy pro tyto koeficienty:

$$r_{12}^s = \frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1}, \quad r_{12}^p = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}. \quad (4.2)$$

Při dopadu světla na tenkou vrstvu dochází k vícenásobným odrazům na obou rozhraních této vrstvy (viz Obr. 4.3). Úplné reflexní koeficienty soustavy dvou rozhraní



Obr. 4.3: Vícenásobné odrazy světla na rozhraní tenké vrstvy (převzato z [8])

jsou analogické k Fresnelovým koeficientům pro jedno rozhraní a platí [3]:

$$r^s = \frac{r_{12}^s + r_{23}^s \exp(-i2\beta)}{1 + r_{12}^s r_{23}^s \exp(-i2\beta)}, \quad r^p = \frac{r_{12}^p + r_{23}^p \exp(-i2\beta)}{1 + r_{12}^p r_{23}^p \exp(-i2\beta)}, \quad (4.3)$$

kde  $\beta$  je fázový rozdíl vlny odražené od prvního a od druhého rozhraní. Pro kolmý dopad světla lze fázový rozdíl vyjádřit jako:

$$\beta = 2\pi \frac{d}{\lambda} n_2. \quad (4.4)$$

Zde  $d$  je tloušťka vrstvy (viz Obr. 4.3) a  $\lambda$  vlnová délka světla. Absolutní odrazivost  $\mathfrak{R}$  je poměr intenzity odraženého světla a intenzity světla dopadajícího. Jelikož intenzita souvisí s druhou mocninou amplitudy elektromagnetické vlny, je odrazivost čtvercem absolutní hodnoty úplného reflexního koeficientu. V případě kolmého dopadu se úplné reflexní koeficienty pro jednotlivé polarizace liší pouze znaménkem, viz (4.3), odrazivost je tedy stejná pro obě složky elektromagnetické vlny.

$$\mathfrak{R} = |r^s|^2 = |r^p|^2. \quad (4.5)$$

Jak ukazují vztahy (4.3) a (4.4), závisí odrazivost na vzájemném vztahu vlnové délky a tloušťky tenké vrstvy. Pro určité vlnové délky může dojít ke konstruktivní interferenci světla odraženého na jednotlivých rozhraních vrstvy. Exponenciální faktor ve vztahu (4.3) je v tomto případě roven 1 a odrazivost je stejná, jako odrazivost substrátu bez přítomnosti vrstvy. Na jiných vlnových délkách naopak nastane destruktivní interference, což se projeví poklesem odrazivosti. Přítomnost tenké vrstvy tedy způsobuje pokles odrazivosti pro určité vlnové délky světla.

U většiny materiálů nelze zanedbat disperzi, tj. závislost indexu lomu a indexu absorpce na vlnové délce. Existuje několik disperzních modelů popisujících závislosti  $n(\lambda)$  a  $k(\lambda)$ . Pro popis slabě absorbujících materiálů ( $k \approx 0$ ), jako např.  $\text{SiO}_2$ , je vhodný empirický Cauchyův model [8]:

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \dots, \quad (4.6)$$

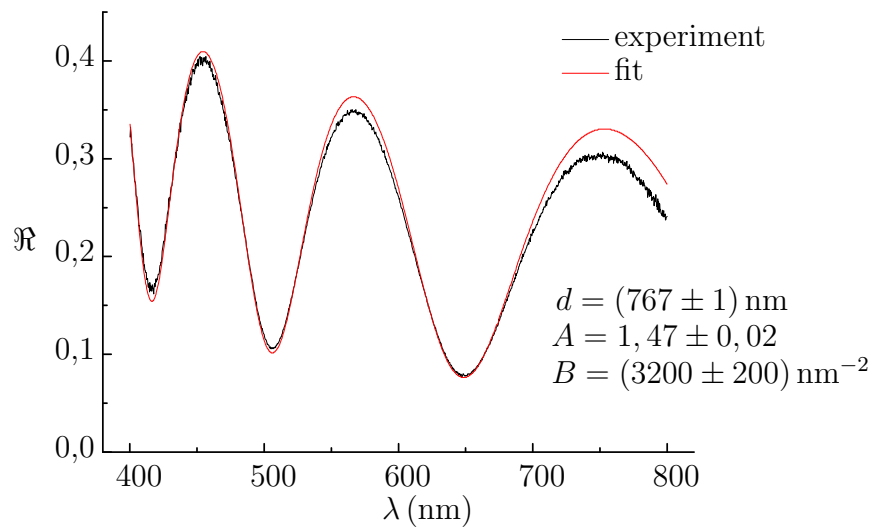
kde  $A, B, C$  jsou parametry modelu. Často se používají pouze první dva členy (4.6).

#### 4.2.2 Reflexní spektra

Předchozí odstavce ukazují, jak lze modelovat reflexní spektrum, tedy závislost odrazivosti na vlnové délce světla  $\mathfrak{R}(\lambda)$ . Každý model obsahuje několik neznámých parametrů. V nejjednodušším případě jsou těmito parametry empirické konstanty  $A, B$  z Cauchyova disperzního vztahu (4.6) a tloušťka tenké vrstvy  $d$ . Tyto parametry však můžeme zrekonstruovat opačným postupem – tzv. fitováním experimentálně naměřených spekter. Spektroskopická reflektometrie je založena na měření odrazivosti zkoumaného vzorku v závislosti na vlnové délce světla. Většina reflektometrů využívá kolmého dopadu světla [8, 3], kdy lze použít výše uvedené zjednodušené vztahy. V praxi je obtížné měřit intenzitu světelného svazku před dopadem na vzorek [8], proto se měří spektrum *relativní* odrazivosti vůči známému standardu. Absolutní odrazivost zkoumaného vzorku lze pak určit pomocí známé odrazivosti standardu. Fitování reflexních spekter se provádí pomocí optimalizačního software, který hledá maximální shodu mezi



experimentálně naměřeným a modelovým spektrem tak, že vhodným způsobem mění parametry zvoleného modelu. Nalezení vypovídajících hodnot neznámých parametrů je však vždy podmíněno tím, jak zvolený disperzní model odpovídá skutečnosti. Na Obr. 4.4 je zobrazeno experimentálně naměřené a modelové reflexní spektrum tenké vrstvy  $\text{SiO}_2$  na křemíkovém substrátu. V tomto případě lze použít Cauchyův disperzní model. Fitování naměřeného spektra bylo provedeno pomocí programu **Spektra3** [8]. Tloušťka vrstvy  $d$  a parametry Cauchyova vztahu (4.6)  $A, B$  určené fitováním jsou uvedeny na Obr. 4.4.



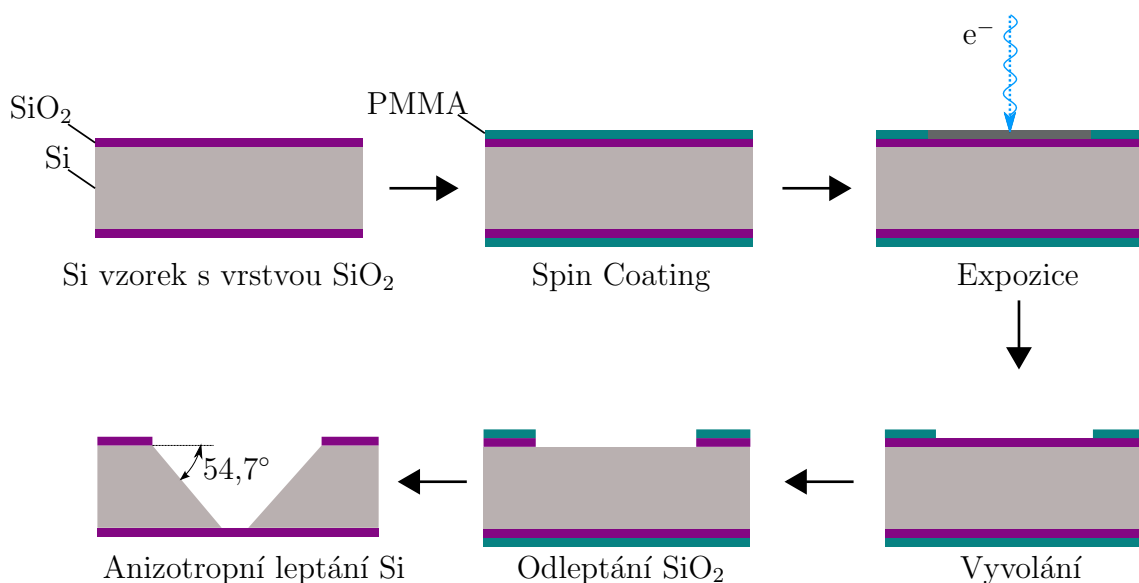
Obr. 4.4: Experimentální a modelové reflexní spektrum tenké vrstvy  $\text{SiO}_2$  na Si substrátu

## 5. PŘÍPRAVA MEMBRÁN POMOCÍ ANIZOTROPNÍHO LEPTÁNÍ KŘEMÍKU

Tato kapitola popisuje technologický postup vytváření  $\text{SiO}_2$  membrán na křemíkovém substrátu pomocí anizotropního leptání křemíku. Postup lze zobecnit na přípravu dalších definovaných struktur tímto způsobem. Principy zde použitých metod jsou popsány v předchozích kapitolách. Zde jsou uvedeny konkrétní experimentální podmínky používané v jednotlivých krocích pracovního postupu. Za účelem optimalizace procesu bylo provedeno několik měření rychlosti leptání  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  v různých roztocích. Postup a výsledky provedených měření jsou uvedeny v této kapitole. Závěr kapitoly obsahuje snímky připravených membrán.

