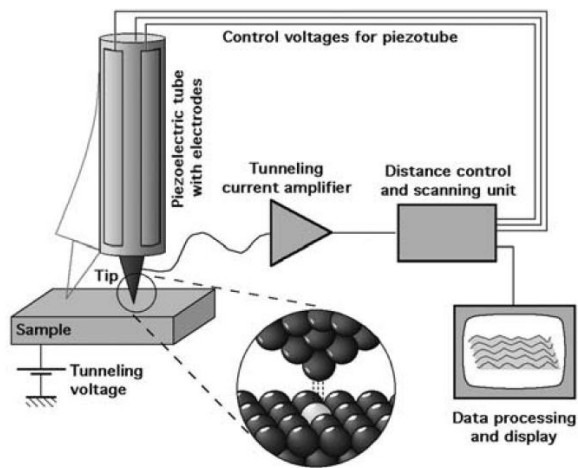


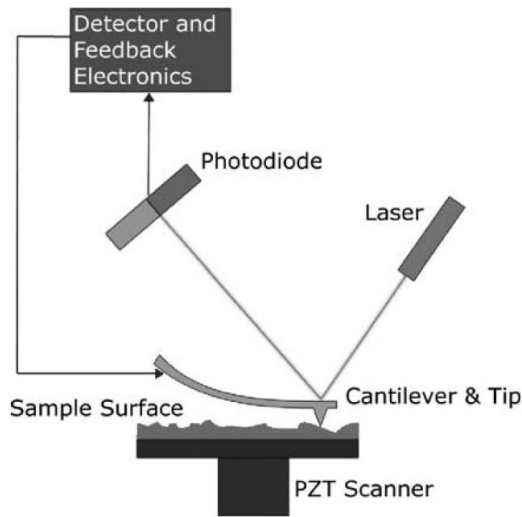
Sondové metódy STM, AFM a NSOM

Výnimočnú rozlišovaciu schopnosť *skanovacieho tunelového mikroskopu* (STM), *mikroskopu atomárnych síl* (AFM) alebo optického mikroskopu v blízkom poli (NSOM) možno úspešne použiť na litografiu (STM, NSOM) alebo obrábanie materiálu (STM, AFM).

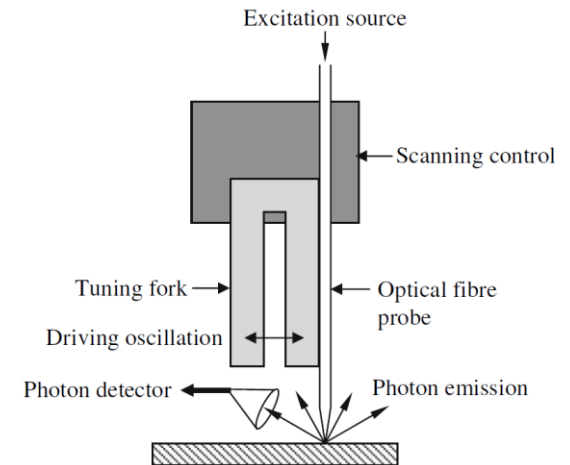
STM



AFM



NSOM



Litografia – pomalé, malá hĺbka expozície, horšie rozlíšenie než pri SPM.

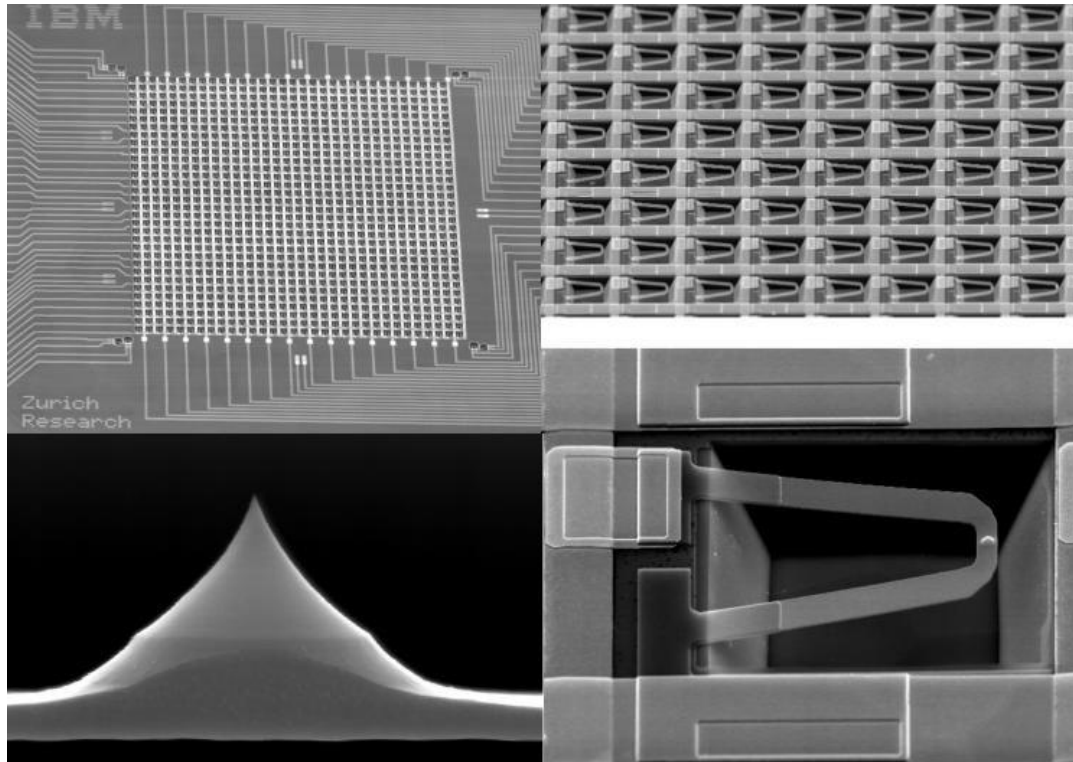
AFM + STM – *lokálna oxidačná litografia*, ak je hrot pripojený k zápornému pólu.

Ubranie materiálu – ak hrot použijem ako rydlo

Nanášanie materiálu – dip pen method

Veľkokapacitné sondové metódy

- Bežné STM a AFM hroty skanujú rýchlosťou 1-10 $\mu\text{m/s}$. Optimalizácia realizácie spätnej väzby umožnila dosiahnuť 3 mm/s, stále je to však málo pre veľkokapacitné využitie.
- Riešením sa javí byť konštrukcia multisondových zostáv (napr. IBM Zurich – Millipede, pre zápis dát)



Lekcia 5

Leptanie a lepenie

Odoberanie materiálu

- Mokré a suché (plazmové) leptanie
- Leštenie
- Frézovanie (*milling*)

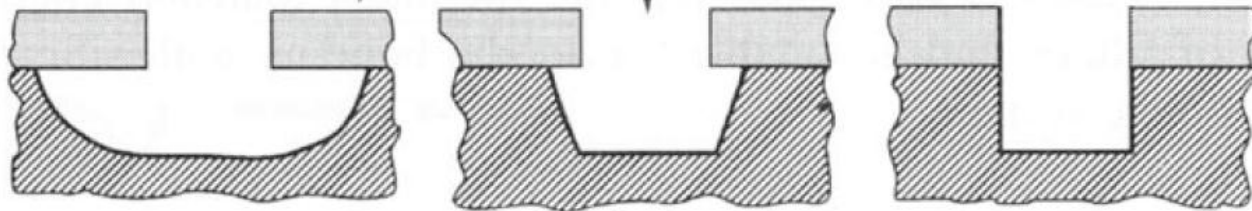
Leptanie – chemické odstraňovanie materiálu.

- **Selektívnosť**

Leptaním chceme odstrániť materiál skrz otvory v maske. Preto je dôležité, aby bola samotná maska leptaná oveľa pomalšie ako substrát. Vysoká selektivita znamená malé straty masky.

- **Anizotropnosť**

Ideál je obraz masky dokonale prenesený na substrát. Rôzna rýchlosť leptania v jednotlivých smeroch však robí leptanie anizotropné.



(a) Isotropic

(b) Partially anisotropic

(c) Completely anisotropic

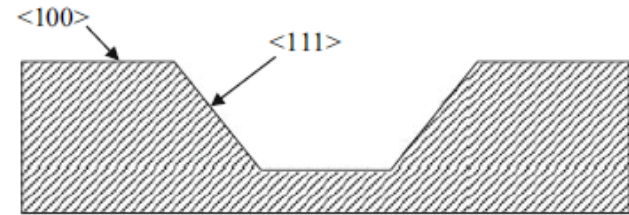
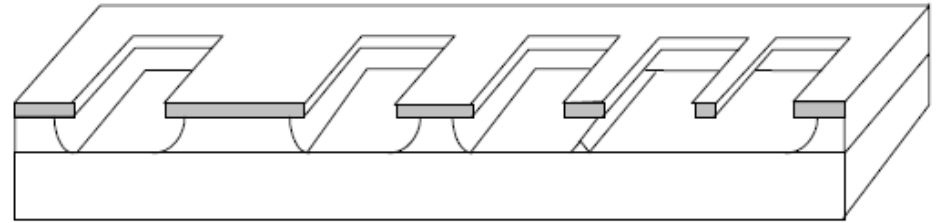
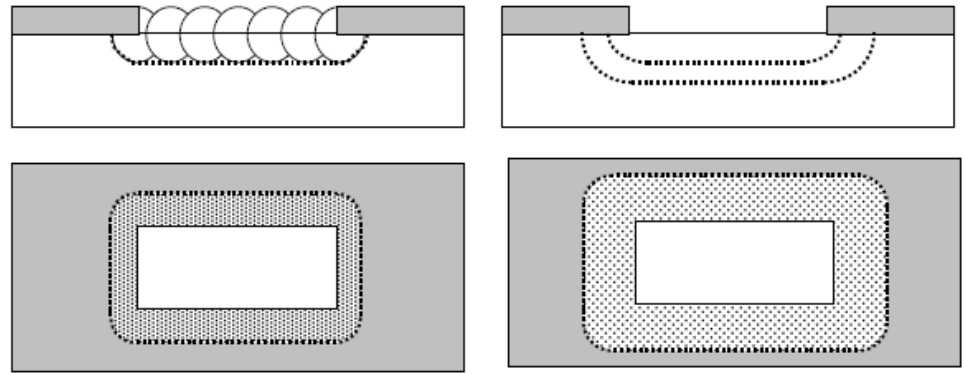
Mokrú leptanie

Mokrú leptanie je obvykle izotropne, šírenie leptania je možno popísať sférickou vlnou.

