

ODREĐIVANJE BRZINE NAGRIZANJA MONOKRISTALNOG Si (100) ORIJENTACIJE U PUFEROVANOM RASTVORU FLUOROVODONIČNE KISELINE

Vesna Jović, Jelena Lamovec, Ivana Mladenović, Mirjana Popović

Univerzitet u Beogradu, IHTM - Centar za mikroelektronske tehnologije i monokristale
vjovic@nanosys.ihmt.bg.ac.rs

Sadržaj – Izučavan je uticaj rastvorenog O_2 u BOE (puferovanim rastvorima za nagrizanje SiO_2) sastava 7 vol.(40 tež. % NH_4F) : 1 vol. (49 tež. % HF), koji se uobičajeno koristi za delineaciju SiO_2 u procesima mikrofabrikacije primenom fotolitografije. Monokristalni Si se nagriza u ovom rastvoru samo ako on sadrži kiseonik. Utvrđeno je da je brzina nagrizanja Si u navedenom rastvoru koji je zasićen sa O_2 , parcijalnog pritisaka u gasnoj fazi od 1 atm, $10.2 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ na 23°C i $18.6 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ na 45°C .

1. UVOD

Hemijsko nagrizanje, u kontekstu ovog rada, se odnosi na proces rastvaranja u tečnim rastvorima kojim se uniformno ili preferencijalno uklanja materijal sa supstrata monokristalnog Si koji je uronjen u rastvor. Od sredine dvadesetog veka, kada su procesi vlažnog nagrizanja uvedeni u procese fabrikacije elektronskih komponenata, do danas ovo je jedna od nezaobilaznih tehnologija kojom se relizuju različite 3D strukture mikro-elektrono-mehaničkih sistema, čine vidljivim defekti u monokristalnim i poli-kristalnim materijalima, dobijaju površine sa definisanim vrstama i gustinama površinskih stanja, obraduju površine bilo u smislu poliranja ili realizacije definisanog reljefa, i sl. [1,2].

Generalno, svi rastvori za nagrizanje su podeljeni u tri grupe prema uniformnosti nagrižene površine i relativnim brzinama nagrizanja različitih kristalografskih ravn na: rastvore sa izotropnim svojstvima, anizotropne rastvore i rastvore koji služe za vizuelizaciju defekata u materijalu (npr. granica zrna, greški pakovanja, skupina vakansija i sl.).

U ovom radu će se razmatrati izotropni rastvori koji sadrže fluorovodoničnu kiselinu (HF) i koji se koriste u mikroelektronskim i drugim tehnologijama na njihovoj osnovi, za nagrizanje SiO_2 na Si. Pri delineaciji SiO_2 struktura u procesu mikrofabrikacije, fluoridni rastvori su se pokazali kao vrlo selektivni jer se u njima brzine nagrizanja Si praktično mogu i zanemariti. Si se ne rastvara spontano u kiselim rastvorima fluorida [3].

Pokazalo se da je površina Si posle nagrizanja u vodenim rastvorima fluorida (HF, NH_4F) zaštićena od oksidacije u vazduhu što je rezultat zasićenja vodonikom "visećih" (nezasićenih) veza Si atoma na podlogama Si (100) i (111) orientacije [4,5]. I ova osobina fluoridnih rastvora pri interakciji sa Si, je razlog intenzivnog izučavanja kinetike i mehanizma ovog tipa pasivacije površine Si.

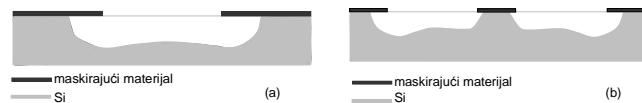
Prisustvo tragova kiseonika u rastvorima fluorida dovodi do nagrizanja Si [6,7]. O_2 u rastvoru za nagrizanje je neizbežan ako se nagrizanje ne odvija u deareisanim rastvorima. Pošto se nagrizanje SiO_2 pri mikrofabrikaciji obično odvija u vazdušnoj atmosferi, važno je znati kako rastvoren O_2 iz atmosfere utiče na nagrizanje Si.

