

ICMEMS2014-2364

## بررسی نرخ زدایش سیلیکون در فرآیند زدایش آبی با حضور سورفکتانت در محلول زدایشگر

محمد سیم چی<sup>۱</sup>، نازنین حدادپور<sup>۲</sup>، فرشاد برازنده<sup>۳</sup>، فرخ یغمایی<sup>۴</sup>

<sup>۱</sup> آزمایشگاه میکروفناوری (AUT MEMS Lab)، پژوهشکده فناوری های نو، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، m.simchi@aut.ac.ir  
<sup>۲</sup> آزمایشگاه میکروفناوری (AUT MEMS Lab)، پژوهشکده فناوری های نو، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، haddadchem@aut.ac.ir  
<sup>۳</sup> آزمایشگاه میکروفناوری (AUT MEMS Lab)، پژوهشکده فناوری های نو، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، fbarazandeh@aut.ac.ir  
<sup>۴</sup> آزمایشگاه میکروفناوری (AUT MEMS Lab)، پژوهشکده فناوری های نو، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، frank.yaghmaie@yahoo.com  
<sup>۵</sup> دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

### چکیده

در محلول زدایشگر، می توان از ماسک سخت نازکتری برای زدایش سیلیکون استفاده نمود. اهمیت این موضوع در زدایش هایی با عمق زیاد نمایان تر است.

در زدایش آبی، ویفر سیلیکون در حلال غوطه ور شده و با واکنش با زدایشگر، به تدریج از سطح آن لایه برداری می شود. این فرآیند سه مرحله دارد، نشستن واکنش دهنده بر روی سطح (۱)، واکنش با ویفر (۲) و جدا شدن محصول واکنش (Si(OH)<sub>4</sub>) از روی سطح ویفر (۳). هر یک از این مراحل می توانند کنترل کننده سرعت زدایش باشند. نرخ زدایش سیلیکون علاوه بر میزان و نوع ناخالصی تزیق شده در آن، به درجه حرارت و غلظت حلال نیز بستگی دارد [۱].

با افزودن برخی مواد از جمله سورفکتانت ها می توان فرآیند زدایش را کنترل نمود. Surfactant مخفف کلمات surface active agent می باشد. سورفکتانت ها ترکیباتی آلی هستند که دارای گروه های هیدروفوبیک<sup>۶</sup> (آب گریز) و هیدروفیلیک<sup>۷</sup> (آب دوست) می باشند [۲] و به طور ناچیز در آب و حلال های آلی حل می شوند. با انحلال این مواد در محلول مورد نظر، کشش سطحی بین فاز مایع و جامد کاهش می یابد. به این ترتیب، به کمک سورفکتانت ها می توان سرعت مراحل مختلف زدایش آبی را بالا برد. در منابع [۳] و [۴] بر روی عوامل موثر بر روی نرخ زدایش سیلیکون بحث شده است. اما در این مطالعات تاثیر افزودن سورفکتانت ها به محلول زدایشگر، بر نرخ زدایش مورد بررسی قرار نگرفته است. به طور مثال میزان تاثیرگذاری غلظت KOH بر روی نرخ زدایش در منبع [۳] بررسی و رابطه زیر برای نرخ زدایش سیلیکون در دمای ۷۲ درجه سانتیگراد پیشنهاد شده است (نمودار ۱):

$$R = k[H_2O]^4[KOH]^{\frac{1}{4}}$$

همان طور که در بالا اشاره شد، سورفکتانت ها سرعت واکنش کلی را افزایش می دهند. اما این اثر در رابطه بالا لحاظ نشده است.

زدایش در میکروماشینکاری<sup>۱</sup>، فرآیندی است که به وسیله آن لایه ای از سطح ویفر در طی یک فرآیند شیمیایی برداشته می شود. در بعضی از موارد طول مدت زدایش بیش از ۲۴ ساعت است. با افزایش نرخ زدایش می توان این مدت را کاهش داد و متعاقباً سرعت تولید محصولات را بالا برد. با افزودن برخی مواد از جمله سورفکتانت ها می توان فرآیند زدایش را کنترل نمود. با انحلال این مواد در محلول مورد نظر، کشش سطحی بین فاز مایع و جامد کاهش می یابد. به این ترتیب، به کمک سورفکتانت ها می توان نرخ زدایش آبی را بالا برد.