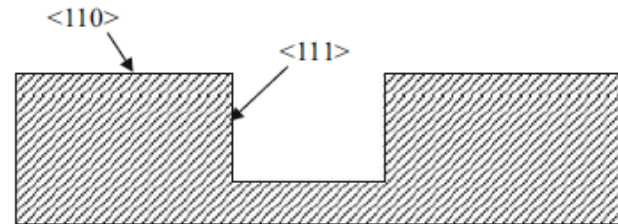
Podleptávanie pri izotropnom leptaní sa s výhodou využíva pri MEMS pre tzv *undercutting*.

Anizotropne leptanie je typické pre kremík leptaný zásadami, kde rýchlosť leptania závisí od kryštalického smeru.

Leptanie prebieha: v tanku (kúpeli, lázni), sprejovaním (šetrí náklady) alebo jednostranne na odstredivke (*spin coater*). Typická je prevádzka pri vyššej teplote.



(a)



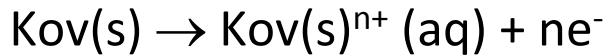
(b)

Chemizmus

Typy mokrého leptanie možno z chemického hľadiska rozdeliť na dve hlavné triedy:

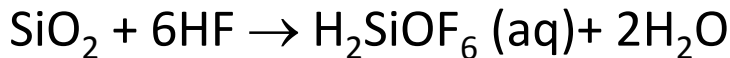
Leptanie kovov:

elektrónový transfer



Leptanie izolantov:

acido-bázická reakcia



(Metalografia, keramografia =
materiálografia)

Table 11.1 Wet etchants for photoresist masked etching

SiO ₂	NH ₄ F:HF (7:1) BHF, 35 °C
SiO ₂	NH ₄ F:CH ₃ COOH:C ₂ H ₆ O ₂ (ethylene glycol):H ₂ O (14:32:4:50)
poly-Si	HF:HNO ₃ :H ₂ O (6:10:40)
Al	H ₃ PO ₄ :HNO ₃ :H ₂ O (80:4:16), water can be changed to acetic acid
Mo	H ₃ PO ₄ :HNO ₃ :H ₂ O (80:4:16)
W, TiW	H ₂ O ₂ :H ₂ O (1:1)
Cr	Ce(NH ₄)NO ₃ : HNO ₃ :H ₂ O (1:1:1)
Cu	HNO ₃ :H ₂ O (1:1)
Ni	HNO ₃ :CH ₃ COOH:H ₂ SO ₄ (5:5:2)
Ti	HF:H ₂ O ₂
Au	KI:I ₂ :H ₂ O; KCN:H ₂ O

Table 11.2 Wet etchants for other applications

SiO ₂ , PSG	HF (49%) sacrificial layer removal (> 1 μm/min)
SiO ₂	DHF, dilute HF, usually 1%, for removing native oxide (ca. 10 nm/min)
<Si>	KOH (10–50%) anisotropic crystal plane-dependent etch
Nitride	H ₃ PO ₄ boiling at 160 – 180 °C, CVD oxide mask
Si	HNO ₃ :HF:CH ₃ COOH various compositions, rate > 10 μm/min possible
Pt, Au	HNO ₃ :HCl (1:3) 'aqua regia'

Tvrdá maska / *hard mask*

Chemická odolnosť fotorezistu nemusí byť vždy kompatibilná s potrebnou leptacou látkou. Substrát sa preto pokryje odolnou vrstvou, na ktorej sa pomocou fotorezistu vytvorí tzv. *tvrdá maska*.

Napr. Si_3N_4 leptá kyselina fosforečná (H_3PO_4) pri $180\text{ }^\circ\text{C}$. To žiadny fotorezist nevydrží. Preto sa pomocou CVD naniesie na nitrid nová oxidová vrstva, ktorá sa fotorezitom a HF vymaskuje. Oxidová vrstva slúži jako odolná maska

Iné:

Si / KOH – SiO_2 je maska

Sklo / 49%HF – Ni, Cu, amorfný kremík

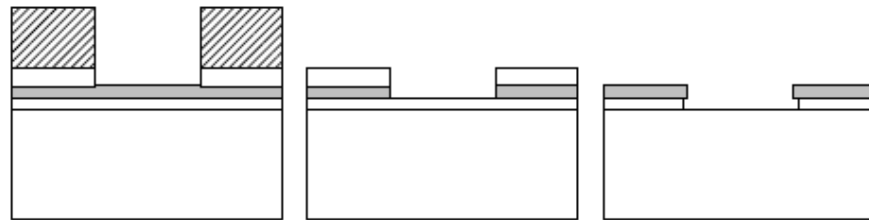


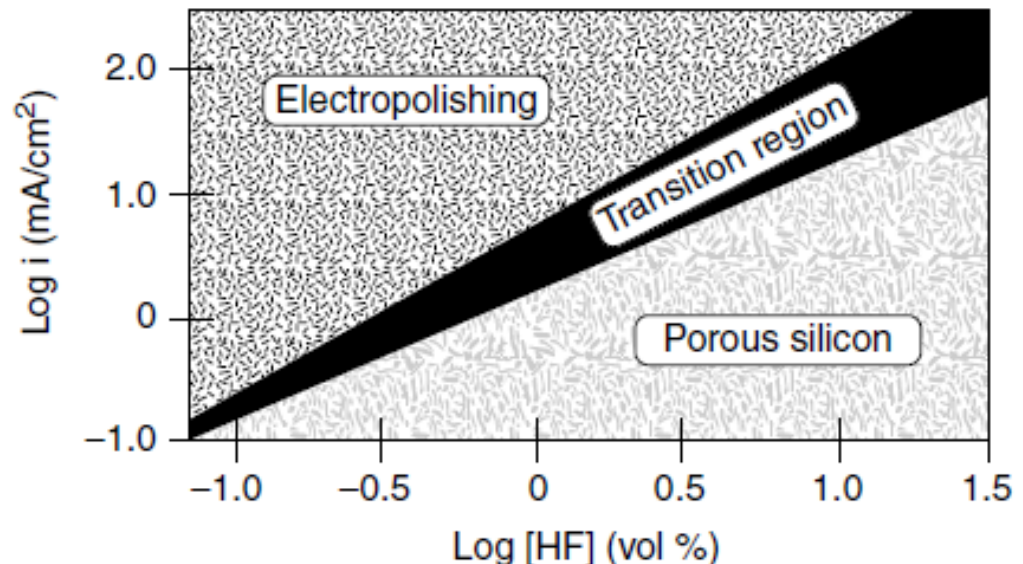
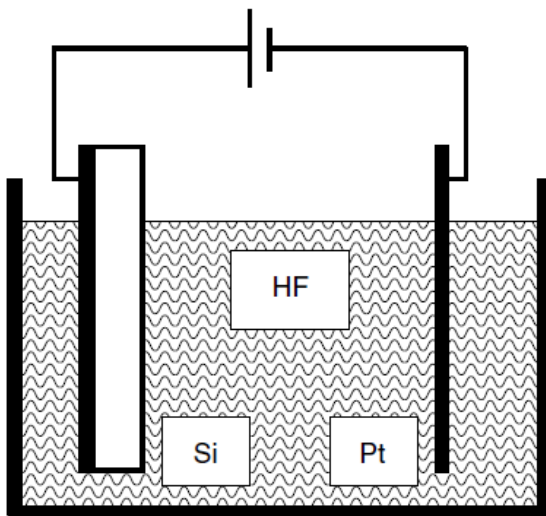
Figure 11.4 Wet etching an oxide/nitride stack: CVD oxide hard mask is etched by HF with resist mask; nitride is etched by H_3PO_4 , and oxide (both bottom oxide and mask oxide) are etched by HF

Elektrochemické leptanie

Kremík sa v HF neleptá, ale ak ho pripojíme do elektrického obvodu jako anódu, pozorujeme leptanie na úrovni $1\mu\text{m}/\text{min}$. Podľa veľkosti prúdu pozorujeme vertikálne porézne leptanie (malý prúd), alebo rovnomerné leptanie (elektroleštenie).

Nevýhodou tohto leptania je potreba elektrického kontaktu na celej ploche Si.

Bola overená možnosť e-chem leptať s AFM aj STM hrotom, zapojeným v roztoku HF ako anóda.