### *Postup přípravy membrán*

Přípravu membrán lze stručně shrnout do několika kroků. Na křemíkový (100) substrát, oboustranně opatřený vrstvou  $\text{SiO}_2$ , je metodou spin coating nanesen elektronový rezist PMMA, ve kterém je následně pomocí elektronové litografie vytvořen požadovaný vzor. Exponovaná místa jsou odplavena ve vývojce a vrstva  $\text{SiO}_2$  je na těchto místech následně selektivně odleptána. Zbývající  $\text{SiO}_2$  slouží jako maska pro anizotropní leptání křemíku. Celý postup přípravy membrán je schematicky naznačen na Obr. 5.1.



Obr. 5.1: Schéma postupu přípravy membrán pomocí anizotropního leptání křemíku

Výše uvedený postup je podrobně popsán v následujících odstavcích. Jednotlivé kroky jsou popsány v pořadí, ve kterém jsou skutečně prováděny.

### 5.1 Příprava vzorků

Pro přípravu membrán byly použity oboustranně leštěné křemíkové desky s orientací roviny desky (100) od výrobce ON Semiconductor, Rožnov pod Radhoštěm. Výrobce uvádí následující parametry těchto desek:

výroba	průměr	tloušťka	rezistivita	vodivost
CZ	(150±0,2) mm	(381±25) μm	(0,3165–0,3295) Ωcm	N

Tyto desky byly z výroby oboustranně opatřeny vrstvou oxidu křemičitého (SiO<sub>2</sub>) o tloušťce přibližně 1000 nm. Desky je třeba nejdříve nařezat pomocí diamantového hrotu na vzorky požadovaných rozměrů. Pro snadnou manipulaci se vzorky jsme zvolili rozměry přibližně 1 × 1 cm<sup>2</sup>. Křemíkové desky byly řezány v laminárním boxu, aby se omezilo znečištění povrchu vzorku.

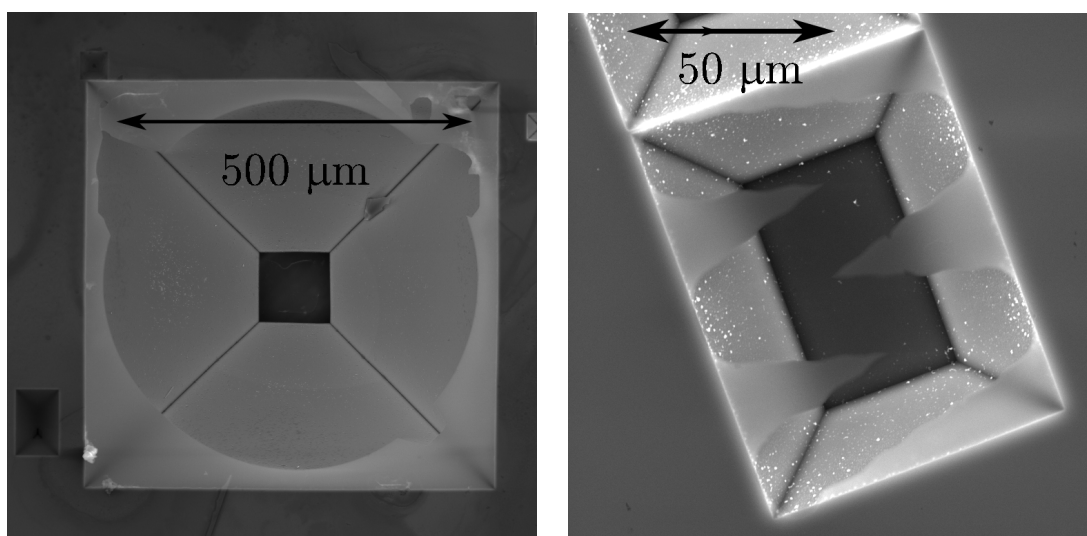
### 5.2 Nanesení rezistu metodou spin coating

Prvním krokem je nanesení vrstvy elektronového rezistu PMMA oboustranně na povrch připravených vzorků. Rezist byl nanesen pomocí spin coateru od firmy Laurell TECHNOLOGIES CORPORATION, model WS-40BZ-6NPP LITE. Před samotným pokrytím povrchu vrstvou rezistu je vhodné zajistit odpaření nežádoucí vody ze vzorku. Proto byl vzorek zahříván po dobu přibližně 30 minut na teplotu 130 °C. Vzorek byl dále uchycen do držáku spin coateru a na jeho povrch bylo nanášeno PMMA v tekuté fázi. Bylo zjištěno, že pro pokrytí vzorků zvolených rozměrů postačuje objem 30–40 μl. Ve většině případů byl rezist nanesen staticky a vzorek následně roztočen rychlostí 4000 min<sup>-1</sup> po dobu 30 s. Pro porovnání bylo provedeno i dynamické nanášení za současné rotace o rychlosti 500 min<sup>-1</sup>. V tomto případě však nebyl pozorován znatelný rozdíl v kvalitě vrstvy. Byl použit rezist PMMA A4 495 (označení je vysvětleno v části 3.1). Podle údajů výrobce (viz Obr. 3.2) by při uvedené rychlosti rotace měla vzniknout vrstva o tloušťce přibližně 180 nm, což bylo ověřeno měřením tloušťky vrstvy pomocí spektroskopické reflektometrie (viz část 4.2). Pro dokonalé vysušení vrstvy rezistu byl vzorek zahříván na teplotu 180 °C po dobu 90 s. Pro vytváření membrán je nutné pokrýt obě strany vzorku. Proto byl roztok PMMA nanesen i na druhou stranu vzorku a stejným způsobem jako výše bylo provedeno odstředění a následné vysušení.

### 5.3 Expozice pomocí elektronové litografie

Dalším krokem je vytvoření požadovaného vzoru v rezistu pomocí elektronové litografie. Vybraná místa vzorku jsou exponována svazkem urychlených elektronů, čímž v těchto místech dojde k rozrušení polymerních řetězců PMMA na menší fragmenty (viz

část 3.2.1). Elektronová litografie byla provedena pomocí rozšíření DrawBeam rastrovacího elektronového mikroskopu VEGA II od firmy TESCAN. Exponované struktury byly dále vyvolány ponořením vzorku do roztoku MIBK:IPA (1:3). Bylo zjištěno, že za pokojové teploty k vyvolání dostačuje ponoření do vývojky na přibližně 90 s. Je vhodné se vzorkem během ponoření v roztoku vývojky pohybovat. Po vyvolání již lze pozorovat zřetelné struktury v rezistivní vrstvě. Velikost litografického vzoru byla určena ze vztahu (2.6) v závislosti na požadovaných rozměrech membrány, rychlosti podleptání ve směru  $\langle 111 \rangle$  a celkovém čase leptání. Pro větší přesnost by bylo vhodné při výpočtu uvažovat i laterální podleptání PMMA masky během leptání  $\text{SiO}_2$  v BHF (viz část 5.4). Jak bylo zmíněno v části 2.3, je důležité orientovat litograficky vytvořený otvor souhlasně se směry  $\langle 110 \rangle$ . Na orientaci však nezáleží v případě kruhových otvorů. Při leptání Si dochází k podleptání kruhové masky a vzniku opsaného pravoúhlého otvoru. Této skutečnosti bylo s výhodou využito pro usnadnění postupu výroby membrán. Vytvářením kruhových otvorů byly odstraněny komplikace spojené s orientací litografického vzoru. V levé části Obr. 5.2 je snímek pravoúhlého otvoru, který vznikl podleptáním kruhového otvoru v masce. V pravé části Obr. 5.2 je otvor, který vznikl podleptáním otvoru v masce ve tvaru písmene W.