2. IZOTROPNO HEMIJSKO NAGRIZANJE Si

Proces hemijskog nagrizanja u rastvorima je proces koji se sastoji od niza konsekutivnih stupnjeva: transport reagenasa u tečnoj fazi, hemijska reakcija na površini i transport produkata reakcije od površine na kojoj su nestali

ka masi rastvora. Najsporiji stupanj će određivati i brzinu hemijske reakcije. U slučaju da je najsporiji stupanj transport reaktanata ka površini, reakcija će se odvijati u režimu tzv. difuzione kontrole i za ovaj slučaj energije aktivacije su reda $4\text{--}25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. U slučaju kada je najsporiji stupanj sama reakcija na površini, tada je brzina reakcije rastvaranja određena brzinom hemijske reakcije na površini i tada su energije aktivacije reda $42\text{--}85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [8].

Izotropno hemijsko nagrizanje je difuziono kontrolisan proces: reakcija na površini je mnogo brža od dotoka reaktanata ka površini. Može se smatrati da je koncentracija reaktanata na površini jednaka nuli. Formira se difuzioni sloj u kome se koncentracija reaktanata menja od nule (na površini) do koncentracije u zapremini rastvora. Izotropno nagrizanje je proces koji se teško kontroliše. Mešanje rastvora obično ubrzava reakciju jer smanjuje debljinu difuzionog sloja uz površinu na kojoj se hemijska reakcija odvija, odnosno povećava veličinu gradijenta koncentracije u difuzionom sloju. Na ovaj tip reakcija velikog uticaja imaju i konvektivna kretanja u rastvoru izazvana temperaturnom neuniformnošću. Pri izotropnom nagrizanju sve kristalografske ravni monokristalnog Si se nagrizaju istom brzinom što je prirodno s obzirom da je reakcija rastvaranja Si mnogostruko brža od brzine kojom se učesnici hemijske reakcije transportuju ka mestu reakcije. Karakterističan front nagrizanja pri izotropnom nagrizanju u otvorima u maskirajućem materijalu ima oblik prikazan na Sl.1.(a). Pri izotropnom nagrizanju su praktično brzine nagrizanja u vertikalnom i lateralnom pravcu jednake. U prikazanom slučaju nagrizanja u otvoru u maskirajućem materijalu, front magrizanja ima ovaj karakterističan oblik zbog "dodatnog" snabdevanja reaktantima sa maskiranih delova na kojima se reaktanti ne troše u hemijskoj reakciji na površini.



Sl.1. Izgled profila izotropnog hemijskog nagrizanja kroz otvore u maskirajućem materijalu.

U slučaju izotropnog nagrizanja sa rasporedom otvora kao što je šematski prikazano na Sl.1.(b), dubine nagrizanja u susednim delovima otvora u maski će čak biti i manje. Ovo ukazuje na potrebu pažljivog dizajniranja struktura koje se izotropno nagrizaju.

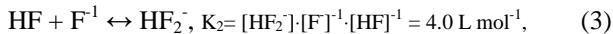
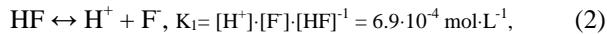
U najopštijem slučaju SiO_2 se rastvara u alkalnim rastvorima u kojima se obrazuju silikati rastvorni u vodi. Međutim ovaj način delineacije SiO_2 struktura se ne primenjuje u procesima mikrofabrikacije jer su brzine nagrizanja SiO_2 vrlo male: u rastvorima 30 tež. % KOH brzina nagrizanja je $7.2 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ na 80°C za termički oksid. Međutim, alkalni rastvori deluju na Si koji se u njima anizotropno nagriza brzinom od $1.2 \mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$ za Si (100) orientacije u navedenom alkalnom rastvoru. Stoga se u alkalnim rastvorima SiO_2 koristi kao maskirajući materijal.