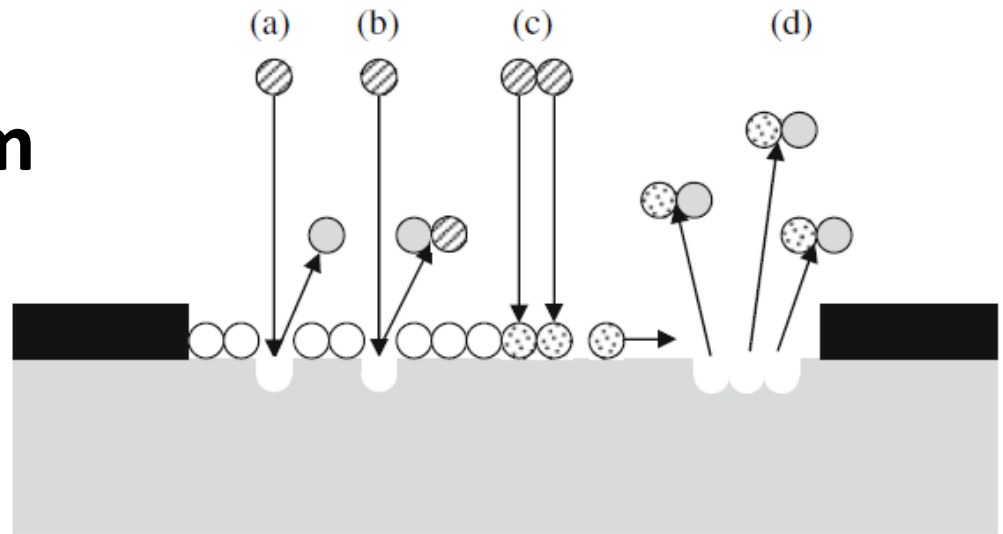
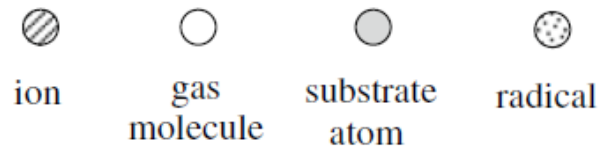
Plazmové leptanie

Metóda je založená na premene materiálu leptaného substrátu na prchavú (*těkavú*) látku.

Plazma vytvorí v pracovnom plyne atomárne radikály (halogény, kyslík), ktoré následne chemicky reagujú so substrátom. Plazmu tvoria navyše elektróny a kladné ióny, ktoré bombardujú prítomné povrchy.

Materials to be etched	Chemical gases (multi choices)
Single-crystal silicon	CF ₃ Br, HBr/NF ₃ , SF ₆ /O ₂
Polysilicon	SiCl ₄ /Cl ₂ , BCl ₃ /Cl ₂ , HBr/Cl ₂ /O ₂ , HBr/O ₂ , Br ₂ /SF ₆
Al	SiCl ₄ /Cl ₂ , BCl ₃ /Cl ₂ , HBr/Cl ₂
Al-Si-Cu, Al-Cu	BCl ₃ /Cl ₂ + N ₂
W	SF ₆ , NF ₃ /Cl ₂
TiW	SF ₆
WSi ₂ , TiSi ₂ , CoSi ₂	CCl ₂ F ₂ /NF ₃ , CF ₄ /Cl ₂
SiO ₂	CCl ₂ F ₂ , CHF ₃ /CF ₄ , CHF ₃ /O ₂ , CH ₃ CHF ₂
Si ₃ N ₄	CF ₄ /O ₂ , CF ₄ /H ₂ , CHF ₃ , CH ₃ CHF ₂
GaAs	SiCl ₄ /SF ₆ , SiCl ₄ /NF ₃ , SiCl ₄ /CF ₄
InP	CH ₄ /H ₂
Photoresists	O ₂

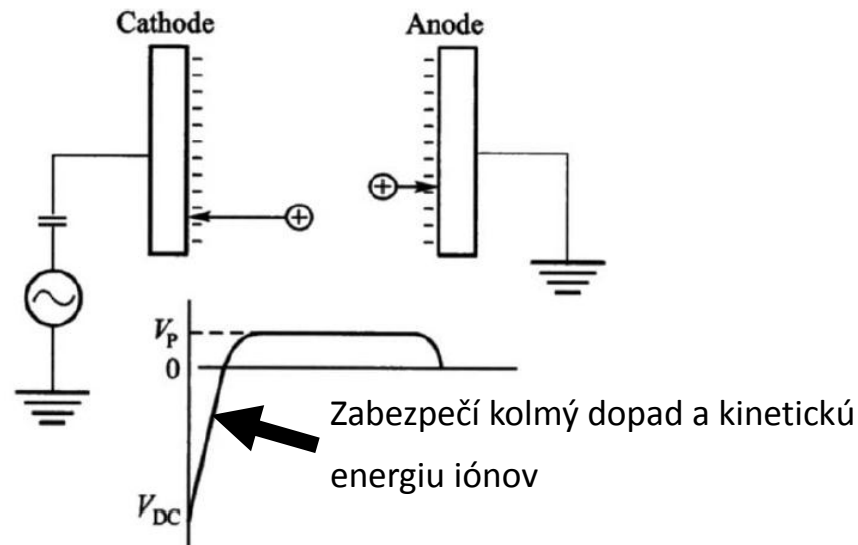
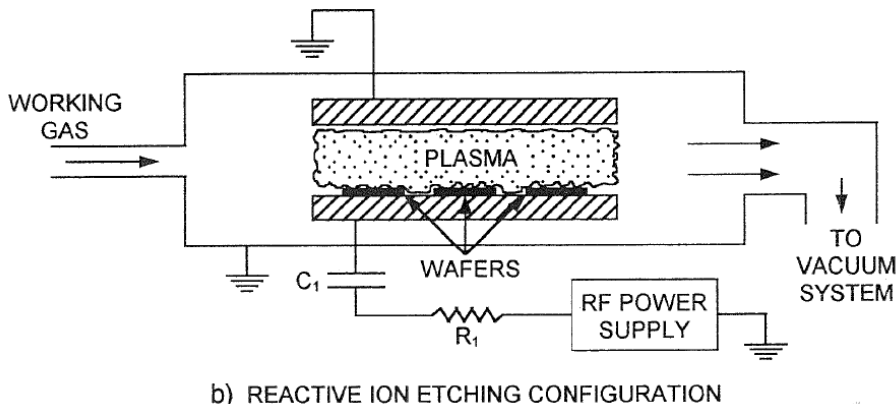
Interakcie s povrchom



- (a) Ióny odprašujú povrch, najprv CH a O kontamináciu, potom vlastný substrát.
- (b) Ióny, ak sú chemicky aktívne, priamo reagujú so substrátom za vzniku prchavej molekuly.
- (c) Molekula na povrchu disociuje, čím vznikne na povrchu substrátu atomárny radikál
- (d) Radikál z plazmy alebo radikál difundujúci po povrchu reagujú so substrátom, za vzniku prchavej molekuly.

RIE (*reactive ion etching*) usporiadanie s výhodou využíva všetky štyri popísané interakčné mechanizmy.

RIE plazmový reaktor



Kontrola RIE je výrazne experimentátorská a empirická záležitosť.

Prietok reaktívnych plynov – ak veľký = nestihnú disociovať; ak malý = pomalé leptanie.

RF príkon – vyšší príkon zvýši ionizáciu v plazme a tým aj rýchlosť leptania. Súčasne však zvýši aj podiel neselektívneho iónového odprašovania.

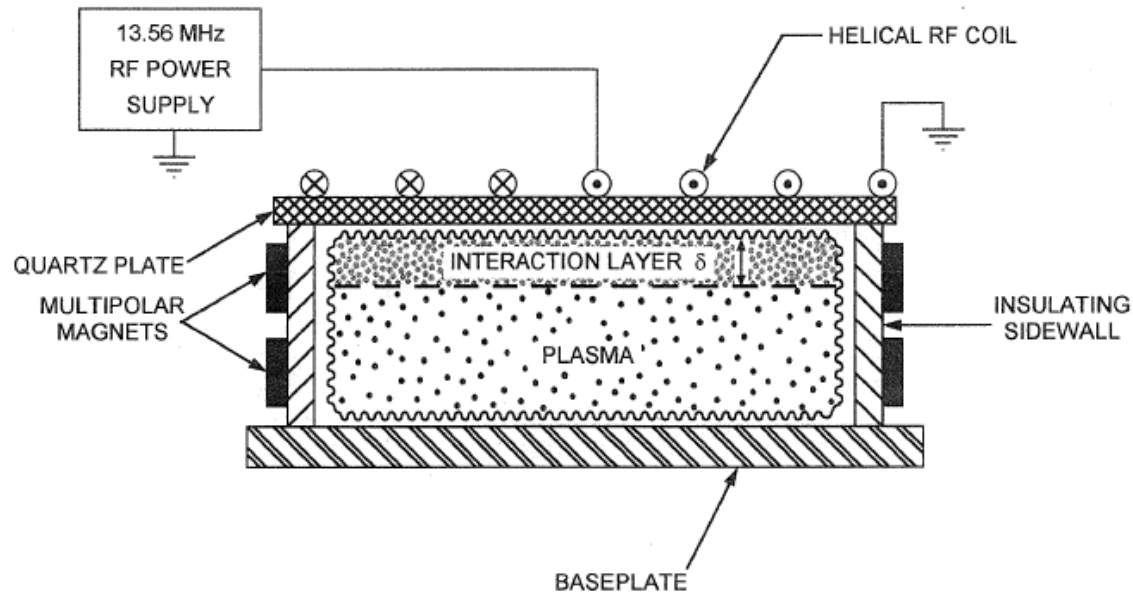
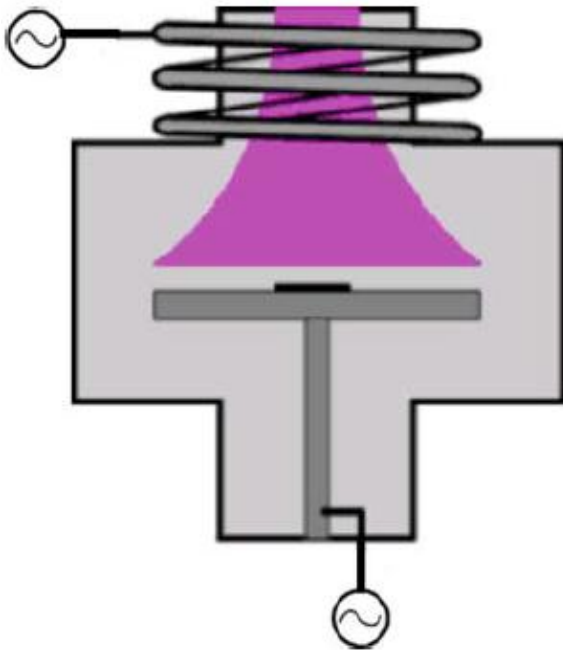
Pracovný tlak – 1-100 Pa. Nízky tlak znamená vyššiu energiu iónov, vyššiu anizotropnosť leptania (v plazme je anizotropný synonymom pre vertikálny), menší podiel chemických reakcií (dominuje odprašovanie). Nízky tlak ale znamená aj drahšie zariadenie a problémy so zapálením a udrжанím horenia plazmy.