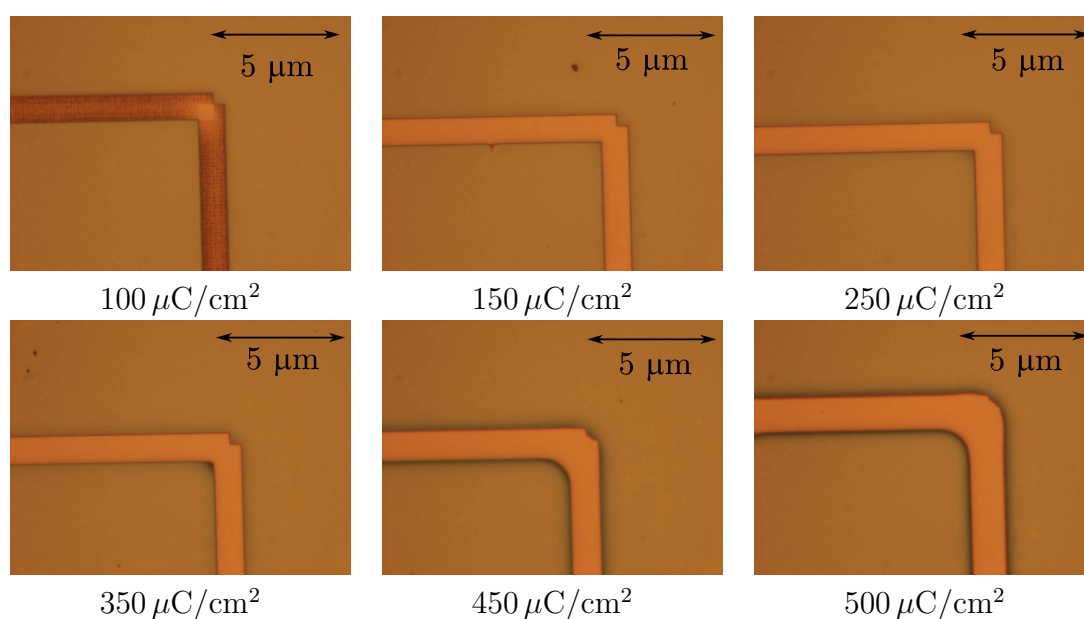


Obr. 5.2: Podleptání kruhového otvoru v masce a otvoru ve tvaru písmene W

### 5.3.1 Srovnání různých expozičních dávek

Důležitým parametrem elektronové litografie je expoziční dávka, která určuje počet elektronů, resp. náboj dopadající na jednotkovou plochu vzorku. Příliš nízká dávka způsobí nedostatečné vyvolání rezistivní vrstvy, příliš vysoká dávka má negativní vliv na rozlišení. Je tedy nutné stanovit optimální expoziční dávku, při níž dojde k dostatečnému vyvolání bez ztráty rozlišení. Proto byly pomocí elektronové litografie vytvořeny struktury s použitím různých expozičních dávek a jednotlivé dávky byly porovnány. Před vlastní litografií je vhodné seřadit elektronový mikroskop pomocí rozlišovacího vzorku.

Dále je potřeba pomocí Faradayovy sondy změřit proud svazkem, při kterém litografii provádíme, na základě čehož software vypočítá parametry expozice. Během přesunu do oblasti, která má být exponována, je nutné přerušit rastrování, aby nedošlo k nežádoucí expozici rezistu. Pomocí rozšíření DrawBeam bylo vytvořeno pole devíti čtverců. Délka strany čtverce byla  $50\ \mu\text{m}$  a tloušťka čáry byla  $1\ \mu\text{m}$ . Expozice byly provedeny v rozmezí dávek  $100\text{--}500\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$  s krokem  $50\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Toho bylo dosaženo volbou základní expoziční dávky  $50\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , přičemž počet průchodů svazkem se u jednotlivých čtverců postupně zvyšoval v rozsahu 2–10. Po dokončení litografie a vyvolání struktur ve vývojce byly struktury pozorovány na optickém mikroskopu Nikon Eclipse L150. Pořízené snímky rohů čtverců jsou na Obr. 5.3. Příslušná dávka je uvedena pod každým ze snímků. Z Obr. 5.3 je patrné, že dávka  $100\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$  není dostatečná a struktura není



Obr. 5.3: Srovnání různých expozičních dávek při elektronové litografii

dokonale vyvolaná. V poměrně širokém rozmezí dávek  $150\text{--}350\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$  se struktura jeví jako dostatečně vyvolaná a zároveň s ostrými hranami. Při vyšších dávkách nad  $400\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$  už dochází k nežádoucímu rozrušení okolních míst rezistu a ke ztrátě rozlišení. Optimální expoziční dávku lze za použitých podmínek stanovit v rozmezí  $150\text{--}350\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ .

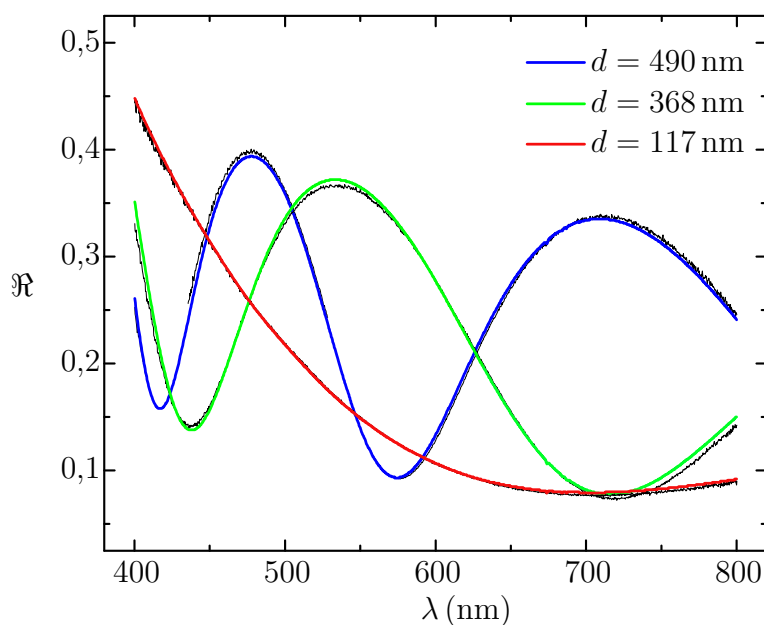
#### 5.4 Leptání $\text{SiO}_2$ v BHF

Před samotným leptáním křemíku je nutné odstranit vrstvu  $\text{SiO}_2$  na exponovaných místech rezistu. Toho se docílí leptáním přes PMMA masku, připravenou v předchozím kroku pomocí elektronové litografie. Masku zabrání leptání vrstvy  $\text{SiO}_2$  s výjimkou exponovaných míst povrchu. Leptání  $\text{SiO}_2$  bylo provedeno v pufrované 40 % kyselině fluorovodíkové (BHF - buffered HF), kde pufrem je 40 % fluorid amonný ( $\text{NH}_4\text{F}$ ). Pufry

neboli tlumivé roztoky slouží k udržení stálého pH roztoku [25]. Poměr kyseliny a pufru v použitém roztoku byl HF:NH<sub>4</sub>F (1:5). Leptání probíhalo za pokojové teploty.

#### 5.4.1 Měření rychlosti leptání SiO<sub>2</sub> v BHF

Pro určení časové náročnosti tohoto kroku bylo provedeno měření rychlosti leptání SiO<sub>2</sub> v BHF. V pravidelných časových intervalech leptání byla na pěti vzorcích pomocí spektroskopické reflektometrie měřena tloušťka zbývající vrstvy SiO<sub>2</sub>. Měření bylo provedeno pomocí reflexní sondy Avantes FCR-7-UV-200-2. Jako zdroj světla byla použita halogenová žárovka zdroje Avantes DH-2000. Detekce byla zajištěna pomocí vláknového spektrometru Avantes S-2000 a naměřená reflexní spektra byla vyhodnocena pomocí programu Spektra3 [8]. Pro ilustraci postupu měření jsou na Obr. 5.4 zobrazena typická reflexní spektra pro tři různé tloušťky vrstvy SiO<sub>2</sub>. Jednotlivé tloušťky



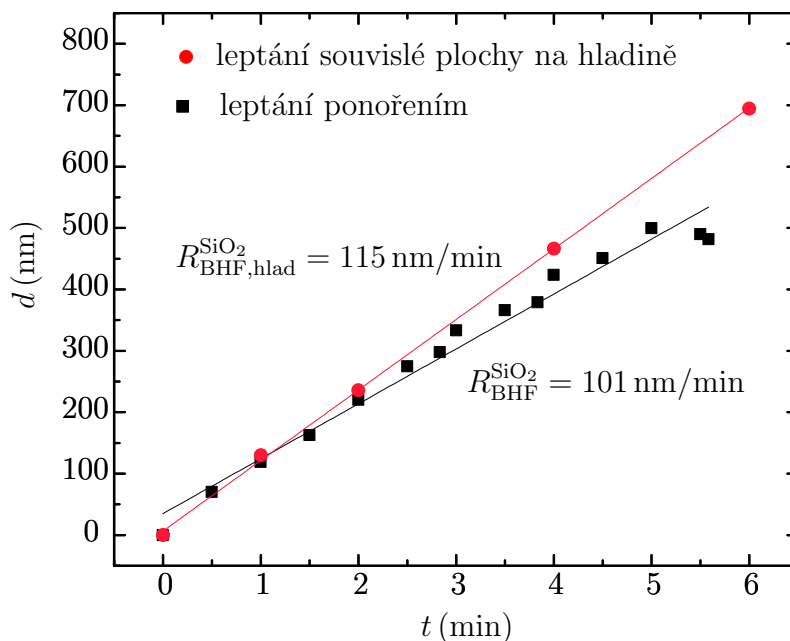
Obr. 5.4: Reflexní spektra pro tři různé tloušťky vrstvy SiO<sub>2</sub> na Si substrátu

vrstev byly určeny fitováním reflexních spekter (jak je popsáno v části 4.2). V našem případě byla při fitování naměřených reflexních spekter jediným proměnným parametrem tloušťka vrstvy  $d$ . Parametry Cauchyova disperzního modelu (4.6) byly pevně zvoleny  $A = 1,44$  a  $B = 7000 \text{ nm}^{-2}$ . Tloušťky vrstev  $d$  příslušné jednotlivým reflexním spektrům jsou rovněž uvedeny na Obr. 5.4.