در این مطالعه قصد داریم تا تاثیر افزودن سورفکتانت به محلول زدایشگر<sup>۲</sup> را، بر روی نرخ زدایش سیلیکون بررسی کنیم.

### واژه های کلیدی

زدایش آبی، نرخ زدایش سیلیکون، سورفکتانت.

### مقدمه

در روند ساخت یک قطعه MEMS چندین بار از پروسه زدایش برای ایجاد الگوهای مورد نظر بر روی ویفر استفاده می شود. زدایشگرهای سیلیکون، فاز مایع یا پلاسما دارند. به فرآیند زدایش با استفاده از زدایشگرهای مایع "زدایش آبی"<sup>۴</sup> و نوع دیگر را "زدایش خشک"<sup>۵</sup> می نامند. زدایش خشک علی رغم داشتن دقت بالا، به تجهیزات خاص و گرانبهایی احتیاج دارد که هزینه تولید قطعات را بالا می برد. به علاوه پروسه زدایش آبی معمولاً سریع تر بوده و در آن درجه آزادی بیش تری برای انتخاب نرخ زدایش وجود دارد [۱].

در بعضی از موارد طول مدت زدایش بیش از ۲۴ ساعت است. با افزایش نرخ زدایش می توان این مدت را کاهش داد و متعاقباً سرعت تولید محصولات را بالا برد. به علاوه با افزایش نرخ زدایش سیلیکون

<sup>۱</sup> micro fabrication  
<sup>۲</sup> surfactant  
<sup>۳</sup> etchant  
<sup>۴</sup> Wet etch  
<sup>۵</sup> Dry etch

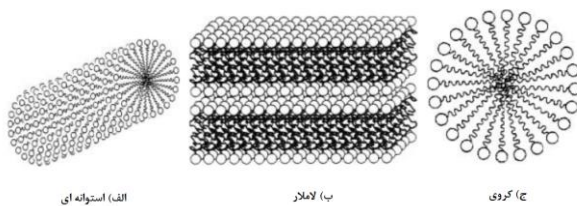
<sup>۶</sup> hydrophobic  
<sup>۷</sup> hydrophilic

بیشتر شود، فعالیت سطحی سورفکتانت کاهش می یابد. قابلیت انحلال نیز، با افزایش تعداد کربن های زنجیره کربنی، کاهش و با کاهش تعداد کربن ها، افزایش می یابد [۲].

سورفکتانت ها را براساس نوع گروه آبدوست آن ها دسته بندی می کنند. این سر آبدوست می تواند یونی و یا غیر یونی باشد. در صورتی که سر آبدوست یونی باشد، اگر بار آن منفی باشد، سورفکتانت آنیونی و اگر مثبت باشد، سورفکتانت کاتیونی نامیده می شود. اگر گروه آبدوست هر دو بار مثبت و منفی را داشته باشد، آمفوتریک<sup>۸</sup> خواهد بود [۲].

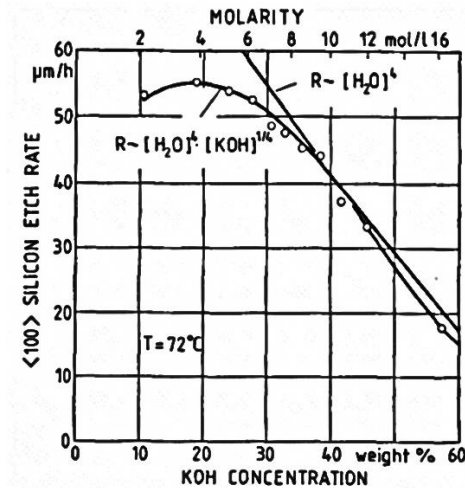
با توجه به این که دنباله سورفکتانت ها آب گریز می باشند، پس از افزودن این مواد به محلول آبی، به سمت مرزهای محلول آبی با محیط های غیر آبی حرکت خواهند کرد. در صورتی که غلظت سورفکتانت در محلول آبی کم باشد، این مواد به صورت افقی و یا با یک زاویه معین نسبت به مرز میان دو ماده، بر روی سطح پخش خواهند شد. با افزایش غلظت سورفکتانت در محلول، چگالی آن ها در سطح محلول آبی نیز بیشتر شده و متعاقباً فضای کم تری برای قرارگیری سورفکتانت ها وجود خواهد داشت. لذا تدریجاً ساختار قرارگیری آن ها در مرز محلول تغییر خواهد کرد. بدین ترتیب که سر آب دوست به سمت محلول آبی کشیده شده و دنباله آب گریز از محلول آبی دور می شود و نهایتاً سورفکتانت ها به صورت عمود بر مرز دو محیط قرار خواهند گرفت.