Prímesi – 10% O₂ v CF₄ zvýši až 10x leptaciu rýchlosť, tým že podporí tvorbu F.

RIE s indukčívne viazaným výbojom / ICP

Rieši dilemu vysokého stupňa ionizácie plazmy bez prívysokého napätia v stenovej vrstve tak, že plazmu zapáli mimo leptacej komory.

S takýmto zdrojom plazmy je možné uskupočniť *deep RIE* (DRIE) – leptanie s veľkým aspektom.



Konfigurácia s planárnou cievkou

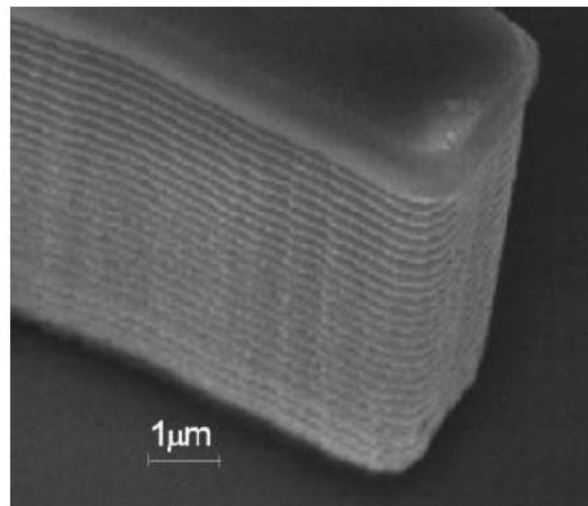
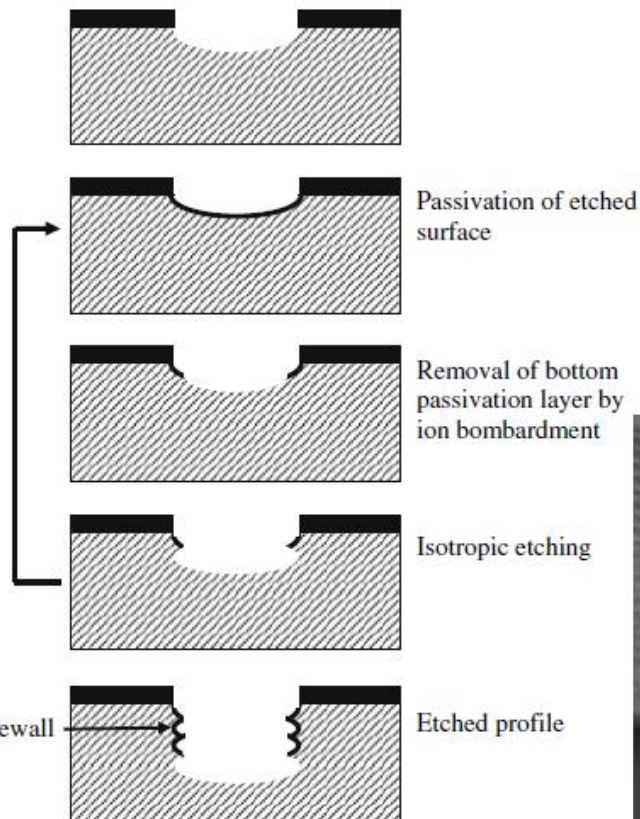
DRIE – tzv. *Bosch process*

Pre zaistenie čo najvyššej vysokej anizotropicity leptania vyvinuli v Bosch GmbH proces prepínania pracovných plynov, ktorými sa zámerne pasivujú bočné steny s cieľom potlačiť laterálne leptanie.

Table 6.4 Typical “Bosch” process conditions

Process parameters	Passivation	Etching
C_4F_8	85 sccm	0 sccm
SF_6	0 sccm	130 sccm
RF power at stage	0 W	12 W
RF power from coil	600 W	600 W
Cycle time	7.0 s	9.0 s
Delay time	0.5 s	0.5 s
Etch rate		$1.5\text{--}3 \mu\text{m min}^{-1}$

sccm: standard cubic centimeter per minute

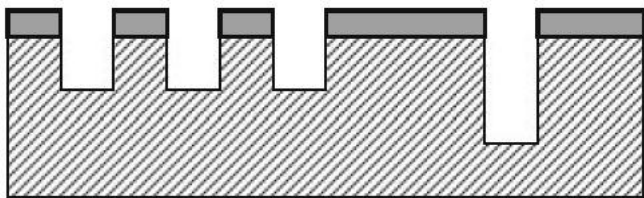
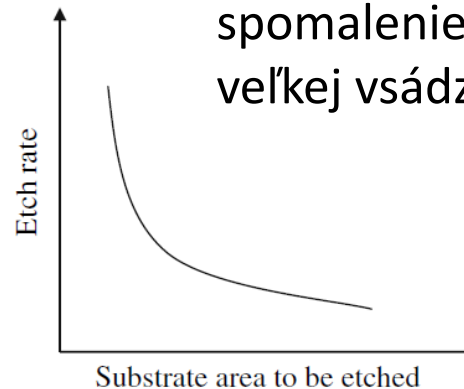


Zúbkovanie - *scalloping effect* :
Rieši sa optimalizáciou procedúry alebo kryoleptaním.

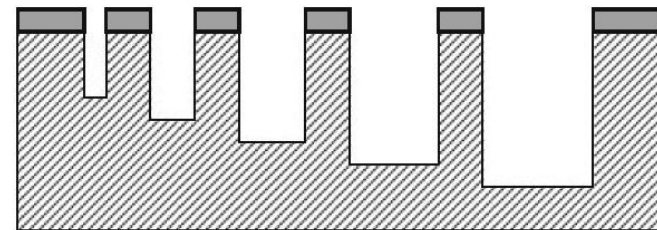
Kritické problémy RIE

Loading (vsádzkový) effect – nerovnomerné leptanie vďaka nedostatočnému prísunu reaktívnych radikálov na leptaný povrch.

Macroloading – celkové spomalenie rýchlosti leptania pri veľkej vsádzke.

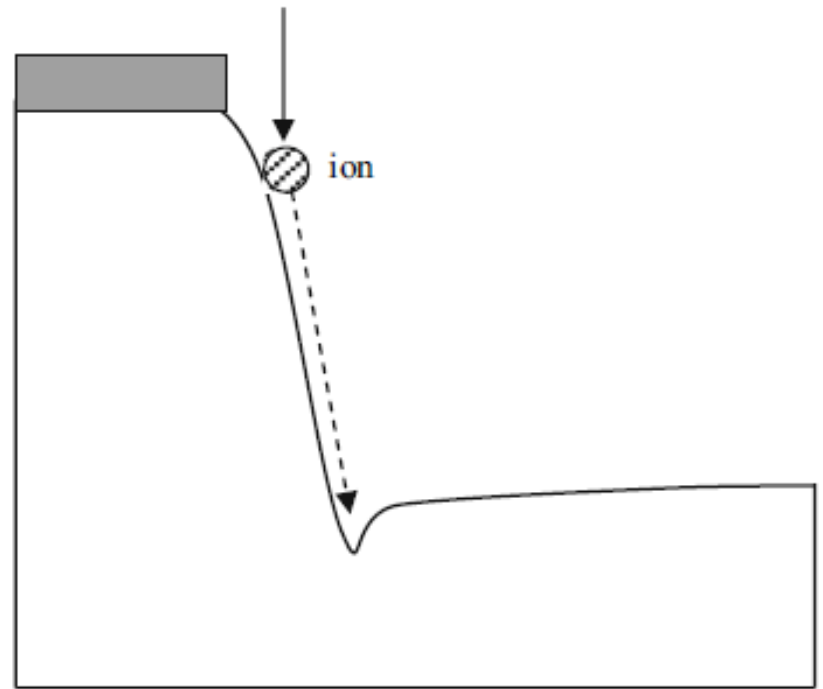
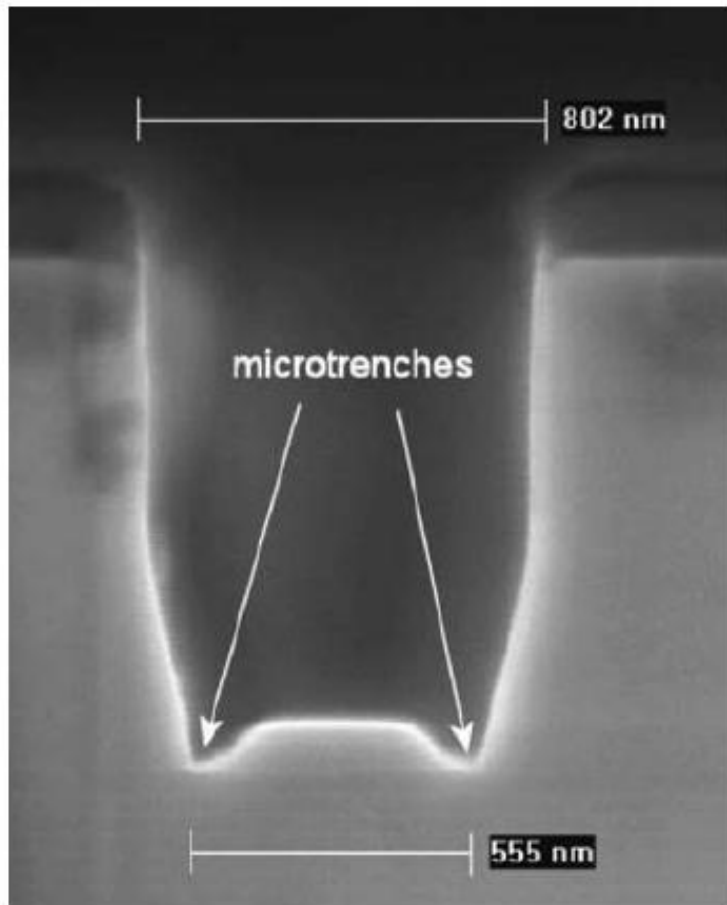