Uvedeným způsobem byla naměřena časová závislost tloušťky zbývající vrstvy SiO<sub>2</sub> v průběhu leptání v BHF. Tato závislost vztahovaná k počáteční tloušťce na začátku leptání je na Obr. 5.5. Naměřená závislost byla metodou nejmenších čtverců proložena přímkou a z její směrnice byla určena rychlost leptání SiO<sub>2</sub> v BHF:

$$R_{\text{BHF}}^{\text{SiO}_2} = (101 \pm 2) \text{ nm/min.} \quad (5.1)$$

Úplné odleptání vrstvy SiO<sub>2</sub> o tloušťce 1000 nm by mělo proběhnout přibližně za 10 minut, což bylo s úspěchem ověřeno.



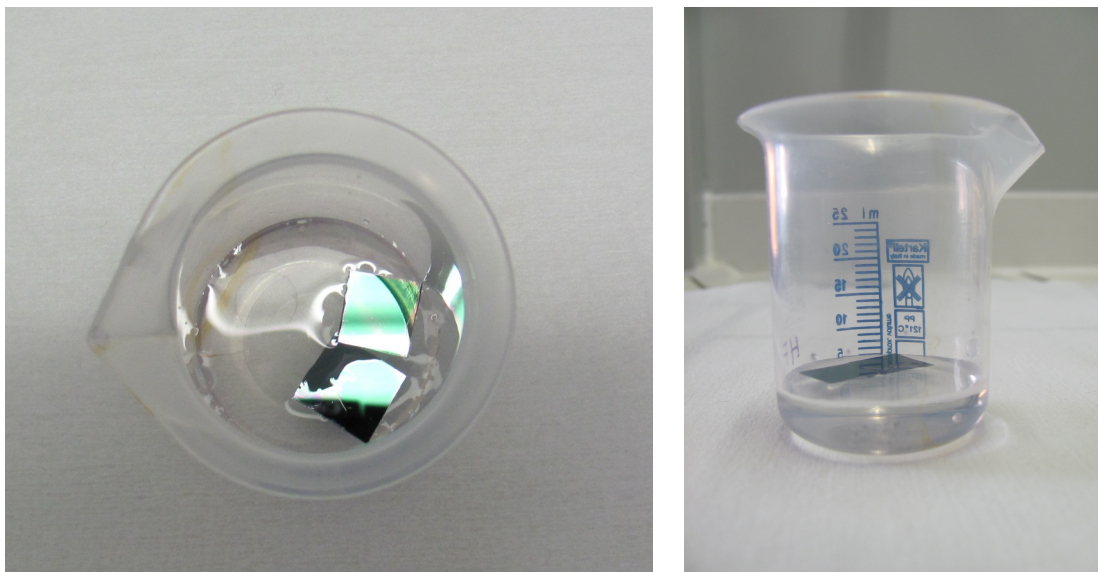
Obr. 5.5: Časová závislost tloušťky odleptané vrstvy SiO<sub>2</sub> v BHF při ponoření a na hladině

Pro vznik membrán je podmínkou, aby v tomto kroku nedošlo k odleptání vrstvy SiO<sub>2</sub> na spodní straně vzorku (viz Obr. 5.1). Z tohoto důvodu je vzorek chráněn maskou PMMA oboustranně. V praxi však ochranná maska není úplně kompaktní a je často na některých místech porušena. K poškození masky dochází jednak manipulací se vzorkem a jednak při „přísátí“ vzorku k držáku během spin coatingu. V místech, kde je rezist porušen, tak dochází k nežádoucímu odleptání SiO<sub>2</sub> na spodní straně vzorku. Tomu bylo zabráněno jednostranným leptáním SiO<sub>2</sub>, položením vzorku na hladinu BHF. Povrchové napětí kapaliny způsobí, že se vzorek neponoří do roztoku a je tak leptán pouze z jedné strany. Druhá strana vzorku je vystavena pouze parám BHF, které leptají výrazně pomaleji. Na Obr. 5.6 jsou snímky leptání vzorků na hladině BHF. Při leptání SiO<sub>2</sub> na hladině BHF byla pozorována přibližně dvakrát nižší rychlost leptání otvorů než při jejich leptání ponořením. Úplné odleptání SiO<sub>2</sub> o tloušťce 1000 nm trvalo zpravidla 20 minut. Proto byla stejným způsobem jako výše změřena rychlost leptání SiO<sub>2</sub> na hladině BHF. Naměřená časová závislost tloušťky odleptané vrstvy vztažená k počáteční tloušťce je na Obr. 5.5. Naměřenou závislostí byla opět proložena přímka, z jejíž směrnice byla určena rychlost leptání vrstvy SiO<sub>2</sub> na hladině BHF:

$$R_{\text{BHF,hlad}}^{\text{SiO}_2} = (115 \pm 2) \text{ nm/min.} \quad (5.2)$$

Překvapujícím zjištěním bylo, že leptání na hladině probíhá přibližně stejnou rychlostí jako leptání ponořením. Naměřená rychlost (5.2) je dokonce mírně vyšší než rychlost (5.1) naměřená při leptání ponořením. Pozorované zpomalení leptání je zřejmě způsobeno povrchovým napětím kapaliny, které brání přístupu leptacího roztoku do malých otvorů, v nichž leptání požadujeme. Při leptání celé plochy vzorku k tomuto zpomalení nedochází. Je tedy nutné rozlišovat rychlost leptání souvislých ploch SiO<sub>2</sub>,





Obr. 5.6: Jednostranné leptání  $\text{SiO}_2$  položením vzorku na hladinu BHF

kteřá byla změřena (5.2), a rychlost leptání  $\text{SiO}_2$  v otvorech, u které bylo pozorováno, že je přibližně dvakrát nižší. Lze také předpokládat, že tato rychlost souvisí s velikostí leptaného otvoru. Jak je patrné z Obr. 5.5, je v obou případech rychlost leptání poměrně stálá, čehož lze využít pro dodatečné zmenšování tloušťky již hotových membrán jejím částečným odleptáním.

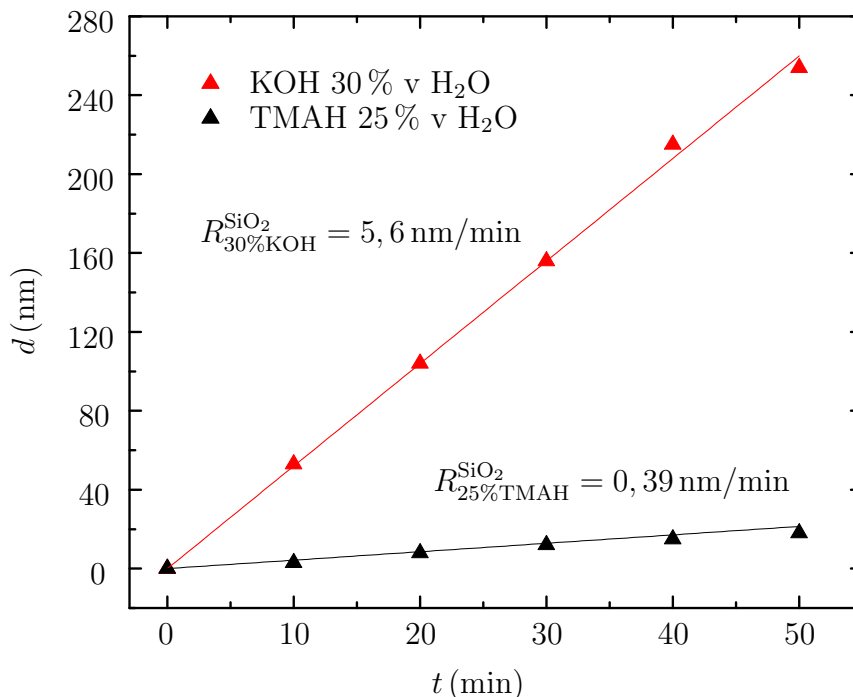
### 5.5 Anizotropní leptání $\text{Si}$ v roztocích $\text{KOH}$ a $\text{TMAH}$

Tento krok představuje závěrečnou část postupu, neboť zde dochází k samotnému vytváření membrán. Účelem všech předchozích kroků bylo vytvoření  $\text{SiO}_2$  masky pro leptání křemíku. Experimentálně bylo ověřeno, že polymerní rezist PMMA nelze použít jako masku pro leptání křemíku v roztocích  $\text{KOH}$  a  $\text{TMAH}$ , neboť je v těchto roztocích rychle rozpouštěn, což je v souladu s [16]. Naopak je vhodné zbylý rezist před samotným leptáním odstranit (ponořením do acetonu) a zabránit tak znečištění leptacího roztoku. Nejprve bylo provedeno několik pokusů připravit membránu anizotropním leptáním křemíku ve 30 % vodném roztoku  $\text{KOH}$  za teploty  $80^\circ\text{C}$ . Tímto způsobem se však nepodařilo připravit membrány, neboť dříve než k proleptání celé křemíkové desky došlo k odleptání  $\text{SiO}_2$  z obou stran vzorku a vzniku průchozích otvorů v křemíkové desce. Pro výrobu membrán je vhodný roztok, který leptá křemík dostatečně rychle a zároveň leptá  $\text{SiO}_2$  co nejpomaleji, tedy leptací roztok s vysokou selektivitou vůči  $\text{SiO}_2$  masce. Pro srovnání selektivit použitých leptacích roztoků byly změřeny rychlosti leptání  $\text{SiO}_2$  v roztocích 30 %  $\text{KOH}$  a 25 %  $\text{TMAH}$ .



