

Brzine nagrizanja kristalografskih ravni silicijuma u vodenom rastvoru TMAH koncentracije 25 tež. %

Milče M. Smiljanić, Žarko Lazić, Vesna Jović, *Member, IEEE*, Milena Rašljčić

Apstrakt—Nagrizane su silicijumske strukture koje su na početku nagrizanja definisane kvadratnim ostrvima od termičkog silicijum dioksida. Stranice kvadrata su projektovane u različitim kristalografskim pravcima. Određene su kristalografske ravni koje se pojavljuju tokom nagrizanja ovih struktura u vodenom rastvoru TMAH koncentracije 25 tež. % na temperaturi od 80 °C. Merenjem odgovarajućih parametara nagrizanih kristalografskih ravni sa vremenom odredili smo brzine nagrizanja uočenih kristalografskih ravni.

Ključne reči—TMAH, silicijum, kristalografske ravni, brzine nagrizanja kristalografskih ravni

I. UVOD

Vlažno hemijsko anizotropno nagrizanje silicijuma je tehnološki proces koji se godinama koristi za izradu različitih trodimenzionalnih struktura koje su sastavni deo mikroelektromehaničkih (MEMS) senzora i aktuatora. Različita sredstva za vlažno hemijsko nagrizanje imaju različite brzine nagrizanja kristalografskih ravni [1-8]. Pri nagrizanju silicijumskih (100) pločica u vodenom rastvoru TMAH dobijaju se strukture koje su određene različitim kristalografskim ravnima. U literaturi [1-4] su proučavane trodimenzionalne silicijumske strukture koje su određene glavnim kristalografskim ravnima {111}, {100} i {110} nagrizanjem u vodenim rastvorima TMAH. Što se tiče drugih kristalografskih ravni [5-15] najviše je proučavana kristalografska ravan {311}. Cilj ovog rada je da se eksperimentalno odrede brzine nagrizanja kristalografskih ravni u vodenom rastvoru TMAH koncentracije 25 tež. % na temperaturi od 80 °C. Vodeni rastvor TMAH koncentracije 25 tež. % na temperaturi od 80 °C je izabran zato što ima najoptimalniji odnos između brzina nagrizanja glavnih kristalografskih ravni i kvaliteta površine koja se dobija na kraju nagrizanja [8, 14-15].

Milče M. Smiljanić – Institut za Hemiju, Tehnologiju i Metalurgiju-Centar za Mikroelektronske tehnologije i Monokristale, Njegoševa 12, 11000 Beograd, Srbija (e-mail: smilce@nanosys.ihtm.bg.ac.rs).

Žarko Lazić – Institut za Hemiju, Tehnologiju i Metalurgiju-Centar za Mikroelektronske tehnologije i Monokristale, Njegoševa 12, 11000 Beograd, Srbija (e-mail: zlazic@nanosys.ihtm.bg.ac.rs).

Vesna Jović – Institut za Hemiju, Tehnologiju i Metalurgiju-Centar za Mikroelektronske tehnologije i Monokristale, Njegoševa 12, 11000 Beograd, Srbija (e-mail: vjovic@nanosys.ihtm.bg.ac.rs).

Milena Rašljčić – Institut za Hemiju, Tehnologiju i Metalurgiju-Centar za Mikroelektronske tehnologije i Monokristale, Njegoševa 12, 11000 Beograd, Srbija (e-mail: milena@nanosys.ihtm.bg.ac.rs).

Razvojem tehnike *maskless* vlažnog hemijskog anizotropnog nagrizanja silicijuma sa kompenzacijom konveksnog ugla [16] u vodenom rastvoru TMAH koncentracije 25 tež. % na temperaturi od 80 °C definisali smo sve dominantne kristalografske ravni koje se pojavljuju tokom ove vrste nagrizanja i odredili njihove brzine nagrizanja. U ovom radu će se odrediti ostale dominantne kristalografske ravni dodatnim nagrizanjem silicijumskih struktura koje su određene kvadratnim likovima čije su stranice projektovane u različitim kristalografskim pravcima.

