

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar

# Anyagtudományi Labor

# A mikromechanikai technológiák alapjai

I. Fotólitográfia
 Holczer Eszter, Dr. Pongrácz Anita, Vázsonyi Éva<sup>+</sup>

# **II. Vékonyrétegek leválasztása és minősítése** Dr. Dücső Csaba, Dr. Fürjes Péter, Dr. Molnár György

# III. Mikromegmunkálás száraz és nedves kémiai maratással

Dr. Pongrácz Anita, Dr. Fekete Zoltán, Dr. Fürjes Péter,

# **IV. Polimer alapú mikrofluidikai eszközök technológiája** Holczer Eszter, Dr. Fürjes Péter



MTA Energiatudományi Kutatóközpont, Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézet MEMS LABOR



### 1. A gyakorlat célja

A gyakorlat célja az optikai litográfia elméleti alapjainak, valamint az ábrakészítés lépéseinek megismerése. Először a fotókémiai reakció és az optikai leképzés elméletét tárgyaljuk, s ezt követően a fotólitográfiás technológiában használatos eszközök és eljárások részleteit ismerjük meg. Fém és szigetelő rétegekből mikro-méretű ábrákat készítenek a hallgatók optikai-litográfiával.

### 2. Az optikai litográfia elméleti alapjai

### 2.1 Fotókémiai reakció

A fotólitográfiás műveletek során fényérzékeny, többkomponensű polimer filmből lakkmintázat készül. Kémiai összetételét tekintve a polimer film, röviden lakk, vagy reziszt, három különböző komponenst tartalmaz, novolakk filmképző polimert, fényérzékenyítőt valamint a két komponenst oldatban tartó oldószerelegyet. Szárazanyagának 30-40 tömegszázaléka a vízben nem oldódó diazonaftokinon (DQ) fényérzékenyítő, mely inhibitor hatása folytán korlátozza a másik komponens oldékonyságát a hívó oldatban.

Az exponálás során, a fénnyel megvilágított helyeken fotókémiai reakció játszódik le, ennek során a lakk diazo-naftokinon (DQ) komponense átalakul, a reakciótermékek indénkarbonsav(ICA) és N<sub>2</sub> lsd. (1. ábra)

A LAKKBAN LEJÁTSZÓDÓ FOTÓKÉMIAI REAKCIÓ



indene carboxylic acid (ICA) +  $N_2$ 

1. ábra DQ átalakulása a megvilágító fény hatására

Az exponált lakk a hívó oldatban rendkívül jól oldódik, ha megfelelően nagy a DQ koncentráció, ezzel együtt nő a kontraszt is, azaz az exponált és nem exponált lakk oldékonyságának különbsége



2. ábra Pozitív fotólakk oldékonysága a hívó oldatban a fényérzékenyítő anyag koncentrációja függvényében az exponált és nem exponált lakk esetén.

Az exponáláshoz az u.v. fényforráson kívül egy u.n. maszkra van szükség. A maszk egy speciális planparallel üveglemez, melynek egyik oldalán króm vékonyréteg mintázatot alakítottak ki. Az exponálás során az üveglemez átlátszó részén áthatoló fény okozta fotokémiai reakció a fentiek szerint megy végbe.

A novolakk filmképző polimer (3. ábra) nem fényérzékeny, illetve a vizsgált 365-436 nm-es tartományban kémiailag stabil. Ez az a hullámhossz tartomány, amelyen belül használjuk az közeli u.v. tarományban érzékeny pozítív fotolakkokat. (G line resists)



3. ábra Novolakk filmképző polimer

A fentiekben leírt fotólakk pozitív működésű, ami azt jelenti, hogy a maszkon levő átlátszatlan mitázat a lakkban azonos kontraszttal képződik le, vagyis a maszk mintázatnak megfelelő lakk mintázat alakul ki a szilícium szeleten. A pozitív fotólakkok előnyös tulajdonságai miatt elterjedtebbek, mint a negatív fotolakkok, mivel a pozitív lakk alkalmas nagyfelbontású, finom mintázat kialakítására, a finom minta megőrzi az alakját az előhívás folyamata alatt is, s ellenálló a plazma-műveletekkel szemben.