SiO_2 se rastvara izotropno u kiselim rastvorima čija je osnovna komponenta HF različitih koncentracija. Rastvaranje

SiO_2 u HF vodenim rastvorima se može prikazati zbirnom hemijskom reakcijom:

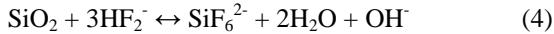


HF je u vodi disosovana u skladu sa:



gde su K_1 i K_2 vrednosti odgovarajućih konstanti disocijacije i prikazane su vrednosti za 25 °C i za koncentracije HF manje od 1 M (relativno razblaženi rastvori) [9]. Hemija fluoridnih rastvora je po sebi kompleksna i do danas nije u potpunosti razjašnjena. Pri višim koncentracijama postoje i razne polimerizovane vrste tipa $(\text{HF})_x\text{F}^1$, koje ovde ne razmatramo jer se za nagrizanje SiO_2 koriste razblaženi rastvori pre svega zbog lakše kontrole brzine rastvaranja (manje brzine u razblaženijim rastvorima) i zbog problema sa fotorezistom u koncentrovanim rastvorima HF (podgrizanje, difuzija kroz fotorezist, slabljenje adhezije, i sl.).

Prema vrednostima konstante disocijacije HF je slaba kiselina osim pri ekstremno niskim koncentracijama. U razblaženim rastvorima postoji mala koncentracija F^- i relativno veća koncentracija HF_2^- jona, koji napada SiO_2 brže nego joni koji su direktni produkti disocijacije HF.



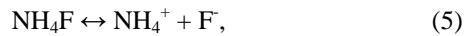
Brzina nagrizanja SiO_2 nije linearna funkcija koncentracije HF u rastvoru za nagrizanje. De facto pri nagrizanju SiO_2 , jed. (1), HF se troši i brzina nagrizanja počinje da zavisi od vremena. Da bi se ova pojava predupredila, vodeni rastvori se puferuju sa NH_4F čime se postiže da je koncentracija HF konstantna za vreme nagrizanja. Puferovanjem se kontroliše i kiselost rastvora što umanjuje njegov uticaj na fotorezist.

Tabela 1: Neke karakteristike vodenih rastvora za nagrizanje SiO_2

	NH ₄ F konc, tež.%	HF tež.%	kritična temp, °C	spec. gustina na 25 °C, g·cm ⁻³	pH
NH ₄ F	40	-	20	1.11	7.8
BOE 7:1	34.8	6.4	9	1.11	5.0
HF	-	50	-	1.16	3.4

Puferovani rastvori HF u kojima se nagriza SiO_2 pri mikrofabrikaciji se nazivaju BOE (Buffered Oxide Etchant) ili BHF (Buffered HydroFluoric). Prave se polazeći 40 tež.% NH_4F rastvora u vodi i vodenog rastvora HF koncentracije (49 tež. %), koji se mešaju u određenom zapreminskom odnosu. Brzina nagrizanja SiO_2 zavisi od zapreminskih odnosa mešanja. U ovom radu će se razmatrati BOE 7:1 rastvor, koji se sastoje iz 7 zapreminskih delova vodenog rastvora NH_4F i 1 zapreminskog dela vodenog rastvora HF. U T.1. su prikazane karakteristične osobine ovih rastvora. Kritična temperatura označava temperaturu na kojoj počinje da se pojavljuje talog, kao posledica ograničene rastvorljivosti NH_4F i NH_4F_2^- , koji se formira u puferovanim rastvorima i koji ima još manju rastvorljivost u vodi od proste soli NH_4F .

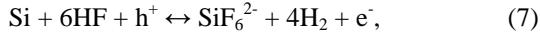
U BOE rastvorima NH_4F disosuje u skladu sa:



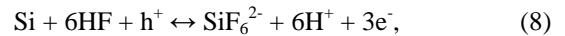
pa zbirna hemijska reakcija BOE sa SiO_2 može da se prikaže:



Sumarna brzina rastvaranja Si u fluoridnom rastvoru je:



gde h^+ predstavlja šupljinu koja se ubacuje u valentnu zonu, pri čemu se elektron (e^-) ubacuje u provodnu zonu Si. Pri niskim jačinama svetlosnog fluksa na Si n-tipa provodnosti se odvija i sledeća reakcija:



Ova jednostavne zbirne elektrohemiske reakcije protivureče složenosti hemijske kinetike rastvaranja Si u fluoridnim rastvorima i mogu se razumeti primenom nauke o površini na međupovršinu elektrolit / poluprovodnik [3,8].