پس از اشباع شدن سطح، سورفکتانت های اضافه شده با توجه به دارا بودن بخش های آب دوست و آب گریز در کنار یک دیگر جمع شده و تشکیل میسل<sup>۹</sup> ها را می دهند. به غلظتی از سورفکتانت ها که سطوح محلول، از آن ها اشباع شده و میسل ها شروع به تشکیل شدن می کنند، غلظت بحرانی میسل<sup>۱۰</sup> (CMC) گفته می شود [۲]. با توجه به اندازه سر و طول دنباله سورفکتانت ها، غلظت آن ها در محلول و نوع محلول شکل میسل ها متفاوت خواهد بود [۲]. نمونه ای از ساختارهای متفاوت میسل ها در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲: ساختارهای متفاوت میسل ها [۲].

با افزودن سورفکتانت ها به محلول مورد نظر و تجمع آن ها در مرز میان محلول و ماده حل شونده کشش سطحی کاهش می یابد. اما پس از غلظت بحرانی تغییری در غلظت سورفکتانت ها در سطح به وجود نخواهد آمد و لذا تغییری در کشش سطحی بین فاز جامد و مایع نیز مشاهده نخواهد شد. بنابراین میسل ها نقشی در کاهش



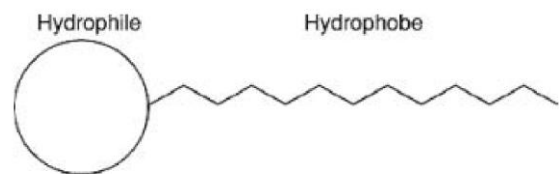
نمودار ۱: تاثیر تغییر غلظت KOH بر نرخ زدایش سیلیکون (100) در دمای ۷۲ درجه سانتیگراد [۳].

در برخی مطالعات نیز تاثیر افزودن سورفکتانت ها بر روی زبری سطوح بررسی شده است [۵-۸]، اما در این مقاله ها توضیح کامل و قانع کننده ای در مورد تاثیر اضافه کردن سورفکتانت ها بر نرخ زدایش داده نشده است.

در این مطالعه قصد داریم تا تاثیر افزودن سورفکتانت به محلول زدایشگر را، بر روی نرخ زدایش سیلیکون بررسی کنیم. در قسمت های بعدی در ابتدا توضیحاتی تکمیلی در مورد سورفکتانت ها ارائه خواهد شد و سپس با توجه به خواص فیزیکی و شیمیایی این مواد، تاثیر سورفکتانت ها بر روی نرخ زدایش سیلیکون در محلول آبی پتاسیم هیدروکسید بررسی خواهد شد. پس از ارائه نتایج به دست آمده نیز، نتیجه گیری و جمع بندی نهایی آورده شده است.

## سورفکتانت

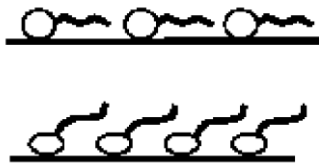
سورفکتانت ها مواد آلی هستند که ساختار آنها در شکل شماره ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱: ساختار ساده شده سورفکتانت ها [۲].

