

WET ETCHING OF SiO₂ AS SACRIFICIAL LAYER WITH INFINITE SELECTIVITY TO AL

Jan Brodský

Master Degree Programme (1), FEEC BUT

E-mail: xbrods02@vutbr.cz

Supervised by: Imrich Gablech, Pavel Neužil

E-mail: imrich.gablech@ceitec.vutbr.cz, pavel.neuzil@gmail.com

Abstract: This work presents an unusual method for releasing microelectromechanical systems which contain an Al layer. This is done by wet etching of SiO₂ as a sacrificial layer. Mixture of 49% HF acid and 20% H₂SO₄·SO₃ (oleum) is used. Oleum keeps the solution water-free and subsequently prevents the attack of Al layer. Exceptional etch rate ($\approx 1 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$) of thermally grown SiO₂ is achieved by this method. The infinite selectivity to Al layer is verified by measuring the thickness of layer before and after etching. The etching itself is done in an ordinary fume hood in polytetrafluorethylene (PTFE) beaker.

Keywords: MEMS, selectivity, SiO₂ etching, sacrificial layer

1 ÚVOD

S rozvojem MEMS technologie bylo vyvinuto několik metod mikroobrábění Si. Ty lze rozdělit na mokré a suché leptání. Mokrý leptání se dále rozděluje na anizotropní (KOH, TMAH) a izotropní (směs HF, HNO₃ a CH₃COOH). Suché anizotropní leptání pak probíhá pomocí reaktivního iontového leptání (RIE) [1], izotropní zase pomocí nasycených par XeF₂. Kromě Si se pro mikroobrábění používá také SiO₂, zejména připravené pomocí plazmou asistované chemické depozice (PECVD). Tento materiál je totiž plně kompatibilní s Si technologií. Lze ho leptat například pomocí roztoku HF/NH₄F (buffered oxide etchant = BOE), ten však není selektivní k Al a neumožňuje tak použití pro výrobu MEMS. Dalším způsobem leptání SiO₂ je použití bezvodého plynu HF [2; 3]. Tato metoda dosahuje velmi kvalitních výsledků, problémem je však vysoká počáteční investice. V této práci byl použit roztok 49% HF a 20% H₂SO₄·SO₃. Při leptání SiO₂ pomocí HF vzniká H₂O, což následně způsobuje napadení vrstvy Al. Oleum v roztoku na sebe tuto vodu naváže a zabraňuje tak poškození Al. Tato metoda vyžaduje pouze základní technické vybavení, jako například digestoř, vyhřívanou plotnu a osobní ochranné pomůcky (brýle, maska obličej, rukavice a zástěra odolné proti silným kyselinám).

2 MATERIÁLY A METODY

2.1 PŘÍPRAVA TESTOVACÍ STRUKTURY

Pomocí programu Nanolithography toolbox byl navržen testovací motiv složený z kruhových tvarů s identickým venkovním a proměnným vnitřním poloměrem (Obrázek 1). Takto byly vytvořeny prvky s šířkou čáry v rozsahu od 2 μm do 20 μm s krokem 0,5 μm . Tento krok umožnil určit rychlost leptání s rozlišením 0,25 μm , protože jednotlivé prvky jsou leptány z obou stran.



Obrázek 1: Navržený motiv testovací struktury.