II. EKSPERIMENT

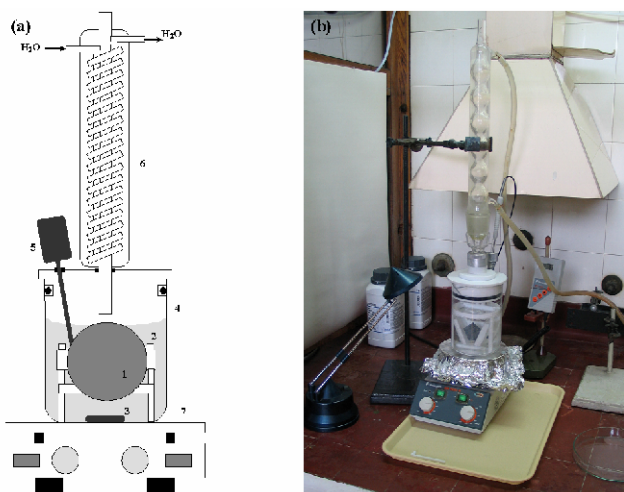
Da bi odredili brzine nagrizanja silicijuma orijentacije (100) u vodenom rastvoru TMAH koncentracije 25 tež. % na temperaturi od 80 °C u eksperimentu su korišćene jednostrano polirane pločice n-tipa specifične otpornosti 3-5 Ωcm. Na (100) silicijumskim pločicama formiran je termički silicijum dioksid. Silicijum dioksid je nagrizan u fotolitografskom procesu da bi se definisali likovi koji su preneseni sa maske. Stranice kvadratnih likova su projektovane u kristalografskim pravcima <110>, <100>, <210>, <310>, <410> i <510>. Likovi predstavljaju kvadratna ostrva od silicijum dioksida. Proces nagrizanja silicijuma se odvija u sudu napravljenom od Pyrex stakla koji sadži 0.8 dm³ vodenog rastvora TMAH, SI.1. Rastvor u staklenom sudu se greje na temperaturu od 80 °C sa tačnošću od ± 0.5 °C. Sud je zatvoren Teflonskim poklopcem koji sadrži refluks kondenzator koji se hladi vodom iz vodovoda i sprečava isparavanje vodenog rastvora TMAH. Za vreme nagrizanja rastvor se meša elektromagnetnom mešalicom brzinom od 300 rpm.

III. REZULTATI

A. Kristalografske ravni

Nagrizanje silicijumskih struktura koje su određene kvadratnim likovima projektovanim u različitim kristalografskim pravcima omogućava nam da uočimo nove ravni koje se ne pojavljuju tokom *maskless* nagrizanja [16]. Nagrizanjem kvadratnih ostrva od silicijum dioksida u različitim pravcima dobijaju se različiti trodimenzionalni oblici silicijuma određeni različitim kristalografskim ravnima. Kod nekih oblika konveksni uglovi su podgrizani hrapavim ravnima i sam oblik veoma brzo dobija nepravilan izgled, kod drugih oblika konveksni uglovi su pravilni i definisani glatkim ravnima. U slučaju kada su stranice kvadrata duž pravca <110> (što je najčešći slučaj u izradi senzorskih i aktuatorskih