همان طور که در شکل ۱ دیده می شود این مواد از یک سر آب دوست و یک دنباله آب گریز تشکیل می شوند. این دنباله ی آب گریز معمولاً از یک زنجیره کربنی تشکیل شده است. تعداد کربن های این زنجیره بر روی قابلیت انحلال و فعالیت های سطحی سورفکتانت تاثیرگذار می باشد. بیشینه فعالیت سطحی برای سورفکتانت هایی با دنباله ای شامل ده تا هجده کربن، می باشد. میزان قابلیت انحلال با این تعداد کربن خوب اما محدود است. اگر تعداد کربن ها کمتر و یا

<sup>۸</sup> amphoteric  
<sup>۹</sup> micelle  
<sup>۱۰</sup> Critical micelle concentration



الف- خیلی قبل از غلظت بحرانی میسل.



ب- بعد از غلظت بحرانی میسل.



ج- بعد از غلظت بحرانی میسل.

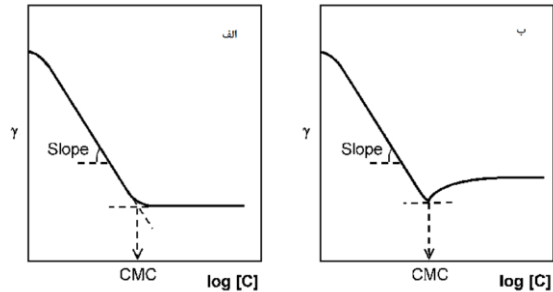
شکل ۳ مراحل جذب سورفکتانت ها در سطح ویفر [۲].

با تشکیل admicelle در سطح ویفر کشش سطحی در سطح ویفر کاهش یافته و قابلیت ترشوندگی<sup>۱۱</sup> آن افزایش می یابد. به علاوه سر آب دوست سورفکتانت ها با عامل های OH موجود در سطح ویفر که با اتم های سیلیکون پیوند داده اند، پیوند واندروالس ایجاد کرده و سبب می شوند تا مولکول های  $Si(OH)_4$  راحت تر از سطح ویفر جدا شوند. بدین ترتیب نرخ زدایش سیلیکون در محلول آبی پتاسیم هیدروکسید افزایش می یابد.

### نتیجه گیری و جمع بندی

همان طور که در قسمت های قبلی به طور کامل توضیح داده شد، با قرار گرفتن ویفر در محلول آبی پتاسیم هیدروکسید، عامل های OH<sup>-</sup> در سطح ویفر جمع شده و سطح ویفر را آب دوست می کنند. حال با اضافه کردن سورفکتانت ها در محلول، یک لایه admicelle در سطح ویفر تشکیل می شود که موجب کاهش کشش سطحی ویفر و افزایش قابلیت ترشوندگی آن می گردد. به علاوه سر آب دوست سورفکتانت ها با ایجاد پیوند با عامل های OH موجود در سطح ویفر که با اتم های سیلیکون پیوند داده اند، موجب می شوند تا مولکول های  $Si(OH)_4$  راحت تر از سطح ویفر جدا شوند. بدین ترتیب می توان

کشش سطحی نخواهند داشت و تنها سورفکتانت های مستقر در مرز میان دو ماده تاثیرگذار خواهند بود [۲]. نمودار ۲ کشش سطحی را بر حسب غلظت سورفکتانت در محلول آبی نشان می دهد. در صورتی که سورفکتانت ها دارای ناخالصی باشند، پس از غلظت بحرانی میسل، کشش سطحی مقداری افزایش خواهد یافت (نمودار ۲-ب).



نمودار ۲: کشش سطحی میان فاز مایع و جامد ( $\gamma$ ) بر حسب غلظت سورفکتانت (C) [۲].

با توجه به نمودار شماره ۲ و خواص سورفکتانت ها، می توان با انتخاب درست سورفکتانت (نوع و اندازه دنباله و نوع سر سورفکتانت) کشش سطحی میان دو فاز مایع و جامد را در یک محلول آبی کاهش داد. در بخش بعدی این ویژگی را منحصراً برای محلول آبی پتاسیم هیدروکسید و سیلیکون بررسی خواهیم کرد.

### تاثیر سورفکتانت در فرآیند زدایش آبی

با انحلال پتاسیم هیدروکسید (KOH) در آب و تهیه محلول آبی پتاسیم هیدروکسید، یون های OH<sup>-</sup> در محلول ایجاد می شوند. همان طور که در بخش مقدمه نیز اشاره شد این یون ها با ویفر واکنش داده و با سیلیکون پیوند ایجاد می کنند. بدین ترتیب در سطح ویفر عامل های OH خواهیم داشت که این عامل ها سطح ویفر را آب دوست می کنند.