Microloading – lokálne vyčerpanie radikálov, napr. v oblastiach v vysokou hustotou leptaného motívu.

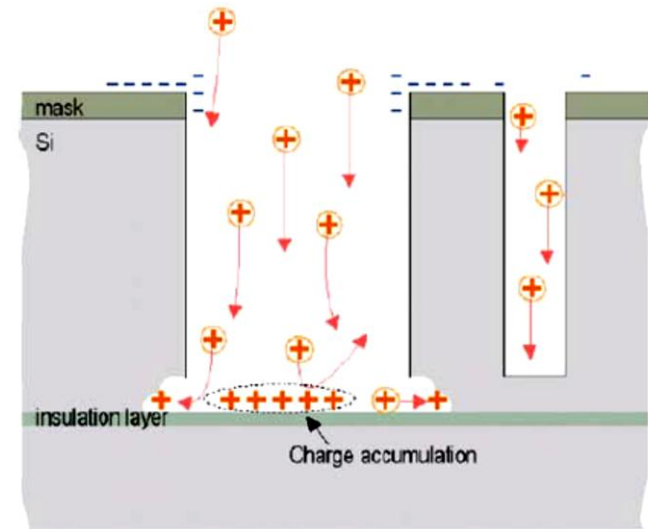
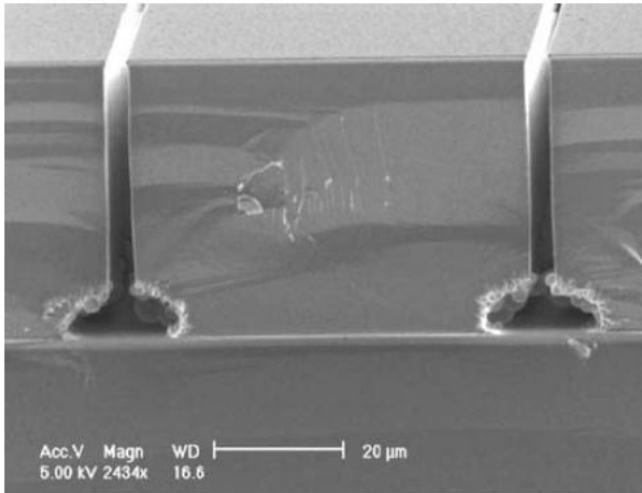


ADRE – Aspect ratio dependent etching – minimálne **8 rôznych** mechanizmov spôsobuje rozdielnu rýchlosť leptania v závislosti od rozmerov motívu.

Microtrenching effect – rýchlejšie leptanie v blízkosti stien. Vysvetľuje sa odrazom iónov dopadajúcim na stenu pod uhlom $>80^\circ$. Čím hlbšia drážka, tým je jav prominentnejší (väčšia plocha pre odraz).



Notching effect – podrezávanie, laterálne leptanie na dne leptanej štruktúry v kontakte s odolným materiálom (napr. SOI – Si na SiO₂). Vysvetľuje sa hromadením kladného náboja na dielektrickom dne, ktorý následne odkláňa nové dopadajúce ióny.



Poškodenie iónmi – napriek tomu že energia iónov pri leptaní je relatívne malá (5-500 eV), ióny môžu preniknúť až do hĺbky 100 nm. Tvorba defektov v mriežke siaha ešte hlbšie. Čiastočne možno riešiť následným ohrevom (*annealing*, existuje však T_{\max}) alebo znížením kinetickej energie iónov.

Porovnanie mokrého, anizotrópne mokrého a plazmového leptania

Pre mnohé aplikácie je voľba leptacej metódy určená iba jej zložitosťou – prednosť dostane metóda pre ktorú máme hardware, alebo pre ktorú existuje jednoduchý maskovací materiál.

Keď potrebujeme šikmé steny, alebo podleptanie = *izotrópne leptanie*.

Hlboké leptanie sa robí *mokrým anizotrópnym* alebo *DRIE leptaním*.

Pre komplexné štruktúry (napr. MEMS) sa suché aj mokré leptacie postupy kombinujú.

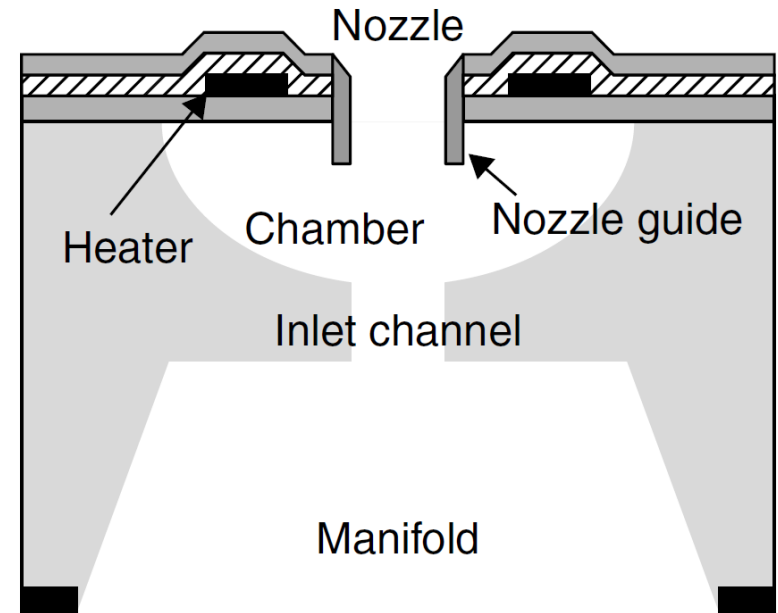
Tryska atramentovej (inkoustovej) tlačiarne:

Manifold - anisotropic wet etching

Inlet channel - DRIE,

Chamber - isotropic wet etching

Nozzle guides - anisotropic plasma etching



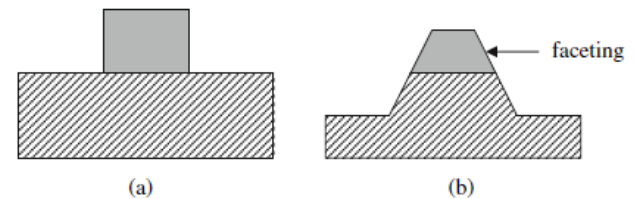
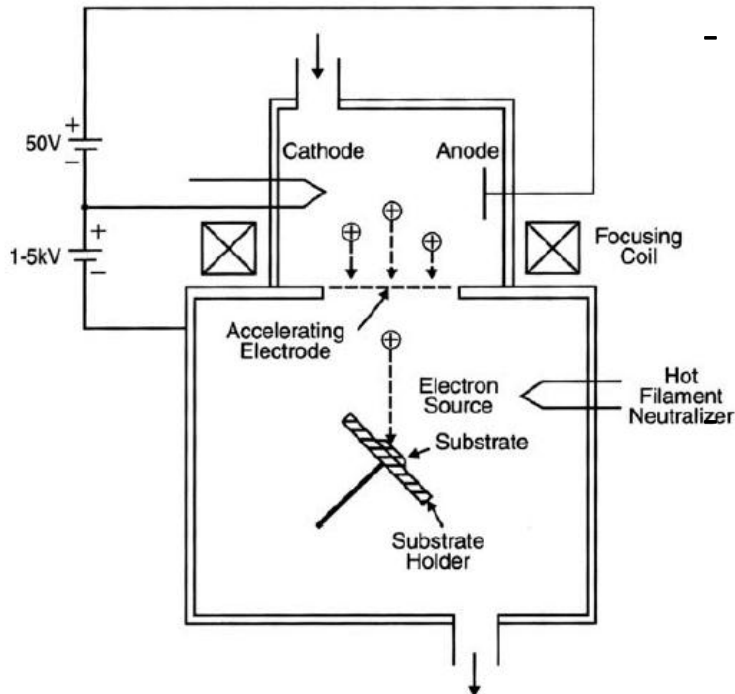
Iónové frézovanie / Ion milling

Iónové frézovanie je čisto fyzikálny postup založený na odprašovaní.