### 2.2 Az előhívás folyamata

Az exponált lakk oldékonysága a hívó oldatban egy adott dózis küszöbértéknél D<sub>min</sub> hirtelen megváltozik, vagyis a fotokémiai reakció az exponált terület alatti fokozatosan, teljes térfogatban lejátszódik megfelelő hatásfokkal. Az optimális dózis D<sub>min</sub>-nál mindig nagyobb, de közel esik a munkapont ehhez az értékhez (lsd 4. ábra).



4. ábra az előhívás után meg maradó lakkvastagság az exponálás dózisa függvényében

### 2.3. A hőkezelés folyamata

A fotólakk maszkon keresztül történt exponálása és az ezt követő előhívás után kialakul egy olyan lakkmintázat a hordozón, melynél a topológia szerint fedett és fedetlen területek-vannak. Amkor további hőkezelésnek vetik alá, a lakkal fedett részek az erős ásványi savakkal szemben ellenállóvá válnak,. A polimer háló kialakulása az alábbi reakció szerint megy végbe (5. ábra):

4



5. ábra Az exponálatlan fotólakk hőkezelése során keletkező észter. A termikus átalakulásban egyidejűleg a DQ is átrendeződik.

Az inhibitor molekula és a novolakk észter kötést hoz létre, s az így létrejött makromolekula nemcsak a szobahőmérsékleten, hanem egészen 60-80C°-ig is stabil marad ásványi savak elegyében akár néhányszor 10 percig is. A salétromsav roncsolja a lakkot, így csak nagyon kis mennyiségben szabad tartalmaznia az alkalmazott marószernek (Isd Al maró oldat).

#### 3. A fotólitográfiás maszkillesztő berendezések elvi működése, az optikai ábraleképzés

### 3.1.Kontakt és proximity másolás

A maszkillesztő és exponáló berendezések segítségével a szeleten már előzőleg kialakított mintázathoz egy következő maszkszintnek megfelelő ábrát lehet nagy pontossággal hozzáilleszteni. A berendezések egyik fő része, a mechanikus mozgató rendszer, mely képes a szelet x,y pozicióját, valamint a szögállását 1 mikronnál kisebb eltéréssel beállítani, még akkor is, ha maga a berendezés a higanygőzlámpa G vonalára van optimalizálva. A várható felbontóképesség a kontakt másolásnál:

ahol  $\lambda$  = exponáló fény hullámhossza, d = lakkréteg vastagsága, 2b = minimális periódus méret, s = maszklakk távolság,

Kontakt másolás esetén a lakk és a maszk között közel optikai kontaktus alakul ki.

Ha  $\lambda$  = 400nm, d=1  $\mu$ m, akkor 0,7  $\mu$ m-os felbontást kapunk.

Proximity másolásnál egy bizonyos rést alakítanak ki a lakkréteg és a maszk között, így a felbontóképesség ugyan romlik, de a maszk nem szennyeződik, mivel a lakkréteg és a maszk nem érinti egymást. A felbontóképesség egyenlete tartalmazza az s tagot is:

2b =  $3\sqrt{s+0}$ , 5 λd

Ha  $\lambda$  = 400nm, s = 10 $\mu$ m és d = 1 $\mu$ m, akkor b = 3.0 $\mu$ m-os felbontást kapunk.

A maszkillesztő berendezés elvi vázlatát és a lakk felszínén kialakult intenzitás-eloszlást mutatja a következő ábra a maszkon levő átlászó és átlátszatlan területek periódikus mintázata esetén:



6. ábra A maszkon áthaladó fény intenzitás eloszlása

A maszkillesztő berendezés optikája egy kollimátor lencserendszerrel biztosítja a párhuzamos fényt, melynek fényforrása a nagynyomású higanygőzlámpa. Emissziós spektruma az alábbi ábrán látható (7. ábra). Az üvegből készült optika a 365 nm-nél kisebb hullámhosszúságú fényt már szinte teljes mértékben elnyeli, ezért ha a felbontóképességet tovább akarjuk növelni az alkalmazott hullámhossz csökkentésével, az üveg optikát kvarc optikára kell lecserélni.