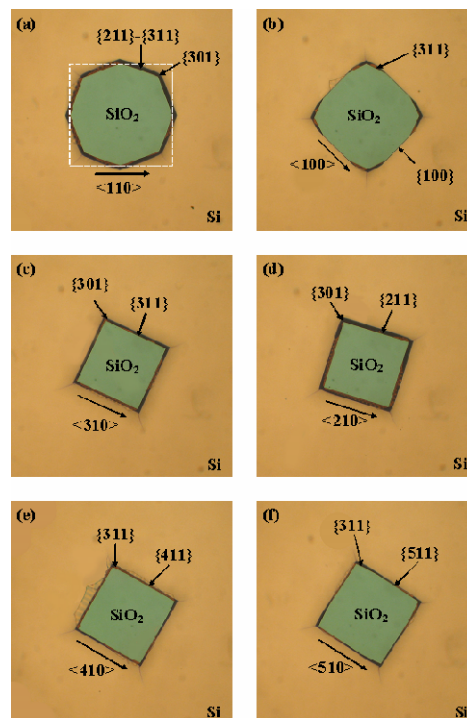
struktura), dolazi do velikog podgrizanja konveksnog ugla, Sl. 2a). Konveksan ugao je podgrizan brzim ravnima iz familija $\{311\}$, $\{211\}$ i $\{301\}$. Da ne postoji efekat podgrizanja konveksnih uglova, trodimenzionalni oblik silicijuma koji je određen kvadratnom maskom čije su stranice duž pravca $\langle 110 \rangle$ bi imao oblik pravilne zarubljenje piramide određene ravnima $\{111\}$. Posle dužeg vremenskog intervala, kristalografske ravni $\{111\}$ nestaju i brze ravni $\{211\}$ sa dva susedna konveksna ugla se spajaju. I u slučaju kada su stranice kvadrata duž pravca $\langle 100 \rangle$ dolazi do velikog podgrizanja konveksnog ugla, Sl. 2b). Konveksan ugao je podgrizan samo kristalografskim ravnima iz familije $\{311\}$. Da ne postoji efekat podgrizanja konveksnih uglova, trodimenzionalni oblik silicijuma, koji je određen kvadratnom maskom čije su stranice duž pravca $\langle 100 \rangle$, bi imao oblik kvadra koji je određen ravnima $\{100\}$.



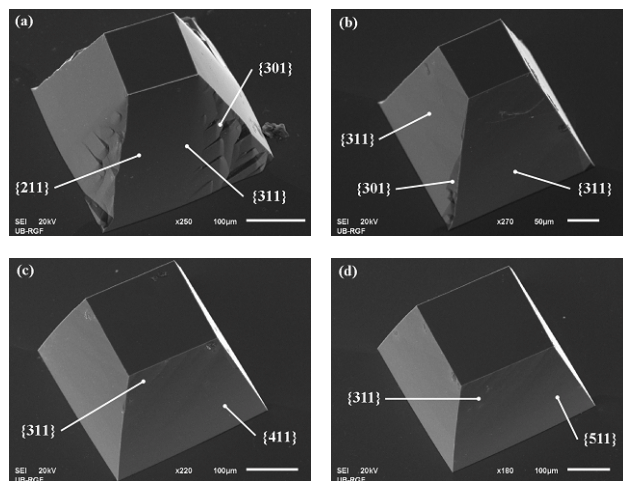
Sl. 1. a) Šematski prikaz aparature za vlažno hemijsko nagrizanje: 1-silicijumska pločica koja se nagriža u držaču od Teflona, 2-rastvor za nagrizanje, 3-elektromagnetna mešalica rastvora, 4-Pyrex čaša za nagrizanje, 5-kontrolor temperature, 6-refluks kondenzator koji se hladi vodom iz vodovoda, sprečava isparavanje, 7-grejna ploča. b) Fotografija aparature za vlažno hemijsko nagrizanje konstruisane i izradene u IHTM-CMTM [17].

Trodimenzionalni oblici silicijuma u slučajevima kada su stranice kvadrata duž kristalografskih pravaca $\langle 210 \rangle$ i $\langle 310 \rangle$ su veoma slični, Sl. 2c),d). Kada su stranice kvadrata duž kristalografskih pravaca $\langle 210 \rangle$, nagrizanjem se dobija oblik zarubljenje piramide koji je određen ravnima $\{211\}$ ali postoji podgrizanje konveksnog ugla brzim ravnima iz familije $\{311\}$ i $\{301\}$, Sl. 3a). Kada su stranice kvadrata duž kristalografskog pravca $\langle 310 \rangle$, nagrizanjem se dobija oblik zarubljenje piramide koji je određen ravnima $\{311\}$ ali kod njega postoji podgrizanje konveksnog ugla samo brzim hrapavim ravnima iz familije $\{301\}$, Sl. 3b). Takođe, ustanovili smo da su i trodimenzionalni oblici silicijuma u slučajevima kada su stranice kvadrata duž kristalografskih pravaca $\langle 410 \rangle$ i $\langle 510 \rangle$ veoma slični, Slika 2e),f). Kada su stranice kvadrata duž kristalografskog pravca $\langle 410 \rangle$ (odnosno $\langle 510 \rangle$), nagrizanjem se dobija oblik zarubljenje piramide koji je određen ravnima $\{411\}$ (odnosno $\{511\}$) ali ne postoji klasično podgrizanje konveksnog ugla. Konveksni ugao je podgrizan glatkim brzim ravnima iz familije $\{311\}$ i ima