5.5.1 Měření rychlosti leptání  $\text{SiO}_2$  v roztocích KOH a TMAH

Měření bylo provedeno pomocí spektroskopické reflektometrie stejně jako v části 5.4.1. Naměřené závislosti tloušťky odleptané vrstvy  $\text{SiO}_2$  na čase leptání jsou na Obr. 5.7.



Obr. 5.7: Časová závislost tloušťky odleptané vrstvy  $\text{SiO}_2$  v roztocích KOH a TMAH

Naměřenými závislostmi (Obr. 5.7) byly proloženy přímky a z jejich směrníc byly určeny rychlosti leptání  $\text{SiO}_2$  v jednotlivých roztocích:

$$R_{30\% \text{KOH}}^{\text{SiO}_2} = (5,6 \pm 0,2) \text{ nm/min}, \quad (5.3)$$

$$R_{25\% \text{TMAH}}^{\text{SiO}_2} = (0,39 \pm 0,02) \text{ nm/min}. \quad (5.4)$$

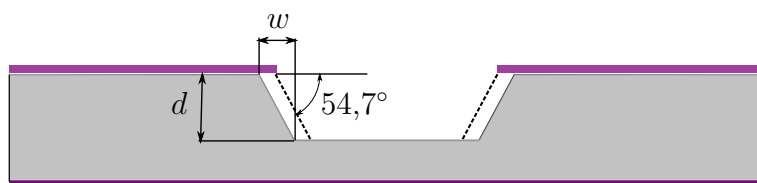
Leptání probíhalo za teploty  $T = 80^\circ\text{C}$ . Rychlosti leptání v jednotlivých roztocích jsou uvedeny i na Obr. 5.7. Pro přehlednost jsou zde tyto hodnoty uvedeny bez intervalů spolehlivosti. K úplnému odleptání vrstvy  $\text{SiO}_2$  o tloušťce 1000 nm dojde v roztoku KOH přibližně za 3 hodiny leptání. Časy leptání při vytváření membrán však běžně přesahují dobu 10 hodin. Při leptání v roztoku KOH neposkytuje  $\text{SiO}_2$  maska dostatečnou ochranu, což činí roztok KOH pro vytváření membrán nevhodným. Za tímto účelem by bylo vhodnější použít masku z nitridu křemičitého ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) [7, 16]. Z Obr. 5.7 je patrné, že v roztoku TMAH probíhá leptání  $\text{SiO}_2$  výrazně pomaleji než v roztoku KOH. K úplnému odleptání vrstvy  $\text{SiO}_2$  o tloušťce 1000 nm v roztoku TMAH by bylo potřeba přes 40 hodin, což přesahuje typické leptací časy. Z tohoto důvodu je roztok TMAH pro vytváření membrán vhodnější, a proto se jím dále budeme zabývat. Pro leptání Si byl v této práci rovněž použit 5% vodný roztok TMAH. V tomto roztoku byla na základě orientačního měření pozorována pouze zanedbatelná rychlost leptání  $\text{SiO}_2$ , která byla méně než 5 nm/hod.

## 5.5.2 Měření rychlosti leptání Si v TMAH

Pro určení celkového času potřebného k proleptání celé desky a vzniku membrány byla změřena rychlost leptání křemíku ve 25 % a v 5 % vodném roztoku TMAH. Měření rychlosti leptání spočívá v měření hloubky vyleptaného otvoru v závislosti na čase leptání. Hloubku otvoru můžeme určit na základě znalosti úhlu mezi krystalografickými rovinami křemíku. Změříme-li šířku šikmé stěny vyleptaného otvoru  $w$ , můžeme určit hloubku otvoru  $d$  ze vztahu:

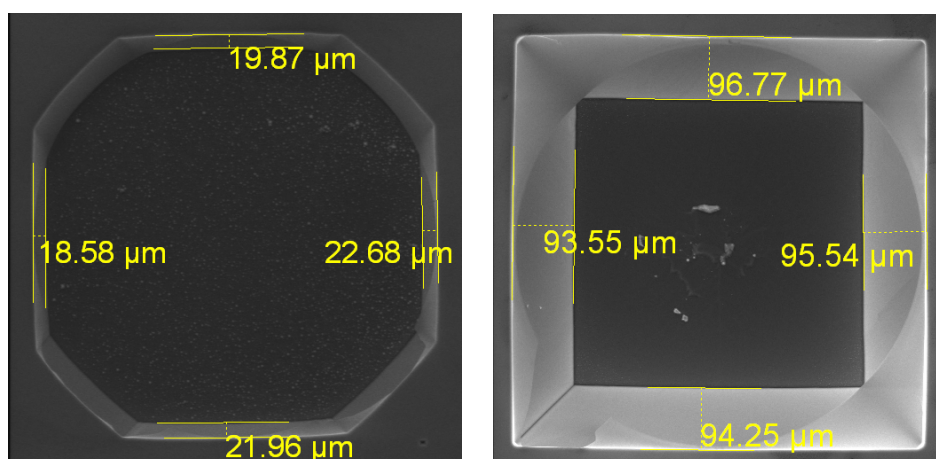
$$d = w\sqrt{2}. \quad (5.5)$$

Princip měření hloubky vyleptaného otvoru je znázorněn na Obr. 5.8. Nejprve byla



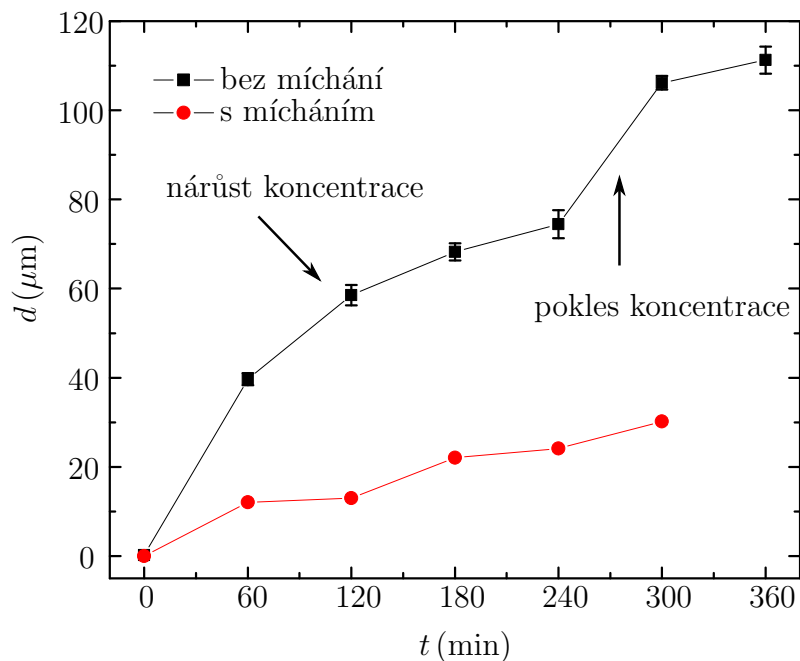
Obr. 5.8: Geometrie anizotropně vyleptaného otvoru v křemíku

změřena rychlost leptání křemíku v 25 % roztoku TMAH. Měření bylo provedeno na šesti vzorcích, na kterých byly pomocí elektronové litografie a leptání  $\text{SiO}_2$  v BHF vytvořeny čtyři kruhové otvory v  $\text{SiO}_2$  masce. Vzorky byly následně leptány v 25 % roztoku TMAH a postupně v hodinových intervalech vytahovány z leptací lázně. Každému vzorku tak odpovídá příslušná doba leptání. Pomocí rozšíření Measurement rastrovacího elektronového mikroskopu VEGA II od firmy TESCAN byly změřeny šířky čtyř stěn každého ze čtyř otvorů. Postup měření ilustruje Obr. 5.9, kde jsou snímky otvorů s vyznačenými měřeními vzdálenostmi. Naměřené šířky stěn  $w$  byly pomocí vztahu