6



7. ábra. A nagynyomású higanygőzlámpa emissziós spektruma.

A fényérzékenyítő (DQ), érzékeny a nagynyomású higanygőzlámpa három emissziós vonalára: a G (435-7nm), H (405nm) és I (365nm) vonalakra. A fényelnyelés következtében lejátszódó fotókémiai reakció reakcióterméke, az ICA, spektrális abszorpciója már sokkal kisebb, vagyis a lakk "kifehéredik" (bleaching) az exponálás folyamata alatt. A fotólakk gyártók úgy finomítják a lakk készítés technológiáját, hogy a G, H és I vonalakra speciálisan érzékeny lakkokat hoznak forgalomba (8. ábra).



8. ábra: A pozitív fotólakk spektrális abszorpciója



### 4. Technológiai lépések

Általános megfogalmazásban optikai litográfiával mintázatokat lehet kialakítani egy hordozóra felvitt vékonyrétegben. Először a fényérzékeny polimert (fotólakk oldatot) terítik a mintára, ezt követően a lakkréteg szárítása történik két lépésben. A lakkal fedett mintára helyezett maszk megvilágítása után az előhívás, azaz az exponált lakk szelektív kioldása következik. További hőkezelés után, a lakkal nem fedett helyeken kimarják a vékonyréteget.

Ennek értelmében az alábbi technológiai lépések szükségesek a lakkmintázat, majd a vékonyréteg mintázat előállításához:

#### 4.1. Dehidratálás

A művelet célja, hogy a megmunkálandó vékonyréteg felülete hidrofób legyen. Általában, a frissen leválasztott fémrétegek, a szilícium-nitrid, poli-szilícium, valamint a magas hőmérsékleten készített szilícium-dioxid réteg felülete hidrofób, ezért a dehidratálásra nincs szükség. Ezzel szemben, minden vizes művelet után a szilícium-dioxid rétegen a felületre fizikailag kötött vizet 300°C-os, egy órás szárítással távolítjuk el, a kémiailag kötött vizet 900°C-os hőkezeléssel.

Ha a magas hőmérsékletű hőkezelésre nincs lehetőség, a szilícium-dioxid felületére egy tapadásnövelő réteget, u.n. primer-t vihetünk fel centrifugával. Nagy illékonysága miatt egy monomolekulás réteg alakul ki. A primer kémiai elnevezése: hexametil-diszilazán, röviden HMDS. Poláros csoportjai a kémiailag kötött vízhez, az -OH csoportokhoz kötődnek, míg az apoláros részek beborítják a felszínt, a hidrofóbbá vált felületén jó nedvesítés alakul ki a lakkréteg és a primer-rel borított felület között.

#### 4.2 Lakkfelvitel

Centrifuga segítségével, két lépésben visszük fel az egyenletes vastagságú lakkréteget. Az első lépés a lakkterítés 600rpm-en 2 másodpercig, a második lépés a szárítás 3-6000 rpm-en 30 másodpercig tart (9. és 10. ábra).



#### Fordulatszám



10. ábra A lakk centrifugálás folyamata

A lakkréteg vastagságát a lakkoldat szárazanyag tartalma, viszkozitása, a centrifuga fordulatszáma és a környezet hőmérséklete határozza meg. Az oldószer illékonysága kisebb mértékben, de szintén hat a film vastagságára. Kiválasztásakor újabban a polimerek oldhatóságán és a filmképzési tulajdonságok optimalizálásán kívül a környezetre, az egészségre való káros hatást is figyelembe veszik

A lakkfelvitel hibái:

- Striation (bordázat): sugárirányú színes vonalak, melyek vastagsága kb.20-30nm-el tér el a környezetétől,

- Lakkperem: Vastagság eltérés a kerület mentén , mely maximum 100-1000nm-el tér el a szelet közepén mért vastagságtól,.

- Ellipszis alakú mintázat radiális irányban. Szilárd részecskék, porszemek okozzák.