Rastvaranje Si u alkalnim rastvorima je takođe oksidaciono-redukcionala reakcija koja je katalizovana OH^- jonima sa zbirnom reakcijom:



za koju su reakcioni produkti bitno različiti od onih za rastvaranje Si u kiselim fluoridnim rastvorima.

Si se u mraku ne rastvara spontano u rastvorima fluorovodonične kiseline, iako je reakcija (8) termodinamički moguća. Praktično je brzina ovog rastvaranja reda $10^{-3} \text{ Å} \cdot \text{s}^{-1}$. Sa druge strane, polikristalni SiO_2 se spontano izotropski rastvara u ovim rastvorima relativno velikim brzinama. Navedeno je i razlog zašto se fluoridni rastvori koriste kao idealno sredstvo za delineaciju likova na SiO_2/Si strukturama.

Pokazano je, a i mi smo opazili i u ovom radu ćemo obraditi, da atmosferski kiseonik u rastvoru za nagrizanje SiO_2 utiče na proces nagrizanja Si. Pokazalo se da čak i male količine rastvorenog kiseonika u rastvoru mogu dovesti do oksidacije površine Si na atomskom nivou. Oksid na površini Si, koji se brzo nagriza u fluoridnom rastvoru, je nadalje "okidač" jer se sam brzo nagriza u fluoridnim rastvorima što dovodi do novog obrazovanja oksida na površini (pod uticajem rastvorenog O_2) i dalje nagrizanja Si. Pokazuje se da je oksidacija Si, rastvorenim kiseonikom mnogo brža od oksidacije Si OH^- jonima u alkalnim rastvorima. Praktično uvek postoji kompeticija između oksidacije Si rastvorenim kiseonikom i njegovog rastvaranja nagrizanjem oksida i reakcije direktnog rastvaranja Si reakcijom sa OH^- jonima. Posledica ovoga je na brzinu rastvaranja Si u BOE rastvorima većeg uticaja ima rastvoren O_2 , nego OH^- joni čija je koncentracija u slabo kiselim rastvorima niska. Naizmenična oksidacija Si rastvorenim O_2 i rastvaranje oksida ima uticaja i na morfološke odlike nagrižene površine Si koje se formiraju po delineaciji SiO_2 [6].

3. OPIS EKSPERIMENTA

U eksperimentima su korišćene podloge Si (100) orientacije. Si je bio n-tipa, dopiran fosforom i specifične otpornosti $3\text{-}5 \Omega \cdot \text{m}$. Maskirajući materijal je bio termički SiO_2 koji je proizvod oksidacije Si podloge u kiseoničnoj atmosferi zasićenoj vodenom parom na temperaturi od 1100 °C. Vreme oksidacije je određivano tako da debljina oksida bude $1.2 \mu\text{m}$.

Na oksidisanim pločicama je klasičnom fotolitografijom uređen fotopostupak kojim se otvaraju prozori u oksidu. Korišćen je negativni fotorezist N45-500 proizvođača "Merck". Po okončanom fotopostupku, i rastvaranju oksida u za to predviđenim mestima, fotorezist nije skidan. Oksid se rastvarao na uobičajeni način nagrizanjem u BOE 7:1 rastvoru pri čemu se vodilo računa da pločica bude u rastvoru onoliko vremena koliko je potrebno za oksid date debljine rastvori na sobnoj temperaturi.