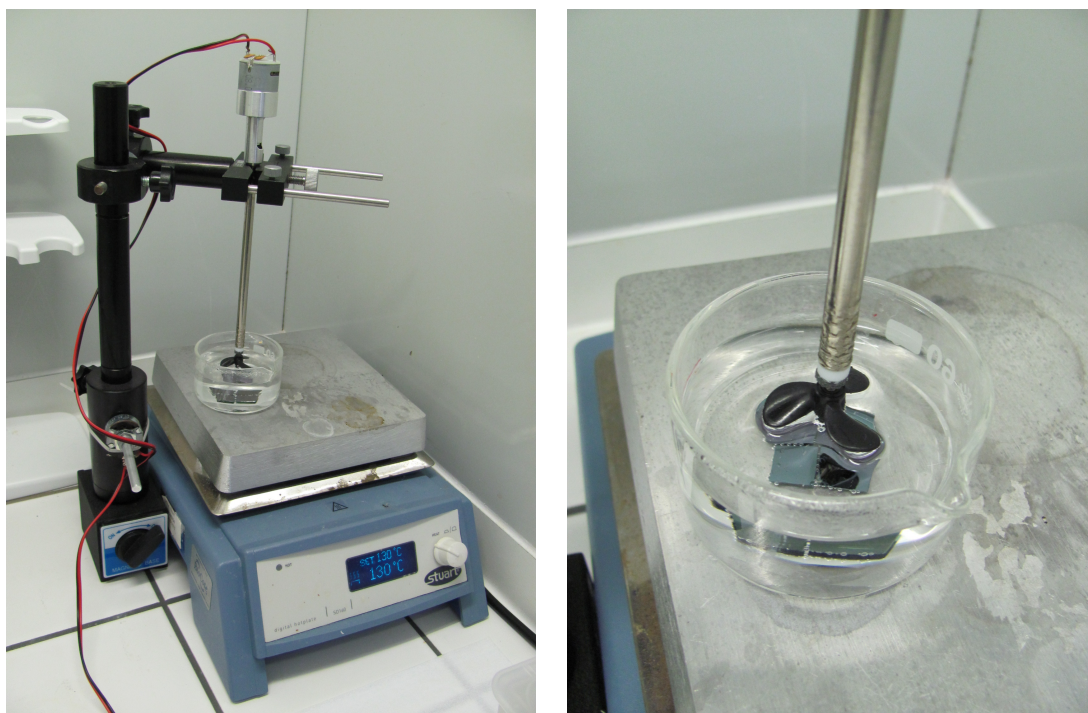
Obr. 5.9: Měření hloubky dvou různě hlubokých otvorů

(5.5) přepočteny na hloubku otvoru  $d$ . Naměřená závislost hloubky otvoru na čase je na Obr. 5.10. Jak je patrné z Obr. 5.10, dochází s rostoucím časem ke zpomalování leptání. Během leptání může docházet k lokálnímu nasycení leptacího roztoku, nebo „přemostění“ leptaných otvorů vodíkovými „bublinami“, které zde vznikají jako vedlejší



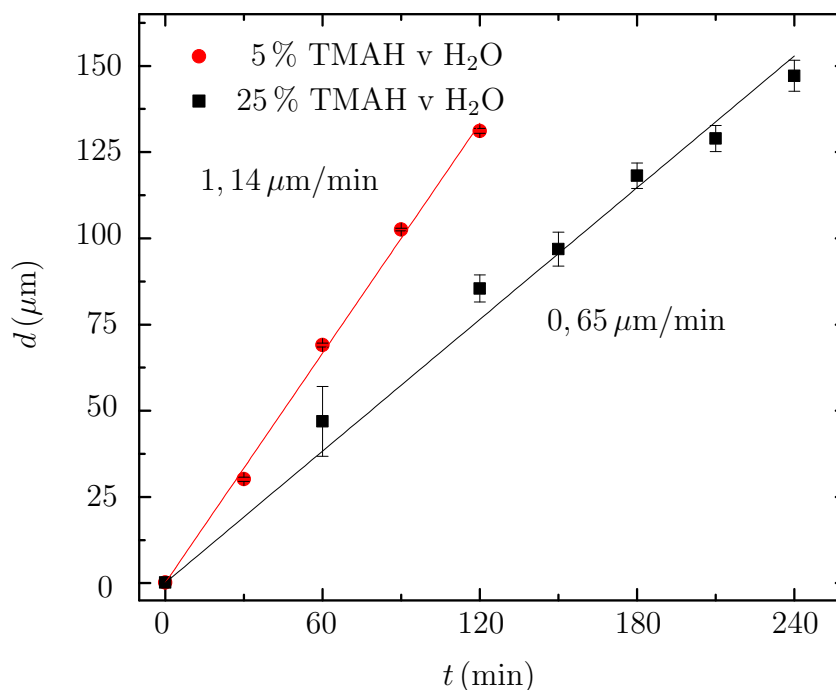
Obr. 5.10: Časová závislost hloubky vyleptaného otvoru v 25 % roztoku TMAH, vliv míchání a změny koncentrace roztoku na rychlost leptání

produkt chemické reakce (2.14) a zabraňují tak přístupu leptacího roztoku do otvorů [17]. Za účelem omezení uvedených vlivů byl sestaven jednoduchý míchací mechanismus, který je zobrazen na Obr. 5.11. Otáčky elektrického motorku byly regulovány



Obr. 5.11: Mechanismus pro míchání roztoku během leptání

sériově zapojeným potenciometrem. Pro ověření výše uvedených vlivů na pokles rychlosti leptání bylo provedeno další měření rychlosti leptání Si ve 25 % roztoku TMAH za současného míchání leptacího roztoku. Z naměřené závislosti hloubky otvoru na čase (červeně vyznačeno na Obr. 5.10) je patrné, že leptání probíhalo v tomto případě dokonce pomaleji než leptání bez míchání. Příčinou zpomalování leptání je nárůst koncentrace roztoku TMAH v důsledku odpařování vody z roztoku. Při delších časech leptání došlo v některých případech dokonce ke ztuhnutí roztoku TMAH. Při prvním měření leptání (černě vyznačeno na Obr. 5.10) byla v čase  $t = 240$  min doplněna do roztoku voda, což způsobilo nárůst leptací rychlosti na hodnotu srovnatelnou s rychlostí na začátku leptání. Pro dosažení stálé rychlosti leptání křemíku v roztoku TMAH je nutné během leptání udržovat stálou koncentraci roztoku. Pro ověření vlivu koncentrace roztoku na rychlost leptání bylo provedeno další měření, kde byla průběžně doplňována voda na stanovenou počáteční hladinu. Naměřená závislost hloubky vy-leptaného otvoru na čase je černě vyznačena na Obr. 5.12. Dále bylo provedeno měření



Obr. 5.12: Časová závislost hloubky otvoru při leptání Si v 5 % a 25 % roztoku TMAH

rychlosti leptání Si v 5 % roztoku TMAH. V průběhu leptání byla opět doplňována voda do roztoku. Naměřená závislost je vyznačena červeně na Obr. 5.12. Je patrné, že doplňováním vody bylo v obou případech dosaženo stálé rychlosti leptání. Naměřenými závislostmi byly proloženy přímky, z jejichž směrnic byly určeny následující rychlosti leptání Si v TMAH:

$$R_{25\%TMAH}^{\text{Si}} = (0,65 \pm 0,02) \mu\text{m}/\text{min}, \quad (5.6)$$

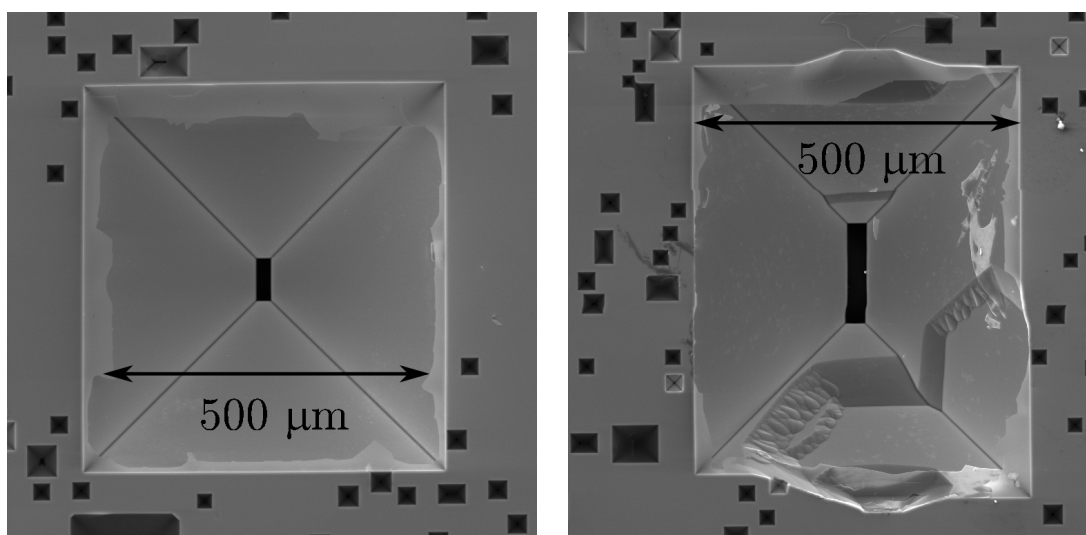
$$R_{5\%TMAH}^{\text{Si}} = (1,14 \pm 0,02) \mu\text{m}/\text{min}. \quad (5.7)$$

Následující tabulka shrnuje výsledky všech provedených měření. Jsou zde uvedeny naměřené rychlosti leptání Si a SiO<sub>2</sub> v různých roztocích. Jsou zde také uvedeny časy  $t_{\text{SiO}_2}$  potřebné k odleptání celé vrstvy SiO<sub>2</sub> o tloušťce 1000 nm a časy  $t_{\text{Si}}$  potřebné k proleptání celé křemíkové desky o tloušťce 380  $\mu\text{m}$  v jednotlivých roztocích.