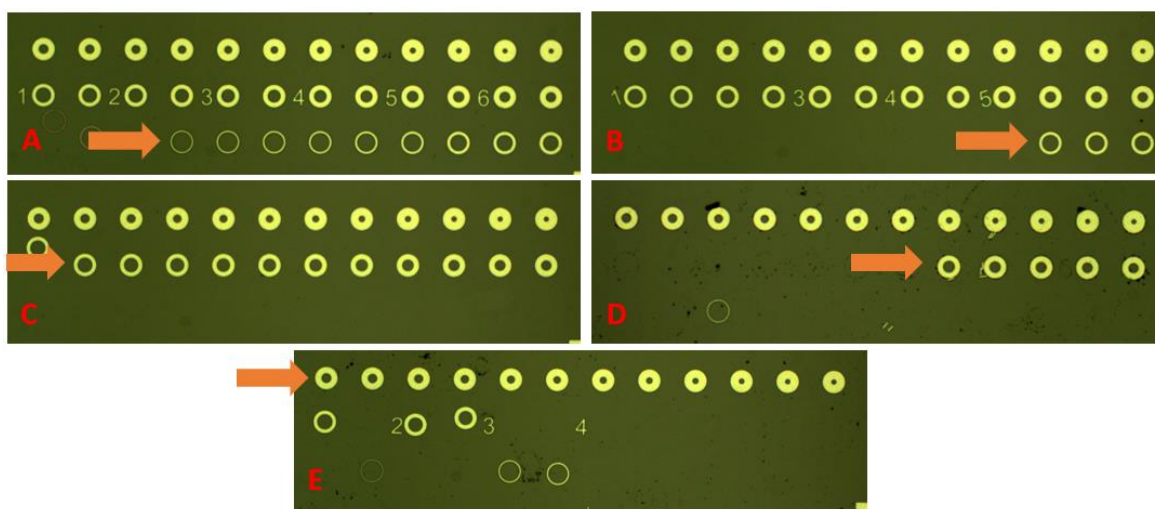
S takto vytvořeným motivem byla dále vyrobena maska pro UV litografii. Jako substrát byl použit Si (100) wafer s vodivostí typu p a průměrem ≈ 100 mm. Na tomto waferu byl termální SiO_2 o tloušťce (398 ± 3) nm (průměr \pm směrodatná odchylka). Na substrát byla pomocí e-beam napařování nadeponována $\approx 1,5$ μm tlustá vrstva Al. Pomocí metody spin-coating byl na wafer nanesen pozitivní fotorezist o tloušťce $\approx 1,4$ μm . Ten byl dále vytvrzen na vyhřívané plotně při teplotě ≈ 110 $^\circ\text{C}$ po dobu ≈ 50 s. Přes vytvořenou masku proběhla expozice fotorezistu ultrafialovým světlem o dávce ≈ 90 $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$. Vyvolání proběhlo ve vývojce založené na TMAH po dobu ≈ 60 s. Následoval proces zvaný descum, kdy je substrát umístěn do O_2 plasmy po dobu ≈ 60 s a dojde tak k odstranění případných reziduí fotorezistu na vyvolaných místech. Vrstva Al na místech nezakrytých fotorezistem byla vyleptána pomocí RIE ve směsi plynů Cl_2 a BCl_3 . Poté byl v rozpouštědle odstraněn fotorezist a wafer nadělen na menší kousky pomocí diamantového hrotu.

2.2 PŘÍPRAVA LEPTACÍHO ROZTOKU

V PTFE kádince bylo smícháno ≈ 50 mL $\approx 49\%$ HF s ≈ 50 mL $\approx 20\%$ $\text{H}_2\text{SO}_4\cdot\text{SO}_3$. Teplo vzniklé reakcí zahřálo roztok až na teplotu varu, kdy z kádinky vycházel bílý kouř. Pro práci s roztokem tedy byla nezbytná digestoř, jelikož výpary obsahují velkou dávku HF. PTFE kádinka byla během celého procesu leptání umístěna ve větší kádince s vodou, ve které byla pomocí vyhřívané plotny a teploměru udržována konstantní teplota ≈ 70 $^\circ\text{C}$.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Leptání proběhlo ponořením šesti vzorků do leptacího roztoku. Čas ponoření pro jednotlivé vzorky byl v rozsahu od $\approx 1,5$ min do $\approx 7,5$ min s intervalem $\approx 1,5$ min, aby šlo zjistit rychlost leptání. Do leptadla byly ponořeny další dva vzorky na dobu $\approx 7,5$ min, první s litograficky vytvarovaným motivem v Al, druhý bez litografie se souvislou vrstvou Al. První z těchto dvou byl také použit pro zjištění rychlosti leptání pomocí podleptání Al prstenu s různými rozměry (Obrázek 2). Dále byla změřena tloušťka Al vrstvy pomocí profilometru. Druhý vzorek byl použit pro měření vrstvého odporu Al před a po ponoření do leptadla. Po leptání byl každý vzorek dvakrát opláchnut izopropylalkoholem (IPA), deionizovanou vodou a osušen proudem N_2 .