Ovako pripremljene strukture su bile spremne za ispitivanje brzine nagrizanja Si u BOE 7:1 rastvoru na dve izabrane temperature (23 i 45 °C). Rastvori za nagrizanje su termostatirani na izabranim temperaturama. Za jedan tip nagrizanja, posuda sa rastvorom je bila otvorena tako da je rastvor bio zasićen kiseonikom iz atmosfere. Parcijalni pritisak kiseonika u atmosferi na barometarskom pritisku od 1 atm je 0.21 atm (molski ideo kiseonika u atmosferi je 0.21). Rastvorljivost kiseonika u rastvoru na zadatoj temperaturi je proporcionalna parcijalnom pritisku O₂ u gasnoj fazi (P_{O2}) sa kojom je rastvor u ravnoteži (Henry-jev zakon):

$$P_{O_2} = k_H c_{O_2}, \quad (10)$$

gde je k_H konstanta Hanry-jevog zakona a c_{O₂} je koncentracija kiseonika u rastvoru. k_H = 769.2 L·atm·mol⁻¹ za rastvorljivost kiseonika u čistoj vodi na 25 °C. Iz rečenog sledi da je rastvorljivost kiseonika u čistoj vodi u vazdušnoj atmosferi barometarskog pritiska 1 atm, na 25 °C 2.7·10⁻⁴ mol·L⁻¹. Rastvor za nagrizanje BOE je jonski rastvor tako da u njemu rastvorljivost kiseonika nešto niža od navedene. Takođe, rastvorljivost kiseonika se smanjuje sa porastom temperature. Ovaj tip rastvora će se referisati kao rastvori zasićeni atmosferskim kiseonikom.

Drugi tip rastvora je imao veću koncentraciju rastvorenog kiseonika. To je postignuto tako što je kroz termostatiran rastvor u zatvorenoj posudi barbotiran kiseonik pritiska 1 atm. Na ovaj način je moguće povećati sadržaj rastvorenog kiseonika na 1.3·10⁻³ mol·L⁻¹ (u čistoj vodi na 25 °C). Eksperimenti u ovom rastvoru će se referisati kao nagrizanje u BOE rastvoru koji je zasićen O₂ na pritisku od 1 atm.

Da bi se ispitao uticaj sadržaja kiseonika u BOE rastvoru na nagrizanje Si, navedena struktura je nagrizana u toku određenog vremena τ u BOE 7:1 rastvoru zasićenom bilo atmosferskim bilo čistim O₂ na 1 atm pritiska, i na zadatoj temperaturi. Zatim je uzorak vaden i skidan je fotorezist. Uzorak je zatim ponovo nagrizan u istom BOE 7:1 rastvoru pod istim uslovima u toku fiksнog vremena τ_{fix} . Ovo vreme je bilo duže od prepostavljenog vremena nagrizanja SiO₂ navedene debljine pod datim uslovima. Ovo vreme je ovako određeno jer se želelo da se SiO₂ potpuno ukloni a ne zna se tačna brzina njegovog nagrizanja pod zadatim uslovima (temperatura i sadržaj O₂ u rastvoru). S obzirom da se i tokom rastvaranja oksidne maske, rastvara i Si u BOE rastvoru sa rastvorenim kiseonikom, ovo je bio jedini način da u potpunosti definišemo vreme nagrizanja Si u ispitivanom BOE rastvoru. Ovo je šematski prikazano na Sl.2.

Po okončanom nagrizanju, dubine nagrizanja Si su merene na uređaju "Talystep" model 223-17, firme "Taylor-Hobson".

4. REZULTATI I DISKUSIJA

Na Sl.2. je šematski prikaz realizovanog profila nagrizanja u BOE rastvoru. Ovaj prikaz nije u razmeri. Na Sl.3 je profil nagrizanja kako je snimljen na "Talystep"-u, koji omogućava da se odrede razlike nivoa platoa na stepenici ali ne i njen tačan izgled, jer je sama metoda ograničena (kretanje šiljka po površini).