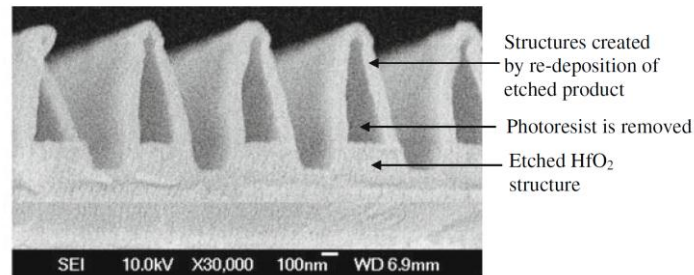
Používa sa na materiály, ktoré nie je možné chemicky odstrániť pomocou RIE. Bežné ióny Ar^+ s energiami 10-5 000 eV (väčšia energia by viedla k implantácii iónov). Na rozdiel od rektorov RIE vznikajú ióny oddelene od substrátu a následne sú urýchlené.

Problémy:

- Nízka selektivita fyzikálneho odprašovania komplikuje výber vhodnej masky, a vedie k vzniku faziet.



Odprášené materiály nie sú prchavé a preto sa ukladajú na blízke povrchy (redepozícia).



Chemicko-mechanické leštenie

Brúsenie – abrazívne častice 1-100 μm pripevnené rezínom k brusnému nástroju, „odpraskávajú“ kúsky materiálu, ktorý následne unášajú. Rýchla a hrubá metóda, ktorá zanecháva na povrchu ryhy (drsnosť~100nm).

Leštenie - jemnejšie častice 10-300nm rozmiešané v kvapaline (pasta), pričom proces odstraňovanie materiálu na je v úrovni individuálnych atómov (drsnosť~1nm). Režimy:

-*Priamy kontakt* (maximálny tlak, abrazívne častice sa o povrch trú)

-*Valivý kontakt* (nižšie abrazívne častice sa po povrchu kotúľajú)

-*Bez-kontaktne* (častice v paste sú unášané hydrodynamicky)

MRF – *Magnetorheological finishing*, leštiaca pasta z ferokvapaliny umožňuje intenzitou magnetického poľa regulovať režim leštenia.

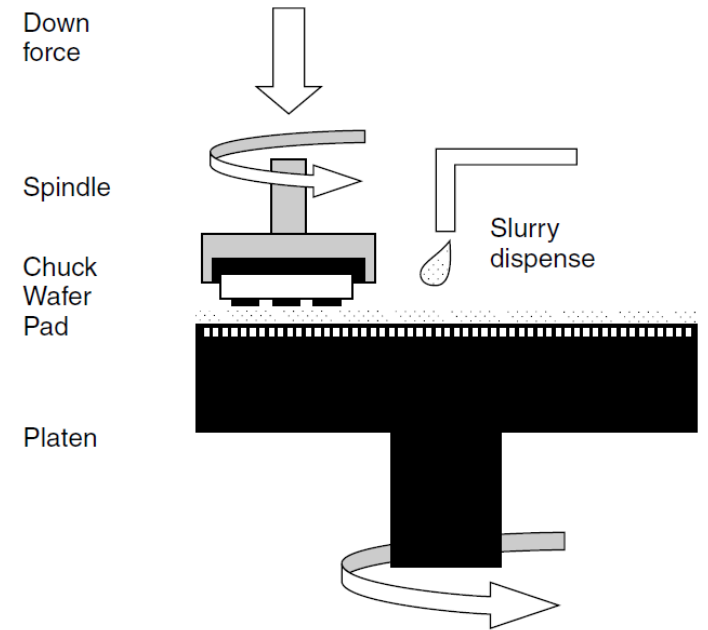


Figure 16.2 Schematic structure of a rotary CMP equipment

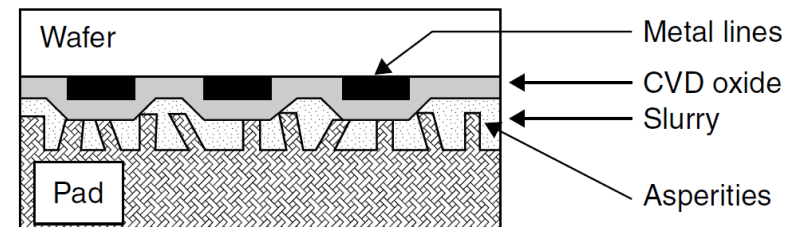
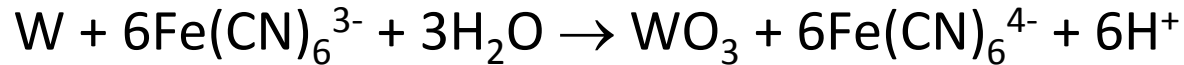


Figure 16.3 Close-up of CMP set-up: wafer, upside down, is pressed against the pad with slurry in between. Pad asperities make contact with the wafer

Chémia ChML / CMP – chemical-mechanical polishing

Pri chemicko-mechanickom leštení sa k mechanickým účinkom trecích síl pridá aj leptanie. Jednoduchým príkladom je leštenie wolfrámu:



Oxid wolframový má dve úlohy. Chráni **W** pred ďalším leptaním, súčasne sa však ľahšie mechanicky odstraňuje. Podobne pre **Cu**, kde **CuO₂** sa ľahko odstraňuje.

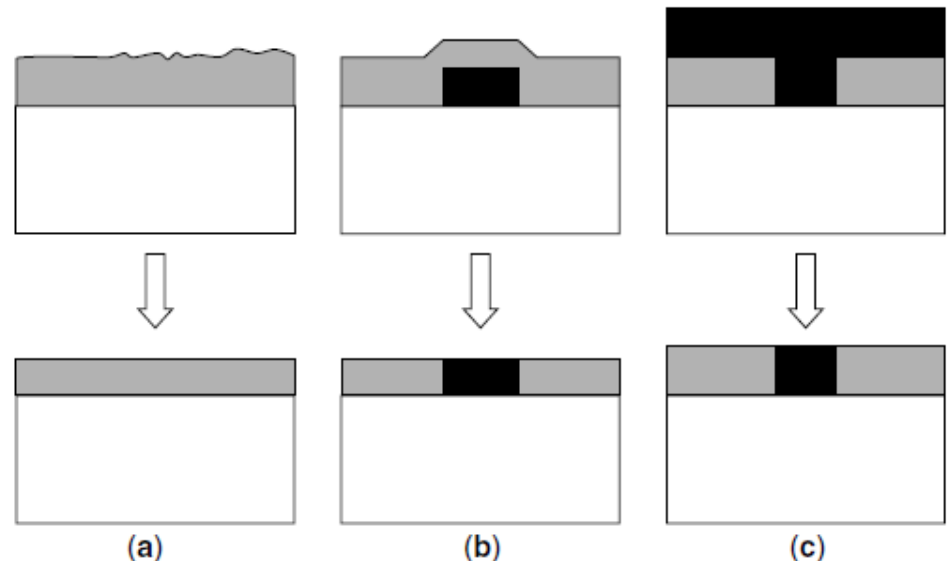
Využitie leštenia

(a) Vyhladenie

(b) Rovinnosť

(c) Damažkovanie

(plnenie dutín kovom, hlavne Cu)



Po použití leštenia je mimoriadne dôležité dokonalé očistenie vyleštenej plochy !

Infračervený fotonický kryštál, vyrobený pomocou ChML, ktoré planarizovalo deponovaný poly-Si (damaškovanie).