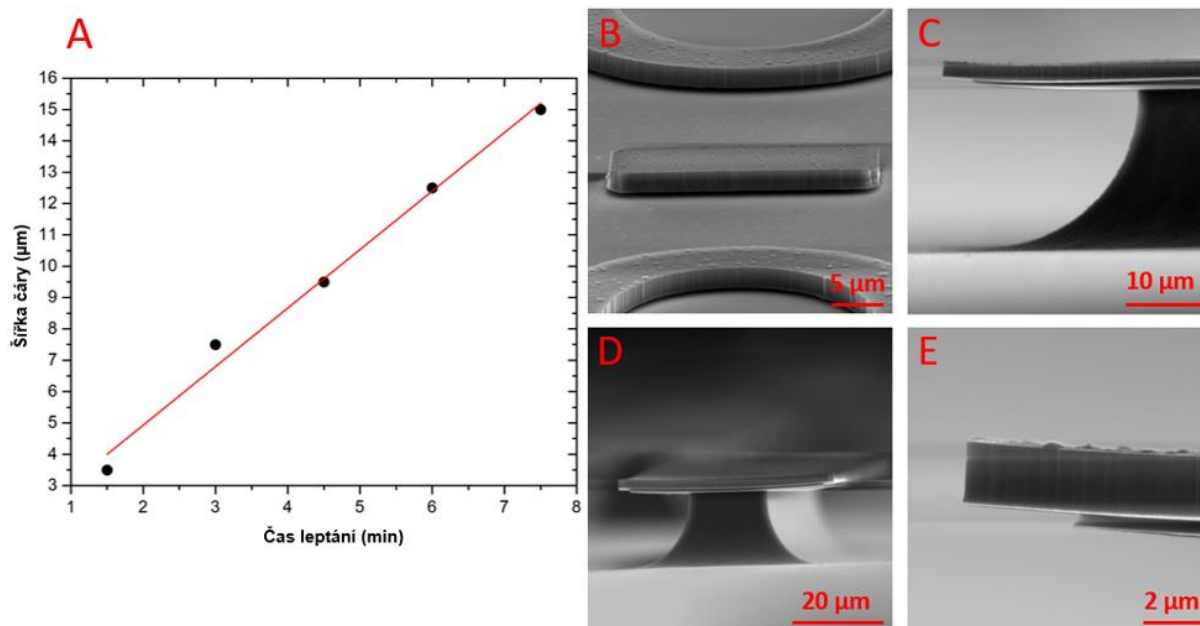


Obrázek 2: Vyrobena testovací struktura pro určení rychlosti leptání SiO_2 pomocí podleptávání motivu ze stran. Snímky z optického mikroskopu po době leptání: (A) $\approx 1,5$ min (B) $\approx 3,0$ min (C) $\approx 4,5$ min (D) $\approx 6,0$ min (E) $\approx 7,5$ min. Oranžová šipka ukazuje na mezikruží s nejmenší šířkou čáry, které nebylo podleptáno.

4 VÝSLEDKY

Nejprve byla zjištěna rychlost leptání SiO_2 . Pod optickým mikroskopem byly zkoumány leptané mezikruží. Pokud došlo k jejich kompletnímu podleptání, byly smyty z povrchu (Obrázek 2). Poslední struktury, které nebyly zcela podleptány měly šířky čar 3,5 μm , 7,5 μm , 9,5 μm , 12,5 μm a 15,0 μm pro doby leptání $\approx 1,5$ min, $\approx 3,0$ min, $\approx 4,5$ min, $\approx 6,0$ min, $\approx 7,5$ min. Šířka čáry posledního nepodleptaného mezikruží byla vykreslena jako funkce času (Obrázek 3), kde sklon přímky udává rychlost leptání SiO_2 jako $(0,93 \pm 0,05) \mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$ (průměr \pm chyba proložení), což je $\approx 14 \times$ rychlejší než pro BOE s poměrem 49% HF and 40% NH_4F 6:1.

Vzorky byly dále leptány v nasycených parách XeF_2 při tlaku $\approx 0,33$ Pa po dobu ≈ 225 s za účelem zvětšení kontrastu mezi SiO_2 a Al. Následně byly pořízeny snímky (Obrázek 3) pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM). Ty ukázaly, že vrstvy Al ani SiO_2 nebyly mechanicky poškozeny.



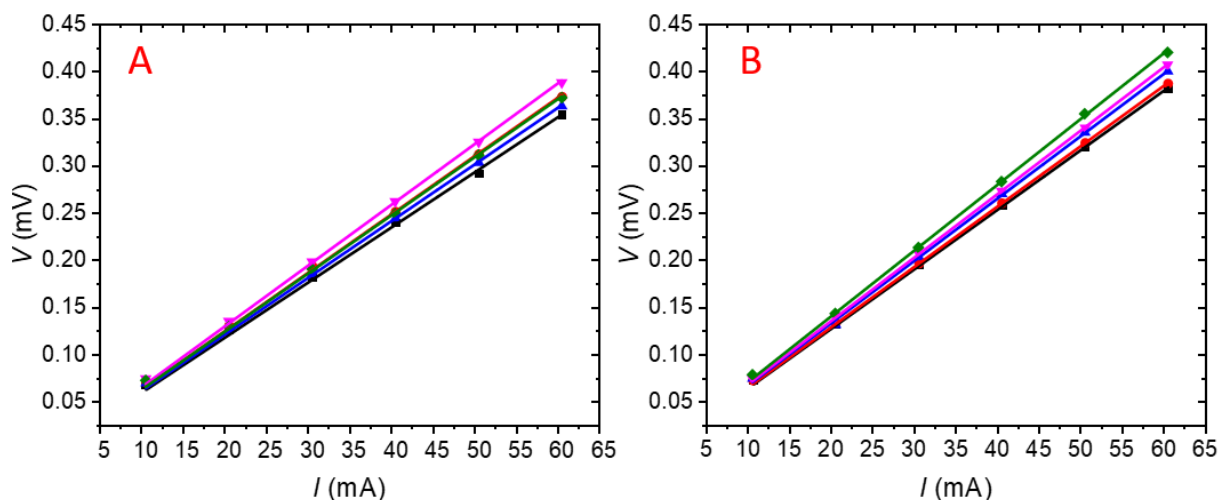
Obrázek 3: (A): Šířka čáry jako funkce času leptání. Křivka byla získána lineární aproximací pro šest leptaných vzorků. (B) Podleptané struktury s nedotčenou vrstvou Al. (C) Vzorek dále leptaný v parách XeF_2 pro zvětšení kontrastu mezi Al/ SiO_2 . (D) Jiný úhel a zvětšení (E) detailní pohled na podleptané Al