Dubina nagriženog Si (100) orijentacije je d_{Si} i iz opisane metodike nagrizanja može se izraziti kao:

$$d_{Si} = R_{Si} \cdot \tau + R_{Si} \cdot \tau_{SiO_2}, \quad (11)$$

Gde je sa R_{Si}, u nm·min⁻¹, označena brzina nagrizanja Si podloge, τ, u min, je vreme nagrizanja sa SiO₂ maskom koja

je u toku nagrizanja zaštićena fotorezistom. τ_{SiO₂} je vreme nagrizanja SiO₂ na temperaturi i u rastvoru u kom je nagrizana zaštićena struktura. Ovo vreme ne znamo za rad na povišenoj temperaturi i u rastvoru koji je zasićen sa O₂, čiji je pritisak nad rastvorom jednak 1 atm. Stoga je nagrizanje SiO₂ rađeno u toku fiksнog vremenskog perioda, koji je po našoj proceni duži od vremena koje je potrebno da se ukloni SiO₂.

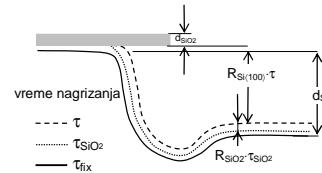


Fig.2. Šema nagrizanja stepenice na Si podlozi sa označenim vremenima nagrizanja.

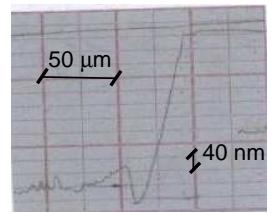
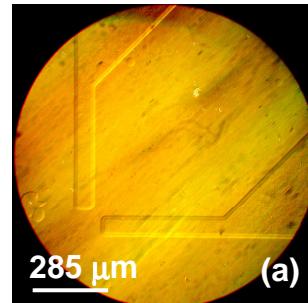
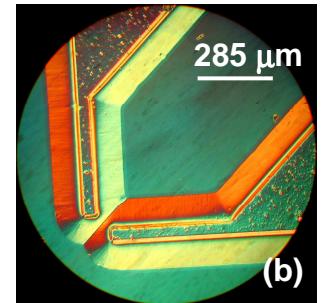


Fig.3. Profil sa "Talystep"-a preko stepenice koja je formirana u BOE 7:1 rastvoru nagrizanjem u toku 80 min na 45 °C, rastvor je zasićen atmosferskim O₂.

Na Sl.4. su fotografije sa metalurškog mikroskopa snimljene u interferencionom faznom kontrastu (IFK), čime je povećana kontrast i moguće je videti da i na 23 °C u rastvorima koji su zasićeni kiseonikom u vazdušnoj atmosferi postoji nagrizanje Si podloge.



(a)



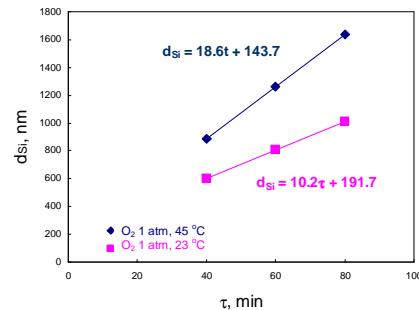
285 μm

Sl.4. Fotografije struktura na podlogama Si (100) koje su nagrizane u BOE 7:1 rastvoru. (a) temperatura nagrizanja 23 °C, rastvor je zasićen atmosferskim kiseonikom, 80 min nagrizanja. (b) temperatura nagrizanja 45 °C, rastvor je zasićen O₂, pod pritiskom od 1 atm, 80 min nagrizanja.

Dubine nagrizanja u rastvorima zasićenim atmosferskim O₂ nismo uspeli da izmerimo "Talystep"-om, a produženje vremena nagrizanja nije pogodno zbog potrebe zaštite fotorezistom u odgovarajućoj fazi eksperimenta.

U slučaju deaerizacije rastvora uvedenjem N₂ pod pritiskom od 1 atm, nismo opazili da se Si (100) nagriza u navedenom rastvoru.

Dubine nagrizanja (d_{Si}) za BOE 7:1 rastvor, koji je bio zasićen sa O₂ pod pritiskom od 1 atm, za dve temperature rastvora (23 i 45 °C) su određene i prikazane u zavisnosti od vremena nagrizanja (τ) na Sl.5.



SL.5. Zavisnost dubine nagrizanja Si od vremena nagrizanja u rastvoru BOE 7:1 koji je zasićen sa O₂ na pritisku od 1 atm i na temperaturama od 45 °C i 23 °C.