pravilan oblik koji predstavlja presek ravni $\{311\}$ i $\{411\}$ (odnosno $\{511\}$), Sl. 3c),d). Nagrizanjem vremenom nestaju ravni $\{411\}$ ($\{511\}$) i ravni iz familije $\{311\}$ postaju dominantne.



Sl. 2. Fotografije trodimenzionalnih oblika koji se dobijaju nagrizanjem kvadratnog ostrva od silicijum dioksida čije su stranice u pravcu: a) $\langle 110 \rangle$, b) $\langle 100 \rangle$, c) $\langle 210 \rangle$, d) $\langle 310 \rangle$, e) $\langle 410 \rangle$, f) $\langle 510 \rangle$. Dubina nagrizanja je $57 \mu\text{m}$.



Sl. 3. SEM slike trodimenzionalnih oblika koji se dobijaju nagrizanjem kvadratnog ostrva od silicijum dioksida čije su stranice u pravcu: a) $\langle 210 \rangle$, b) $\langle 310 \rangle$, c) $\langle 410 \rangle$, d) $\langle 510 \rangle$. Označene su sve uočene kristalografske ravni. Dubina nagrizanja je $257 \mu\text{m}$.

B. Određivanje brzina kristalografskih ravni

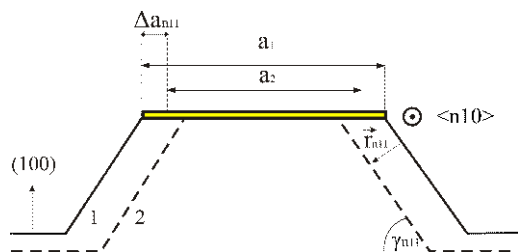
U Tabeli 1 su date brzine nagrizanja za sve kristalografske ravni koje su razmatrane u prethodnom tekstu. Brzinu nagrizanja ravni $\{100\}$ smo neposredno odredili merenjem

TABELA I

Kristalografske ravni, odgovarajući mereni parametri nagrizanja (podgrizanja), srednje vrednosti ugla γ_{hkl} preseka ravni $\{hkl\}$ i ravni (100), srednje vrednosti brzina nagrizanja r_{hkl} i brzina nagrizanja ravni iz [16].

Ravan $\{hkl\}$ /pravac stranice kvadrata	Parametar/srednja merena vrednost ($\mu\text{m}/\text{min}$)	Teoretski ugao γ_{hkl}	Brzina nagrizanja r_{hkl} ($\mu\text{m}/\text{min}$)	Brzina nagrizanja r_{hkl} ($\mu\text{m}/\text{min}$) [16]
$\{100\}/-$	$\frac{\Delta d}{\Delta t} / 0.46$	0°	0.46	0.46
$\{111\}/\langle 110 \rangle$	$\frac{\Delta a}{2\Delta t} / 0.03$	54.7°	0.02	0.02
$\{211\}/\langle 210 \rangle$	$\frac{\Delta a}{2\Delta t} / 0.94$	65.9°	0.86	0.87
$\{311\}/\langle 310 \rangle$	$\frac{\Delta a}{2\Delta t} / 0.97$	72.5°	0.93	0.95
$\{411\}/\langle 410 \rangle$	$\frac{\Delta a}{2\Delta t} / 0.85$	76.4°	0.82	/
$\{511\}/\langle 510 \rangle$	$\frac{\Delta a}{2\Delta t} / 0.74$	78.9°	0.72	/

dubine nagrizanja d sa vremenom. Ostale brzine nagrizanja smo odredili [16] posredno merenjem odgovarajućih parametara nagrizanih kristalografskih ravni sa vremenom. Brzine nagrizanja ravni $\{111\}$, $\{211\}$, $\{311\}$, $\{411\}$ i $\{511\}$ se određuju merenjem stranice a kvadrata, odnosno parametra podgrizanja ispod maskirajućeg sloja SiO_2 , Sl. 4.