Pomocí mechanického profilometru byla měřena tloušťka leptaných struktur. Pro sendvičovou strukturu Al/ SiO_2 byla tato tloušťka (1887 ± 46) nm (průměr \pm směrodatná odchylka ze tří měření). Tyto výsledky ukazují, že čas leptání neměl vliv na tloušťku této struktury.

Dále byl měřen vrstvý odpor Al (R_{\square}) před a po ponoření do leptadla na dobu ≈ 9 min. Pro měření byla použita čtyř-bodová hrotová stanice, kdy byl nastavován elektrický proud I v rozsahu od 10 mA do 60 mA na vnějších hrotech. Současně bylo měřeno napětí V mezi vnitřními hroty. Poté byla provedena lineární aproximace dat pro zjištění sklonu přímky (Obrázek 4) a také byl vypočítán R_{\square} pomocí rovnice:

$$R_{\square} = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot \frac{V}{I} \quad (1)$$

Hodnota R_{\square} před leptáním byla stanovena na $(27,8 \pm 1,0) \text{ m}\Omega \cdot \square^{-1}$ a po leptání na $(29,9 \pm 1,2) \text{ m}\Omega \cdot \square^{-1}$ (průměr \pm směrodatná odchylka z pěti měření). Tento malý vzrůst R_{\square} byl pravděpodobně způsoben měřením na částečně odlišném místě na substrátu, kde mohla být jiná tloušťka Al z důvodu možné nehomogenity depozice.



Obrázek 4: Grafy ukazující napětí jako funkci proudu, získané pomocí čtyř-bodového měření Al vrstvy (A) před a (B) po ponoření do leptadla.

5 ZÁVĚR

V této práci byla navržena a ověřena metoda pro mokré leptání SiO_2 s výbornou selektivitou k Al, kdy je vrstva tohoto kovu prakticky netknuta. Oleum v leptacím roztoku na sebe váže vzniklou H_2O jako produkt leptání SiO_2 pomocí HF a nedochází tedy k leptání Al. Bylo dosaženo vynikající leptací rychlosti $(0,93 \pm 0,05) \mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$ (průměr \pm chyba proložení), která je $\approx 14 \times$ větší než pro BOE, které dosahuje rychlosti $\approx 70 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$. Jedná se tak o jednoduchou alternativu k leptání pomocí bezvodé plynné HF, která pro svou funkci vyžaduje komplexní zázemí. Páry HF jsou vysoce jedovaté, a proto je zařízení pro práci s nimi velmi nákladné.

Výhodou použité metody je tedy vysoká leptací rychlost při zachování jednoduchosti. Není potřeba speciální vybavení kromě digestoře, PTFE kádinky a osobních ochranných prostředků. Nevýhodou pak je nutnost použití superkritického sušení pro zabránění poškození MEMS struktury. Tato metoda by také měla být prováděna kvalifikovanou osobou, která je vyškolená pro zacházení s nebezpečnými chemickými látkami.

PODĚKOVÁNÍ

Část práce byla provedena za podpory výzkumné infrastruktury CEITEC Nano (ID LM2015041, MŠMT, 2016–2020), CEITEC Vysoké učení technické v Brně.

REFERENCE

- [1] LAERMER, F., S. FRANSSILA, L. SAINIEMI AND K. KOLARI. Chapter Twenty Three - Deep Reactive Ion Etching. In V. LINDROOS, M. TILLI, A. LEHTO AND T. MOTOOKA eds. Handbook of Silicon Based MEMS Materials and Technologies. Boston: William Andrew Publishing, 2010, p. 349-374.
- [2] JANG, W. I., C. A. CHOI, M. L. LEE, C. H. JUN, et al. Fabrication of MEMS devices by using anhydrous HF gas-phase etching with alcoholic vapor. In., 2002.
- [3] WITVROUW, A., B. BOIS, P. DE MOOR, A. VERBIST, et al. Comparison between wet HF etching and vapor HF etching for sacrificial oxide removal. Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, 08/25 2000, 4174.