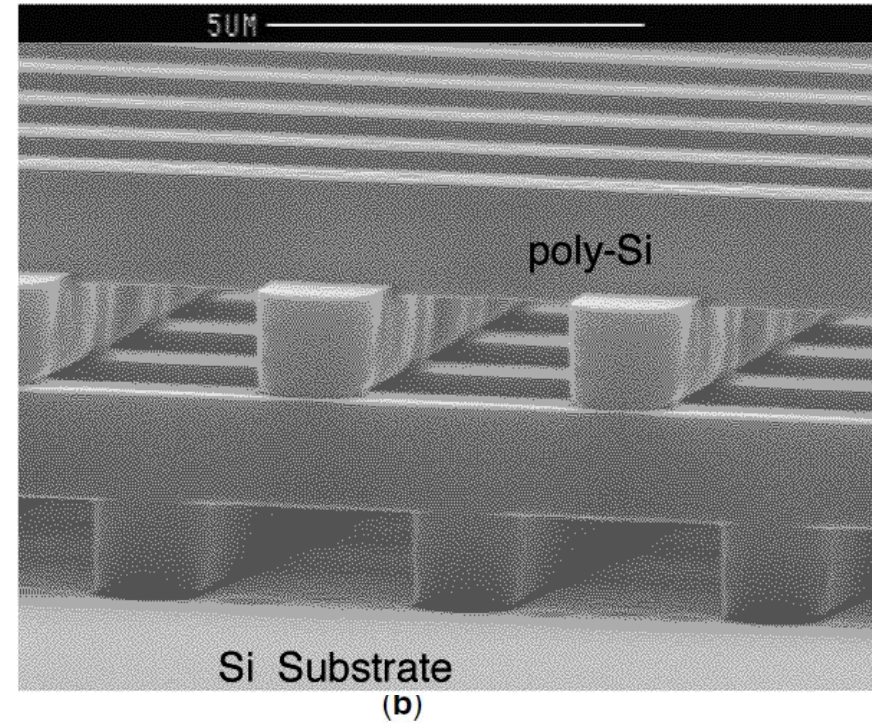
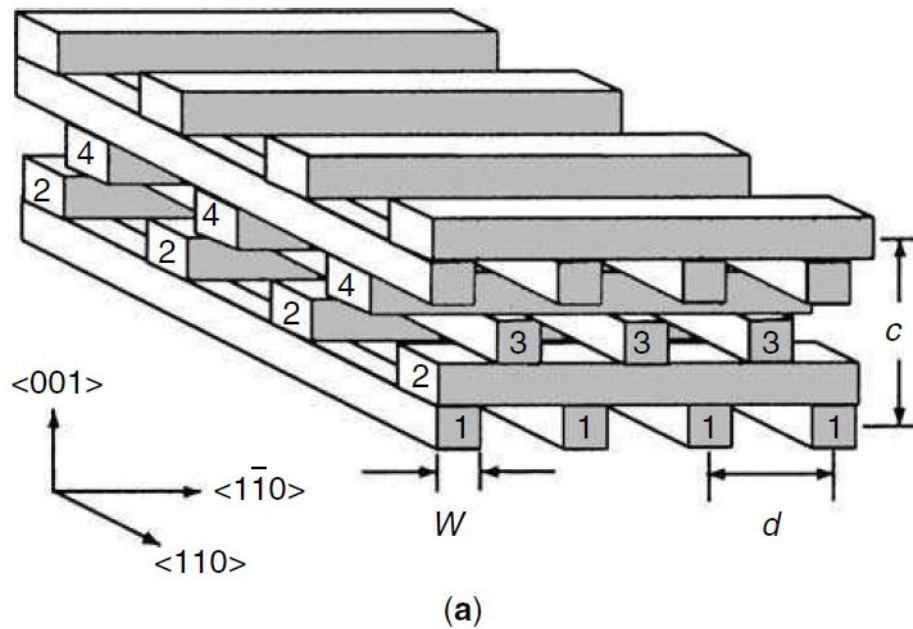


Figure 16.8 Infrared wavelength selective photonic lattice has been made with the help of CMP: oxide deposition, oxide trench etching, polysilicon LPCVD trench filling and polysilicon CMP have been repeated five times to create the lattice. As the last step, all oxide has been etched away in HF. Reproduced from Lin, S.Y. *et al.* (1998), by permission of Nature

Lepenie

Lepenie mikrokomponentov umožňuje jednoduchšiu výrobu komplexných štruktúr, ale aj manipuláciu s jemnými dielmi.

- Priame lepenie
- Nepriame lepenie prostredníctvom nanesenej medzivrstvy („lepidla“)

Teoreticky je možné spojiť akékoľvek dva veľmi hladké povrchy prostredníctvom van der Waalsových síl (tzv. studené zváranie, slinutie). Silnejšiu chemickú väzbu je možné v prípade Si zaistiť týmito technikami:

Table 17.1 Bonding techniques

• Fusion bonding (FB)	Si/Si, SiO ₂ /Si, glass/glass
• Anodic bonding (AB)	Si/glass, glass/Si/glass
• Thermo-compression bonding (TCB)	Si/glass frit; metal/metal
• Adhesive bonding	Si/polymer/Si

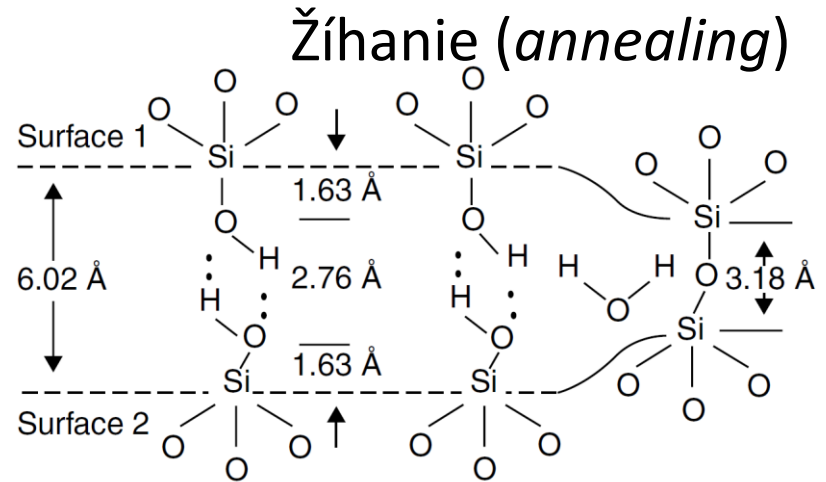
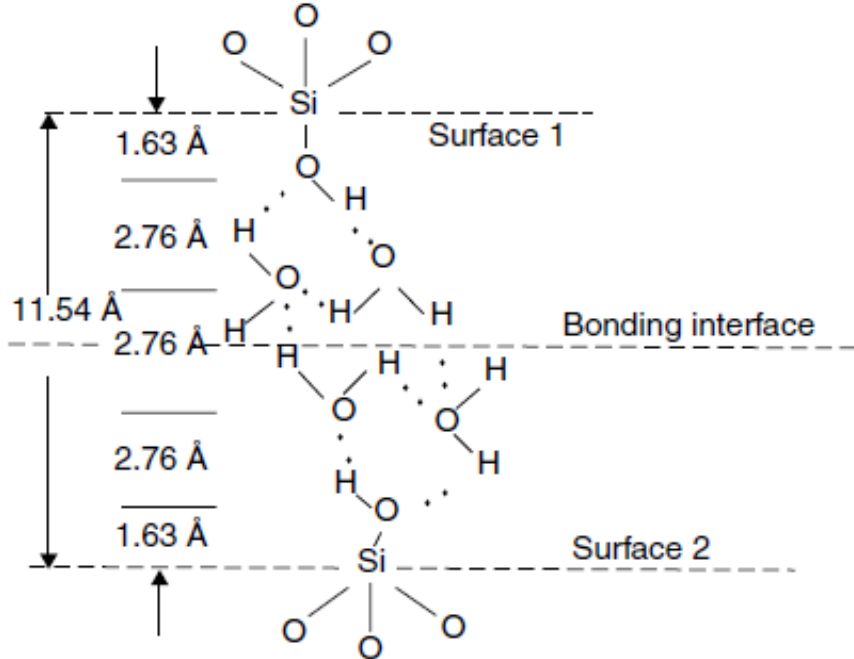
Silicon fusion bonding

Silanol (Si-OH) na špeciálne ošetrovanom a hladkom povrchu waferov (RCA-1 = $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$) vytvoria pri priblížení väzby vodíkovými mostíkmi.

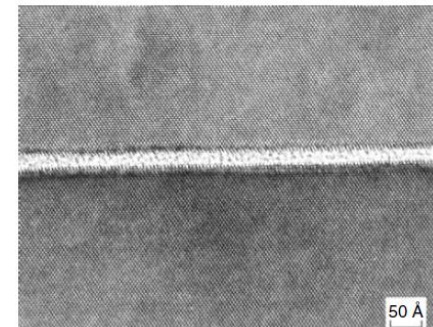
Žíhaním pri vysokej teplote vzniknú pevné siloxánové (Si-O-Si) väzby.



Pri 800°C začne Si tiecť, čo ďalej zlepšuje spoj.

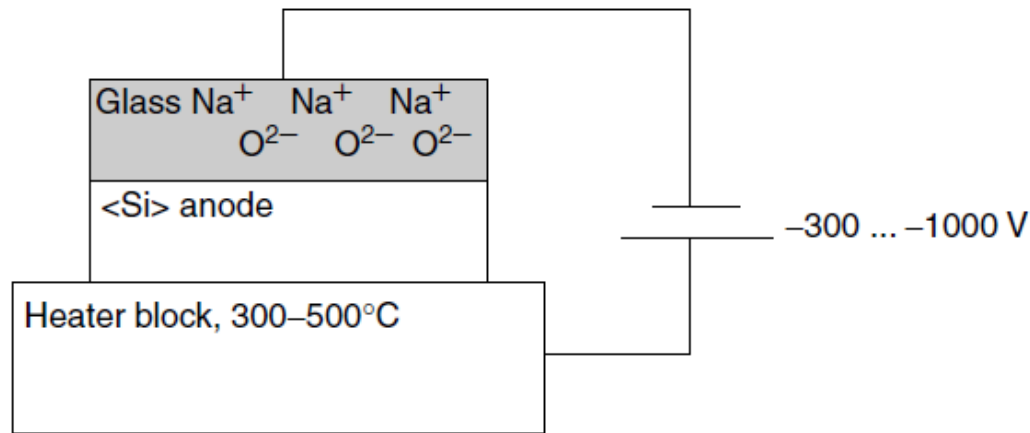


Uvoľnená H_2O oxiduje Si ďalej na SiO_2 (mokrú oxidáciu)



Anodické spájanie

Hlavne pre spájanie Si so sklom, limitom je kompatibilná teplotná rozťažnosť. Pri ohreve skla nad 400°C sa oxid sodný Na₂O rozkladá na Na⁺ a O₂⁻. Priložené napätie (300-1000V) bude pri správnej polarite hnať Na⁺ do vnútra skla a O²⁻ na povrch, smerom k Si. Na rozhraní prebehne reakcia:

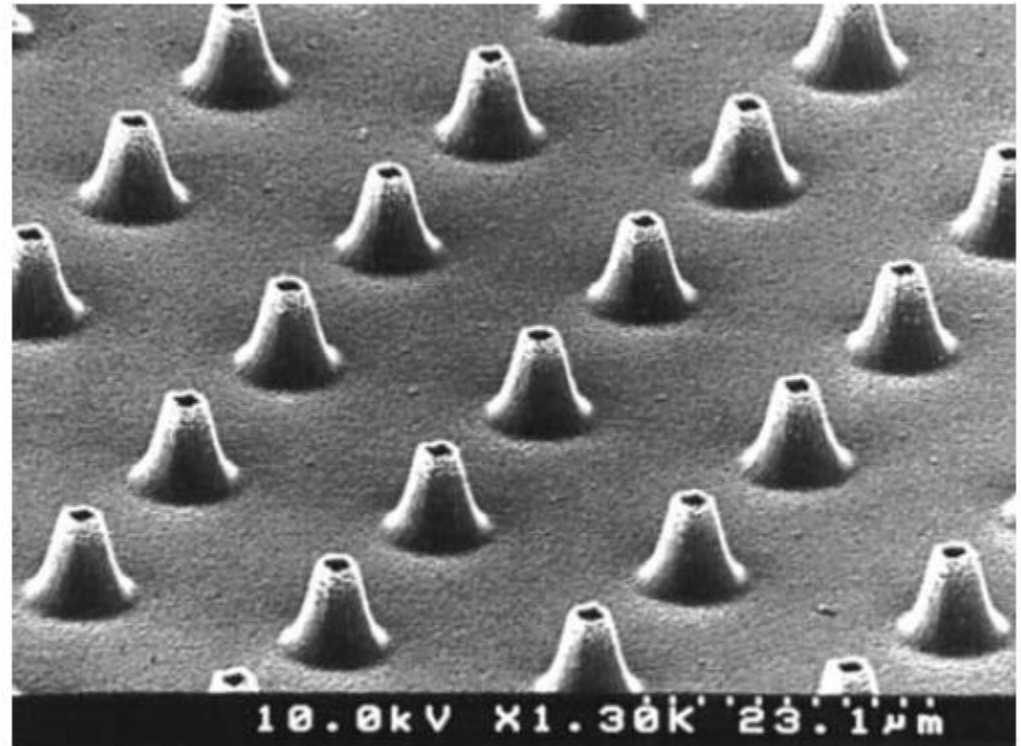
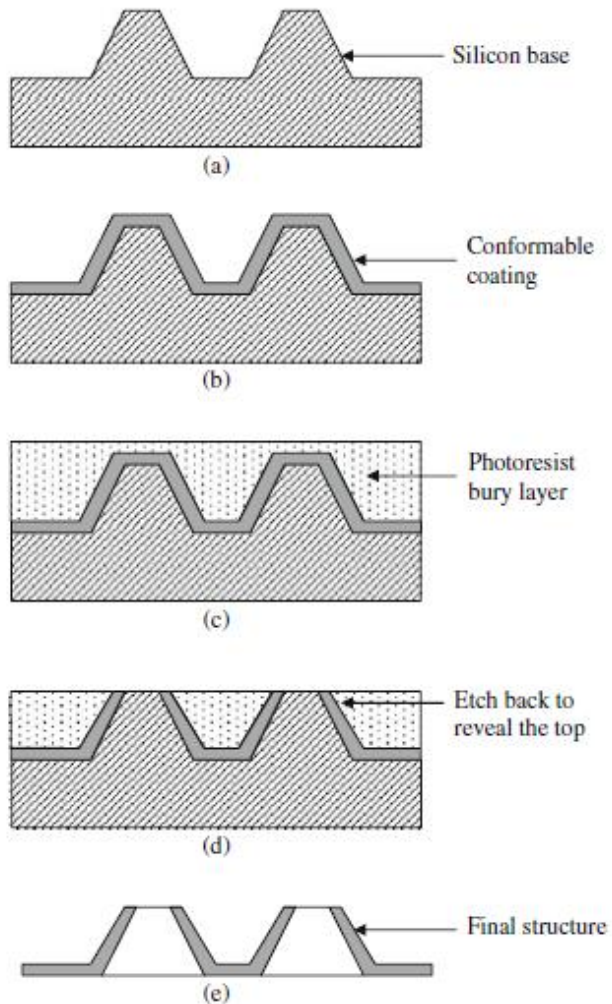


Katióny aj elektróny vytvoria silnú príťažlivú silu. Mimo vákua je potrebné spájanie iniciovať tlakom.

Aby bolo možné anodicky spájať Si-Si alebo sklo-sklo, deponuje sa na jeden povrch tenká vrstvička z vhodného materiálu (napr. pyrex, SiN, SiC).

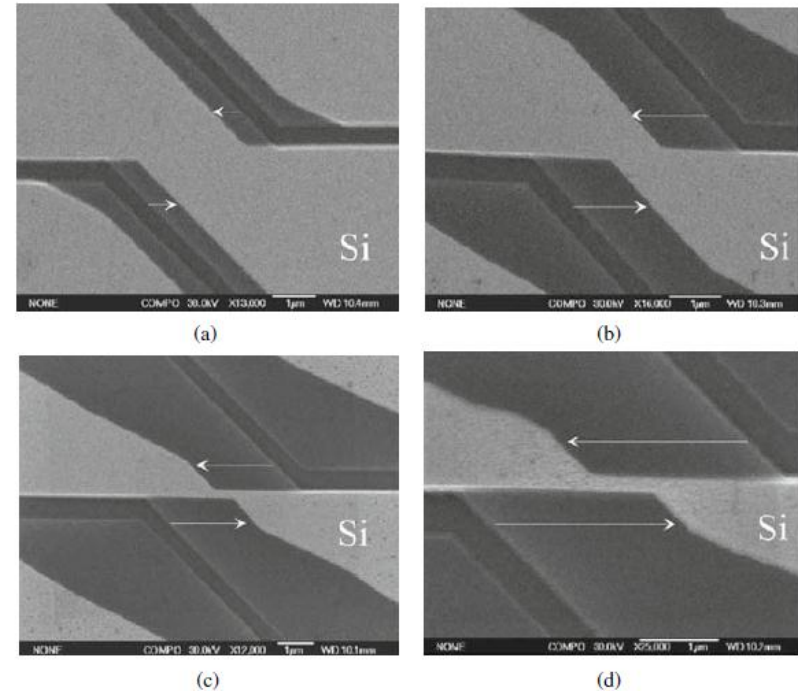
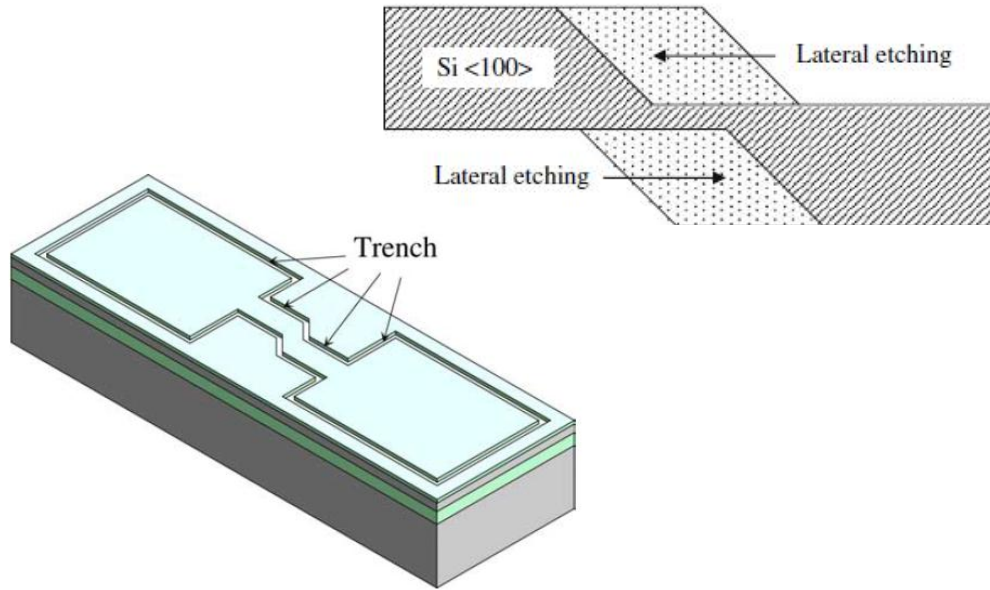
Nepriama nanofabrikácia

Sidewall lithography:



Sústava tenkostenných trysiek

Laterálne uberanie hmoty



- Podleptávaním v Si <100> vyrobili Si nanodrôty (tu: 40nm x 700 nm)

- Oxiďačné ostrenie hrotov

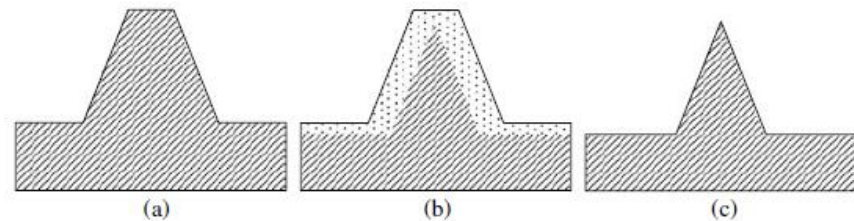


Fig. 7.9 Schematic of oxidation sharpening process. (a) Initial tip geometry, (b) oxidation, (c) final tip geometry after removal of oxide layer

Literatúra

Zheng Cui: *Nanofabrication Principles, Capabilities and Limits*, Springer Science & Business Media, 2008

Sami Fransilla: *Introduction to Microfabrication*, Wiley; 2nd Edition 2010

J Reece Roth: *Industrial Plasma Engineering*, Vol.2, IoP London, 2001