Sa grafika na ovoj slici i uz pomoć jed. (11), moguće je odrediti brzinu nagrizanja Si(100) iz nagiba ovih

pravolinjskih zavisnosti, a iz odsečka je moguće odrediti vreme nagrizanja SiO_2 . S obzirom da je debljina maskirajućeg oksida poznata, $1.2 \mu\text{m}$, moguće je odrediti i brzinu nagrizanja termičkog oksida pod navedenim uslovima, što je i urađeno i prikazano u T.2. U ovoj tabeli su sumirane

naše određene vrednosti brzina nagrizanja i energija aktivacije, kao i vrednosti iz literature za BOE 7:1 rastvor [10] i rastvor NH_4F [7] sa različitim sadržajem rastvorenog O_2 .

Tabela 2. Zbirni prikaz brzina nagrizanja SiO_2 i monokristalnog Si u fluoridnim rastvorima sa različitim sadržajem O_2 i odgovarajuće energije aktivacije

	$\text{SiO}_2^{[7]}$	$\text{SiO}_2^{[7]}$	$\text{SiO}_2^{[10]}$	SiO_2	$\text{Si} (111)^{[7]}$	$\text{Si} (111)^{[7]}$	$\text{Si} (100)$
rastvor	40 tež. % NH_4F		BOE 7:1		40 tež. % NH_4F		BOE 7:1
sadržaj O_2	0	zasićen atmosferskim O_2	$P(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$	0	zas. atmo. O_2	$P(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$	
$E_a, \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	38.3 ± 3	55 ± 8	34.4	31.8	-	46 ± 5	21.4
$A, \text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$	$1.8\cdot 10^7$	$2.2\cdot 10^9$	$9.2\cdot 10^7$	$2.6\cdot 10^7$	-	$3.7\cdot 10^7$	$6.0\cdot 10^4$
$R, \text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$	7.9 (23 °C) 21.7 (45 °C)	1.1 (23 °C) 1.6 (45 °C)	80 (23 °C) 210 (45 °C)	64 (23 °C) 156 (45 °C)	0.80 ± 0.06	0.5 (23 °C) 1.8 (45 °C)	10.2 (23 °C) 18.6 (45 °C)

Aktivacione energije za proces nagrizanja su znajući brzine nagrizanja na određenoj temperaturi, korišćenjem Arrhenius-ove jednačine:

$$R = A \exp\left(-\frac{E_a}{R_g T}\right) \quad (12)$$

gde je R brzina nagrizanja, A je preeksponencijalni faktor, R_g je univerzalna gasna konstanta ($8.31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) i T je temperatira reakcije u K.

Iz prikazanih rezultata se vidi da prisustvo O_2 u BOE 7:1 rastvorima utiče na proces nagrizanja monokristalnog Si. Brzina nagrizanja Si se u fluoridnim rastvorima povećava sa povećanjem koncentracije rastvorenog kiseonika, dok se brzina nagrizanja oksida smanjuje. U daljem radu ćemo kvantitativno izučiti i uticaj rastvorenog kiseonika na nagrizanje Si na sobnoj temperaturi i pri koncentracijama kiseonika u rastvoru koje nastaju rastvaranjem atmosferskog kiseonika. Visine nagriženih stepenica ćemo meriti primenom skenirajućeg mikroskopa atomskih sila (AFM) što će omogućiti merenje visina reda nm.

Ovo istraživanje ukazuje na potrebu tačnog određivanja brzine nagrizanja SiO_2 pri mikrofabrikaciji procesima fotolitografske obrade, jer se nagrizanja u fluoridnim rastvorima uvek rade u vazdušnoj atmosferi što neminovno dovodi do rastvaranja O_2 u rastvoru.

5. ZAKLJUČAK

Ispitivan je uticaj rastvorenog O_2 u fluoridnim rastvorima na rastvaranje monokristalnog Si (100) orientacije i na termički SiO_2 koji je rastao u atmosferi O_2 zasićenoj vodenom parom na 1100°C. Rađeno je sa rastvorom BOE 7:1, puferovanim rastvorom fluorovodonične kiseline sastava 7 vol. % (40 tež. % NH_4F) : 1 vol. % (49. tež. % HF), koji uobičajeno koristimo za delineaciju SiO_2 na Si u procesu mikrofabrikacije fotolitografskim postupcima.