	<b>BHF</b>	<b>BHF, hlad</b>	<b>30 % KOH</b>	<b>25 % TMAH</b>	<b>5 % TMAH</b>
$R_{\text{Si}}$	-	-	$\approx 0,8 \mu\text{m}/\text{min}$	$0,65 \mu\text{m}/\text{min}$	$1,14 \mu\text{m}/\text{min}$
$R_{\text{SiO}_2}$	101 nm/min	$\approx 50 \text{ nm}/\text{min}$	5,6 nm/min	0,39 nm/min	< 5 nm/h
$R_{\text{Si}}/R_{\text{SiO}_2}$	-	-	$\approx 1,4 \cdot 10^2$	$1,7 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^4$
$t_{\text{SiO}_2}$	10 min	$\approx 20 \text{ min}$	3 h	40 h	> 200 h
$t_{\text{Si}}$	-	-	$\approx 8 \text{ h}$	10 h	6 h

Tab. 5.1: Srovnání rychlostí leptání Si/SiO<sub>2</sub> v různých roztocích

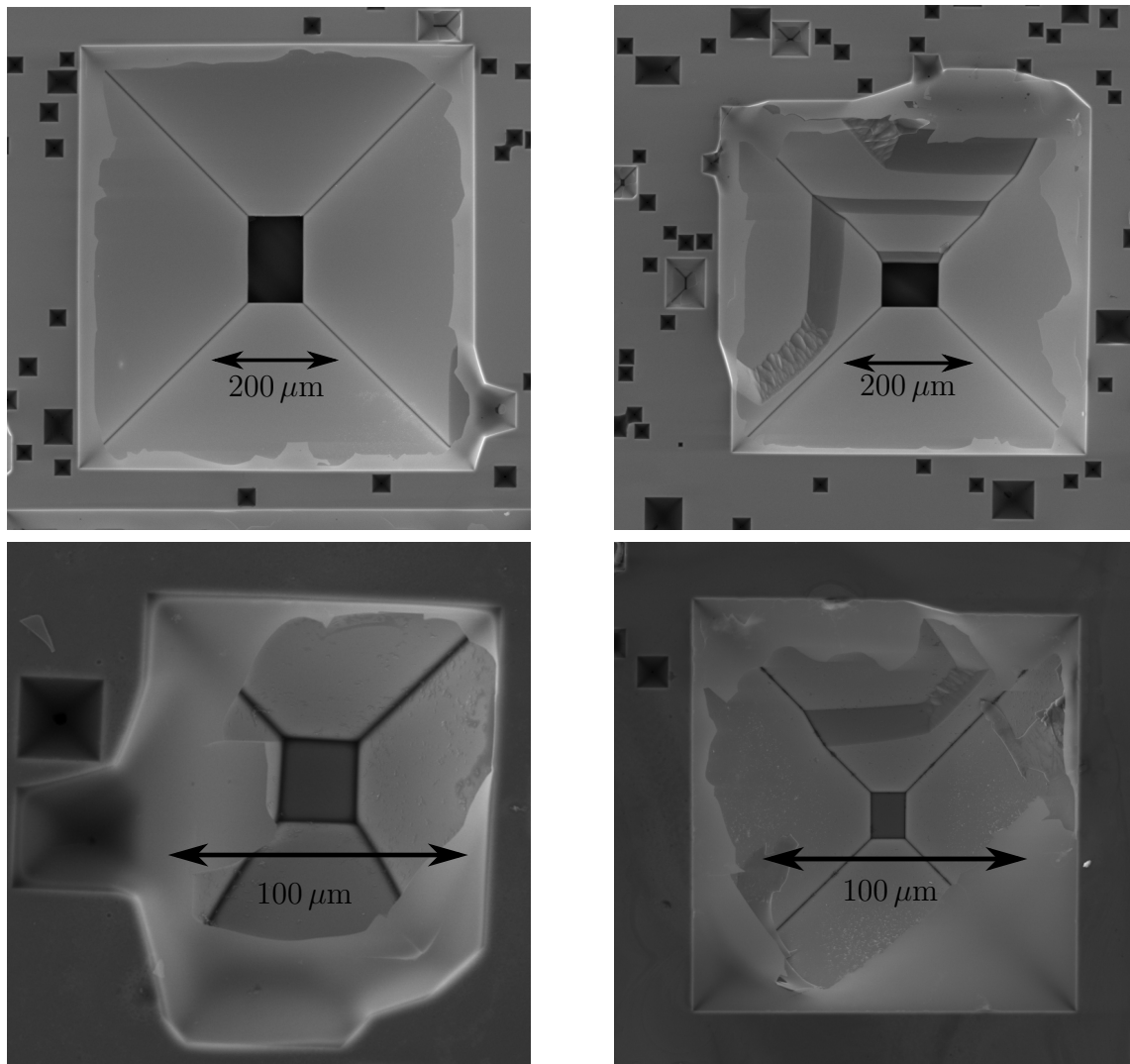
Rychlost leptání Si v KOH nebyla měřena, byla pouze odhadnuta na základě doby potřebné k proleptání celé křemíkové desky. Podobně byla odhadnuta i rychlost leptání otvorů v SiO<sub>2</sub> na hladině BHF, u níž bylo pozorováno, že je vlivem povrchového napětí přibližně dvakrát nižší než rychlost leptání souvislých ploch (viz část 5.4.1). O vhodnosti leptacího roztoku pro vytváření membrán nejvíce vypovídá selektivita roztoku vůči SiO<sub>2</sub> masce, tedy poměr rychlostí leptání  $R_{\text{Si}}/R_{\text{SiO}_2}$ . Pro vznik membrány je nezbytné, aby tento poměr byl větší než poměr tloušťky křemíkové desky a SiO<sub>2</sub> masky. Z Tab. 5.1 je patrné, že z uvedeného hlediska je nejvhodnější 5 % roztok TMAH. Nevýhodou 5 % roztoku TMAH je zhoršená selektivita vůči rovinám {111}. Bylo pozorováno, že při leptání v 5 % roztoku TMAH dochází častěji k nekontrolovanému podleptání šikmé stěny vyleptaného otvoru. Srovnání otvorů vyleptaných v 25 % roztoku TMAH a 5 % roztoku TMAH je na Obr. 5.13.



Obr. 5.13: Vliv koncentrace TMAH na selektivitu leptání vůči rovinám {111} (vlevo leptáno ve 25 % roztoku TMAH, vpravo leptáno v 5 % roztoku TMAH)

### 5.6 Snímky připravených membrán

Anizotropním leptáním křemíku ve 25 % a 5 % roztocích TMAH byly připraveny  $\text{SiO}_2$  membrány na Si substrátu. Snímky připravených membrán jsou na Obr. 5.14. Snímky membrán jsou také na Obr. 5.13 a v levé části Obr. 5.2. V této práci byly opakovaně vytvářeny membrány o definované velikosti cca  $100\ \mu\text{m}$ . Necíleně docházelo ke vzniku membrán o rozměrech menších než  $20\ \mu\text{m}$  v místech, kde byla maska  $\text{SiO}_2$  poškozena (viz spodní část Obr. 5.14).