Sl.4. Promena stranice kvadratnog ostrva u $\langle n10 \rangle$ pravcu sa vremenom, gde je $n=1, 2, 3, 4, 5$. Promena ovog parametra određuje brzinu nagrizanja ravni $\{n11\}$.

Na osnovu geometrije strukture izveli smo analitički izraz za brzine nagrizanja ravni $\{111\}$, $\{211\}$, $\{311\}$, $\{411\}$ i $\{511\}$:

$$r_{n11} = \frac{\Delta a}{2\Delta t} \sin \gamma_{n11}, n=1,2,3,4,5 \quad (1)$$

$$\Delta t = t_2 - t_1, \quad (2)$$

$$\Delta a = |a_2 - a_1| \quad (3)$$

gde su t_1 i t_2 vremena nagrizanja u momentu 1 i 2, a_1 i a_2 stranice kvadrata u $\langle n10 \rangle$ pravcu u momentu 1 i 2 a γ_{n11} ugao koji ravan $\{n11\}$ zaklapa sa ravni (100).

Svi navedeni parametri nagrizanja, uglovi i r_{100} brzina ravni (100) su dati u Tabeli 1. Sve brzine nagrizanja kristalografskih ravni su određene za najmanje tri različite ukupne dubine nagrizanja H . Dobijene brzine nagrizanja za ravni $\{211\}$ i $\{311\}$ imaju bliske vrednosti sa vrednostima brzina koje su dobijene u [3, 16]. Brzine ravni $\{411\}$ i $\{511\}$ imaju bliske vrednosti sa brzinama koje su dobijene u [18]. Brzine ravni $\{411\}$ i $\{511\}$ iz [18] su dobijene posredno iz podataka koji su dati na graficima.

Poznavanje kristalografskih ravni koje se pojavljuju tokom nagrizanja i njihovih brzina nagrizanja će nam u daljem radu omogućiti izradu različitih trodimenzionalnih silicijumskih struktura koje su sastavni deo senzora i aktuatora.

IV. ZAKLJUČAK

Nagrizane su silicijumske strukture koje su na početku nagrizanja definisane kvadratnim ostrvima čije su stranice projektovane u kristalografskim pravcima $\langle 110 \rangle$, $\langle 100 \rangle$, $\langle 210 \rangle$, $\langle 310 \rangle$, $\langle 410 \rangle$ i $\langle 510 \rangle$. Određene su kristalografske ravni koje se pojavljuju tokom nagrizanja ovih struktura u vodenom rastvoru TMAH koncentracije 25 tež. % na temperaturi od 80 °C. Dominantne ravni duž pravaca $\langle 210 \rangle$, $\langle 310 \rangle$, $\langle 410 \rangle$ i $\langle 510 \rangle$ na početku nagrizanja su redom glatke kristalografske ravni $\{211\}$, $\{311\}$, $\{411\}$ i $\{511\}$. Merenjem stranice kvadrata tokom nagrizanja posredno su određene brzine nagrizanja uočenih kristalografskih ravni.

ZAHVALNICA

Ovaj rad je finansiran od strane Ministarstva prosvete i nauke Republike Srbije u okviru projekta TR32008. Zahvaljujemo se laboratoriji za skenirajuću elektronsku mikroskopiju Rudarsko-geološkog fakulteta.