Povećanje sadržaja O_2 u rastvoru dovodi do ubrzanja reakcije rastvaranja Si (100) i usporjenja reakcije rastvaranja SiO_2 . Određene su i brzine rastvaranja Si na temperaturama od 23 °C i 45 °C u BOE 7:1 rastvoru koji je zasićen O_2 pod pritiskom od 1 atm, od 10.2 i $18.6 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$, respektivno. Ovo nam je omogućilo da odredimo i energiju aktivacije za reakciju rastvaranja od $21.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, čija veličina ukazuje na difuzionu kontrolu hemijskog nagrizanja.

Za rastvaranje SiO_2 određene su brzine rastvaranja od 64 (23 °C) i 156 (45 °C) $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ u rastvoru koji je zasićen sa O_2 pod pritiskom od 1 atm.

LITERATURA

- [1] M. Madou: *Fundamentals of microfabrication*, Boca Raton: CRC Press, 1997.
- [2] Veikko Linderoos, Markku Tilli, ari Letho and Teruaki Motooka: *Handbook of silicon based MEMS materials and technologies*, Burlington, MA: William Andrew, 2010.
- [3] K. W. Kolasinski, "Etching of silicon in fluoride solutions", *Surface Science*, vol. 603, pp. 1904-1911, 2009.
- [4] P. Allongue, C. H. de Villeneuve, S. Morin, R. Boukherroub, D. D. M. Wayner, "The preparation of flat H-Si (111) surfaces in 40 % NH_4F revisited", *Electrochimica Acta*, vol. 45, pp. 4591-4598, 2000.
- [5] M. Nakamura, M-B. Song, M. Ito, "Etching processing of Si(111) and Si(100) surfaces in an ammonium fluoride solution investigated bz *in situ* ATR-IR", *Electrochimica Acta*, vol. 41, no. 5, pp. 681'686, 1996.
- [6] S. P. Garcia, H. Bao, M. A. Hiness, "Understanding the pH dependence of silicon etching: the importance of dissolved oxygen in buffered HF etchants", *Surface Science*, vol. 541, pp. 252-261, 2003.
- [7] J. H. Ouyang, X. S. Zhao, T. Li, C. Zhang, "Direct measurement of the etching rates on Si (111) and silicon dioxide surfaces in 40 % ammonium fluoride aqueous solution via atomic force microscopy", *Journal of Applied Physics*, vol 93, no. 7, pp. 4315-4321, 2003.
- [8] Xiaoge Gregiry Zhang: *Electrochemistry of silicon and its oxide*, New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2001.
- [9] J. Bühlér, F-P Steiner, H. Baltes, "Silicon dioxide sacrificial layer etching in surface micromachining", *J. Micromech. Microeng.*, vol. 7, pp. R1-R13, 1997.
- [10] http://people.rit.edu/lfleece/wet_etch.pdf

Ovaj rad je delom finansiralo Ministarstvo prosvete i nauke Republike Srbije u okviru projekata TR. 32008.

Abstract – The influence of dissolved oxygen in BOE (buffered etchant for SiO_2) solution with composition 7 vol. % (40 wt.% NH_4F) : 1 vol % (49 wt. % HF) have been investigated. This is solution which usually have been used for delineation of SiO_2 on monocrystalline Si in microfabrication. It is found that the dissolved oxygen facilitates the etching of Si, but makes etching slower for SiO_2 . Etching rate of Si(100) for solution saturated with O_2 bubbling at 1 atm pressure have been estimated as $10.2 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ at 23 °C and $18.6 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ at 45 °C.

ETCH RATE DETERMINATION OF (100) ORIENTED MONOCRYSTALLINE Si IN BUFFERED HYDROFLUORIC ACID SOLUTION

V. Jović, J. Lamovec, I. Mladenović, M. Popović