Obr. 5.14: Snímky membrán připravených anizotropním leptáním křemíku

## ZÁVĚR

Cílem bakalářské práce bylo ověřit možnosti přípravy  $\text{SiO}_2$  membrán pomocí anizotropního leptání křemíku v roztocích KOH a TMAH. Pro nemožnost použití polymerního rezistu PMMA jako masky pro leptání, byly tyto masky připraveny z  $\text{SiO}_2$  a to ve dvou krocích: pomocí elektronové litografie a chemického leptání  $\text{SiO}_2$  v BHF. Aby bylo zabráněno nežádoucímu odleptání spodní vrstvy  $\text{SiO}_2$ , byl zvolen postup leptání  $\text{SiO}_2$  na hladině BHF. Při leptání v 30 % roztoku KOH byla pozorována nedostatečná selektivita vůči  $\text{SiO}_2$  masce. Z toho důvodu byly pro vytváření membrán použity 25 % a 5 % roztoky TMAH, který leptají  $\text{SiO}_2$  podstatně pomaleji. Během leptání křemíku v 25 % roztoku TMAH byl pozorován pokles rychlosti leptání v důsledku nárůstu koncentrace roztoku, který byl způsoben odpařováním vody. Rovnoměrné leptací rychlosti bylo dosaženo průběžným doplňováním  $\text{H}_2\text{O}$  během leptání. Snížení koncentrace roztoku TMAH z 25 % na 5 % vedlo na zvýšení rychlosti leptání křemíku, ale také na zhoršení selektivity vůči rovinám {111}.

V práci byl optimalizován postup přípravy  $\text{SiO}_2$  membrán na křemíkovém substrátu. Další práce bude zaměřena na vytváření membrán o rozměrech pod  $20\ \mu\text{m}$ , což jsou nejmenší rozměry, kterých zde bylo dosaženo. K tomu budou využity zde naměřené rychlosti leptání křemíku. Mezi plánovaná rozšíření této práce patří depozice kovových struktur na připravené membrány, které budou sloužit pro experimenty v mikroskopii blízkého pole. Dále také vytváření pravoúhlých otvorů leptáním křemíkových (110) desek. Nabyté zkušenosti s leptáním křemíku budou také využity pro vytváření volně stojících struktur („mostů“ a „převisů“) přímo na křemíku, bez použití membrán.



## LITERATURA

- [1] I. Brodie, J. J. Muray: *The Physics of Micro/Nano-Fabrication*, Plenum Press, New York, 1992.
- [2] C. Kittel: *Úvod do fyziky pevných látek*, s. 21–49, Academia, Praha, 1985.
- [3] H. G. Tompkins, W. A. McGahan: *Spectroscopic ellipsometry and reflectometry: a user's guide*, s. 54–61, John Wiley & Sons, New York, 1999.
- [4] J. Laconte, D. Flandre, J.-P. Raskin: *Micromachined Thin-Film Sensors for SOI-CMOS Co-Integration (Chapter I. Silicon bulk micromachining with TMAH)*, s. 17–45, Springer, Dordrecht, The Netherlands, 2006.
- [5] M. A. McCord, M. J. Rooks: *Handbook of Microlithography, Micromachining and Microfabrication, Volume I: Microlithography, Chapter II: Electron beam lithography*, Cornell University, Ithaca, NY, USA, 2009.
- [6] M. Lorenc, J. Šik, L. Válek: *Technologie růstu krystalu Czochralskiho metodou*, ON Semiconductor Czech Republic, Rožnov pod Radhoštěm, 2004.
- [7] S. Krátký: *Suché a mokré cesty leptání křemíku*, 22s. FEKT VUT, Brno 2010.
- [8] M. Urbánek: *Reflektometrie: vývoj a aplikace zařízení*, Disertační práce, 96s. FSI VUT, Brno, 2007.
- [9] H. Seidel, et al.: *Anisotropic etching of crystalline silicon in alkaline solutions (part I. Orientation Dependence and Behaviour of Passivation Layers)*, J. Electrochem. Soc. **137** (11) (1990) 3612–3626.
- [10] H. Seidel: *The mechanism of anisotropic silicon etching and its relevance for micromachining*, Proc. Transducers '87, Rec. 4th Int. Conf. Solid-State Sensors and Actuators, Tokyo, Japan, June 2–5, 1987, s. 120–125.
- [11] M. Elwenspoek: *On the Mechanism of Anisotropic Etching of Silicon*, J. Electrochem. Soc. **140** (7) (1993) 2075–2080.
- [12] D. L. Kendall: *A new theory for the anisotropic etching of silicon and some underdeveloped chemical micromachining concepts*, J. Vac. Sci. Technol. **A8**, 3598 (1990).
- [13] O. J. Glembocki, et al.: *Hydration model for anisotropic etching of silicon in aqueous alkali hydroxides*, J. Electrochem. Soc. **138**, 1055 (1991).



- [14] G. Kovacs, N. Maluf, K. Petersen: *Bulk Micromachining of Silicon*, Proc. IEEE, **86** (8), (1998) 1536-1551.
- [15] D. Drouin, et al.: *CASINO V2.42—A Fast and Easy-to-use Modeling Tool for Scanning Electron Microscopy and Microanalysis Users*, SCANNING **29**, 92–101 (2007)
- [16] M. Bachman: *Anisotropic Silicon Etch Using KOH*, University of California, Irvine, CA, USA 1999.
- [17] C.-R. Yang, et al.: *Effects of mechanical agitation and surfactant additive on silicon anisotropic etching in alkaline KOH solution*, Sensors and Actuators **A 119**, (2005) 263–270.
- [18] *Od křemene ke křemíkové desce (Výroba monokrystalů křemíku a křemíkových desek)*, ON Semiconductor Czech Republic, Rožnov pod Radhoštěm, 2002.
- [19] *Properties of Silicon* [online], EL-CAT Inc. , Waldwick, NJ, USA [cit. 2011-01-24], URL: <<http://www.el-cat.com/silicon-properties.htm>>.
- [20] *Technologie výroby křemíku* [online], ON Semiconductor, Phoenix, AZ, USA, ©1999-2011, [cit. 2011-02-09], URL: <<http://www.onsemi.com/PowerSolutions/content.do?id=15031>>.
- [21] *Spin Coater Theory* [online], Brewer Science Inc. , Rolla, MO, USA, ©1997-2011, [cit. 2011-04-17], URL: <<http://www.brewerscience.com/research/processing-theory/spin-coater-theory>>.
- [22] *Wet Etching* [online], [www.SiliconFarEast.com](http://www.SiliconFarEast.com)<sup>TM</sup>, Philippines, ©2000-2006, [cit. 2011-05-06], URL: <<http://www.siliconfareast.com/wetetch.htm>>.
- [23] *Anisotropic wet etching of silicon with alkaline etchants* [online], MEMS Library, ©2011, [cit. 2011-05-08], URL: <<http://www.memslibrary.com/guest-articles/47-silicon-etching/33-anisotropic-wet-etching-of-silicon-with-alkaline-etchants.html>>.
- [24] *PMMA Data Sheet* [online], MicroChem Corp., Newton, MA, USA ©2009, [cit. 2011-05-21], URL: <[http://microchem.com/products/pdf/PMMA\\_Data\\_Sheet.pdf](http://microchem.com/products/pdf/PMMA_Data_Sheet.pdf)>.
- [25] *Buffers and Buffering* [online], Biochemistry Laboratory 353, Smith College, Northampton, MA, USA, ©2004, [cit. 2011-05-25], URL: <[http://science.smith.edu/departments/Biochem/Biochem\\_353/Buffer\\_Prep.html](http://science.smith.edu/departments/Biochem/Biochem_353/Buffer_Prep.html)>.

## SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

Si – křemík

SiO<sub>2</sub> – oxid křemičitý

KOH – hydroxid draselný

TMAH – tetramethylamonium hydroxid

fcc – mřížka kubická plošně středěná (face centered cubic)

$(hkl)$  – Millerovy indexy roviny

$\{hkl\}$  – Millerovy indexy souboru krystalograficky ekvivalentních rovin

$[uvw]$  – Millerovy indexy směru

$\langle uvw \rangle$  – Millerovy indexy souboru krystalograficky ekvivalentních směrů

CZ – Czochralského metoda výroby monokrystalického křemíku

$R_{\langle uvw \rangle}$  – rychlost leptání ve směru  $\langle uvw \rangle$

PMMA – polymethylmethakrylát

MIBK – methylisobutylketon

IPA – isopropanol

$n$  – index lomu

$k$  – index absorpce

$r^s, r^p$  – úplné reflexní koeficienty tenké vrstvy

$\mathfrak{R}$  – odrazivost

BHF - pufovaná kyselina fluorovodíková (buffered HF)

$R_{\text{BHF}}^{\text{SiO}_2}$  – rychlost leptání souvislé plochy SiO<sub>2</sub> v BHF

$R_{\text{BHF,hlad}}^{\text{SiO}_2}$  – rychlost leptání souvislé plochy SiO<sub>2</sub> na hladině BHF

$R_{\text{KOH}}^{\text{SiO}_2}$  – rychlost leptání SiO<sub>2</sub> v KOH

$R_{\text{TMAH}}^{\text{SiO}_2}$  – rychlost leptání SiO<sub>2</sub> v TMAH

$R_{25\% \text{TMAH}}^{\text{Si}}$  – rychlost leptání Si ve 25 % roztoku TMAH

$R_{5\% \text{TMAH}}^{\text{Si}}$  – rychlost leptání Si ve 5 % roztoku TMAH

## SEZNAM PŘÍLOH

### **CD-R**

- Elektronická verze bakalářské práce ve formátu PDF.
- Zdrojový text ve formátu  $\text{T}_{\text{E}}\text{X}$ .