LITERATURA

- [1] V. Lindroos, M. Tilli, A. Lehto, T. Motooka, *Handbook of Silicon Based MEMS Materials and Technologies*, William Andrew Applied Science Publishers, Elsevier, 2010.
- [2] S. Beeby, G. Ensell, M. Kraft, N. White, *MEMS mechanical sensors*, Artech House, Inc, 2004.
- [3] J. Frühauf, *Shape and Functional Elements of the Bulk Silicon Microtechnique*, Berlin: Springer-Verlag, 2005.
- [4] S. Franssila, *Introduction to Microfabrication*, John Wiley&Sons, Ltd, 2004.
- [5] M. Shikida, K. Sato, K. Tokoro, D. Uchikawa, "Differences in anisotropic etching properties KOH and TMAH solutions", *Sensors and Actuators A* 80, 179-188, 2000.
- [6] K. Sato, M. Shikida, T. Yamashiro, K. Asaumi, Y. Iriye, M. Yamamoto, "Anisotropic etching rates of single-crystal silicon for TMAH water solution as a function of crystallographic orientation", *Sensors and Actuators A* 73, 131-137, 1999.
- [7] H. Yang, M. Bao, S. Shen, X. Li, D. Zhang, G. Wu, "A novel technique for measuring etch rate distribution of Si", *Sensors and Actuators A* 79, 136-140, 2000.
- [8] I. Zubel, I. Barycka, K. Kotowska, M. Kramkowska, "Silicon anisotropic etching in alkaline solution IV: The effect of organic and inorganic agents on silicon anisotropic etching process", *Sensors and Actuators A* 87, 163-171, 2001.
- [9] D. Resnik, D. Vrtacnik, U. Aljancic, S. Amon, "Wet etching of silicon structures bounded by (311) sidewalls", *Microelectronic Engineering* 51-52, 555-566, 2000.
- [10] D. Resnik, D. Vrtacnik, S. Amon, "Morphological study of {311} crystal planes anisotropically etched in (100) silicon: role of etchants and etching parameters", *J. Micromech. Microeng.* 10, 430-439, 2000.
- [11] H. K. Trieu, W. Mokwa, "A generalized model describing corner undercutting by the experimental analysis of TMAH/IPA", *J. Micromech. Microeng.* 8, 80-83, 1998.
- [12] R. Mukhiya, A. Bagolini, B. Margesin, M. Zen, S. Kal, "<100> bar corner compensation for CMOS compatible anisotropic TMAH etching", *J. Micromech. Microeng.* 16, 2458-2462, 2006.
- [13] A. Bagolini, A. Faes, M. Decarli, "Influence of etching potential on convex corner anisotropic etching in TMAH solution", *IEEE J. Microelectromech. Syst.* Vol. 19 No. 5, 1254-1259, 2010.
- [14] P. Pal, K. Sato, M. Shikida, M. A. Gosalvez, "Study of corner compensating structures and fabrication of various shape of MEMS structures in pure and surfactant added TMAH", *Sensors and Actuators A* 154, 192-203, 2009.
- [15] P. Pal, K. Sato, M. A. Gosalvez, M. Shikida, "Study of rounded concave and sharp edge convex corners undercutting in CMOS compatible anisotropic etchants", *J. Micromech. Microeng.* 17, 2299-2307, 2007.
- [16] M. M. Smiljanić, V. Jović, Ž. Lazić, "Maskless convex corner compensation technique on a (100) silicon substrate in a 25 wt % TMAH water solution", *J. Micromech. Microeng.* Vol. 22, No. 11, 2012.
- [17] M. M. Smiljanić, "Piezootporni senzori za visoke temperature i niže pritiske", Magistarska teza, Elektrotehnički fakultet u Beogradu, Univerzitet u Beogradu, 2009.
- [18] L. M. Landsberger, S. Naseh, M. Kahrizi, M. Paranjape, "On Hillocks Generated During Anisotropic Etching of Si in TMAH", *IEEE J. Microelectromech. Syst.* Vol. 5 No. 2, 106-116, 1996.

ABSTRACT

We etched Si structures that had been defined at the beginning of etching by square islands of thermal SiO₂. The sides of the squares were designed with orientations along various crystallographic directions. All the planes that appeared during etching of these Si structures in a 25 wt % TMAH water solution at a temperature of 80 °C were determined. By measuring the time dependence of the appropriate parameters of the etched Si crystallographic planes we indirectly calculated their etch rates.

Etch rates of Si crystallographic planes in a 25 wt % TMAH water solution

Milče M. Smiljanić, Žarko Lazić, Vesna Jović, Milena Rašljić