به همین دلیل با افزودن سورفکتانت به محلول آبی پتاسیم هیدروکسید، سر آب دوست آن ها جذب سطح ویفر می شوند (شکل ۳ الف). با افزایش غلظت سورفکتانت در محلول، غلظت آن ها در سطح ویفر نیز زیاد شده تا به اشباع برسد. در این حالت اصطلاحاً یک لایه hemimicelle در سطح ویفر تشکیل شده است. با توجه به این که دنباله سورفکتانت ها آب گریز می باشند، با افزودن سورفکتانت، یک لایه دیگر نیز از سورفکتانت شکل می گیرد (admicelle-شکل ۳ ب). با تشکیل کامل لایه دوم به غلظت بحرانی میسل خواهیم رسید.

حال اگر باز هم به محلول سورفکتانت اضافه کنیم، هیچ تغییری در چگالی سورفکتانت ها در سطح ویفر به وجود نخواهد آمد و سورفکتانت های اضافه شده به شکل میسل در خواهند آمد (شکل ۳ ج).

- [4] H. Seidel, L. Csepregi, A. Heuberger and H. Baumgartel, 1990. "Anisotropic Etching of Crystalline Silicon in Alkaline Solutions-Part II. Influence of Dopants", J. Electrochem. Soc., 137, 3612-3626.
- [5] Chii-Rong Yang, Po-Ying Chen, Cheng-Hao Yang, Yuang-Cherng Chiou, Rong-Tsong Lee, 2005. "Effects of various ion-typed surfactants on silicon anisotropic etching properties in KOH and TMAH solutions", Sensors and Actuators A 119, 271-281.
- [6] Chii-Rong Yang, Po-Ying Chen, Cheng-Hao Yang, Yuang-Cherng Chiou, Rong-Tsong Lee, 2005. "Effects of mechanical agitation and surfactant additive on silicon anisotropic etching in alkaline KOH solution", Sensors and Actuators A 119, 263-270.
- [7] Drago Resnik, Danilo Vrtacnik, Uros Aljancic, Matej Mozek and Slavko Amon, 2005. "The role of Triton surfactant in anisotropic etching of {110} reflective planes on (100) silicon", Journal of Micromechanics and Microengineering, Vol. 15, No. 6, 22 April.
- [8] Chii-Rong Yang, Cheng-Hao Yang and Po-Ying Chen, 2005. "Study on anisotropic silicon etching characteristics in various surfactant-added tetramethyl ammonium hydroxide water solutions", Journal of Micromechanics and Microengineering Vol. 15, No. 11, 20 September.

نرخ زدایش سیلیکون را در محلول آبی پتاسیم هیدروکسید به کمک سورفکتانت ها بالا برد.

در حال حاضر، در آزمایشگاه میکرو فناوری دانشگاه صنعتی امیرکبیر (AUT MEMS Lab) سعی ما بر این است که با انتخاب سورفکتانت های مناسب به محلولی آبی با نرخ زدایش بالا، برای زدایش سیلیکون دست یابیم. به علاوه در کنار افزایش نرخ زدایش باید به زبری سطوح نیز توجه شود.

#### تشکر و قدردانی

از سرپرست محترم، مسئولین، کارکنان و دانشجویان شاغل در آزمایشگاه میکرو فناوری دانشگاه صنعتی امیرکبیر که ما را در انجام این تحقیق یاری کرده اند، صمیمانه تشکر و سپاسگزاری می نماییم.

#### مراجع

- [1] Marc J. Madou, 1997. *Fundamentals of Microfabrication*, CRC Press.
- [2] Richard J. Fran, 2006. *Chemistry and Technology of Surfactants*, Blackwell Publishing.
- [3] H. Seidel, L. Csepregi, A. Heuberger and H. Baumgartel, 1979. "Anisotropic Etching of Crystalline Silicon in Alkaline Solutions-Part I. Orientation Dependence and Behavior of Passivation Layers", J. Electrochem. Soc., 126, 1406-1414.