### 4.3. Lakkszárítás

A művelet célja a lakkfilmben megkötött oldószerek eltávolítása, a réteg tömörítése. Pozitív lakk esetén a hőkezelés tipikusan 90-95°C-on konvekciós kályhában történik, vagy 100-120°C u.n. hot plateen.

Az iparban mikrohullámú és infravörös kályhás szárítást használnak. Hot plate használata előnyös, mert gyors, nem képződik a lakkfelszínen kéreg, így az nem zárja el az elpárologtatandó oldószer útját, a művelet jól ellenőrizhető. Jó a termikus kontaktus a két sík felület között. A lakkvastagság kb. 25%-al csökken a lakkszárítás folyamata alatt.





Pontos szárítási hőmérséklet-idő paraméter párok szükségesek a lakkábra geometriai méreteinek reprodukálására. Az előhívás ideje is függ a szárítási hőmérséklet-idő paraméterektől az exponált területen, de függ a sötét terület korróziója is a fenti paraméterektől. Az exponálatlan területek oldódása rontja a kontrasztot (a lakk oldalfalak laposabbá válnak), valamint rontja a lakk kémiai ellenállóképességét is. A 100C<sup>o</sup>-os szárítás már nagymértékben roncsolja a fényérzékenyítő komponenst, magasabb hőmérsékleten már a kioldás sem lehetséges. (3. ábra)



12. ábra Pozitív fotólakk oldási sebessége a szárítási hőmérséklet függvényében az exponálást követően.

#### 4.4. Maszkillesztés, exponálás

Többmaszkos technológia esetén, a szeleten levő, korábban kialakított ábrához illesztik maszkon levő ábrát egy mikroszkóppal felszerelt maszkillesztő-berendezés segítségével. Az illesztő-berendezés exponáló része egy ultraibolya fényforrást tartalmaz, egy nagynyomású higanygőzlámpát, és egy kollimátor rendszert. Az intenzitás sűrűséget egy fényintegrátor állítja be automatikusan a maszkillesztő berendezésen. A kapott lakkábra kontrasztja a maszkhoz viszonyítva, az alkalmazott lakk tulajdonságától függ (lsd. az alábbi ábrát)

#### 4.5. Előhívás

A lakkrétegben az exponálás hatására kialakult látszólagos képből valóságos relief ábra képződik az előhívás során az exponált területek szelektív kioldása által. Előhívás után lakkal fedett- és fedetlen területek határán alakul ki az ábra oldalfala. Ennek meredeksége adja az ábra kontrasztot, minél meredekebb a fal, annál jobb a kontraszt, következésképen annál nagyobb a felbontóképesség. A forgalomban levő előhívó oldatok koncentrátumok, így további hígításra kerülnek. Az előhívási időt az előhívó oldat koncentrációja, a lakk réteg vastagsága és az exponáló dózis együttesen határozzák meg. Az említett paramétereket úgy kell megválasztani, hogy az előhívás ideje 25-50 sec között legyen. A kontraszt ilyen hívási idők mellett lesz optimális.

---



13. ábra Az exponálás hatása negatív illetve pozitív lakkoknál

### 4.6. Beégetés

A művelet stabilizálja az előhívott mintázatot, kémiailag ellenállóvá teszi a polimer filmet, valamint eltávolítja az oldószer maradványokat.

A fotólakk film plasztikus folyásának mértéke erősen függ az alkalmazott hőmérséklettől, ezt mutatja az alábbi ábra. Nemcsak az alkalmazott hőmérséklet, hanem a lakkábra magasság-szélesség aránya is befolyásolja a laterális méret megváltozását. Beégetéskor bizonyos fokú stressz is képződik a rétegben. Magasabb hőmérsékletű és hosszabb ideig tartó hőkezelés után nehezebb eltávolítani a lakkot a megfelelő oldószerben.



A nem beégetett, vagy az alacsony hőmérsékleten beégetett lakkréteg és maradványai leoldhatók az alábbi oldószerekben:

- aceton
- triklóetilén
- fenol alapú u.n. sztripperek

Magas hőmérsékletű beégetés esetén az alábbi oldási módszerek állnak rendelkezésre:

- N-metil-2pirolidon
- Füstölgő salétromsav
- Plazmás eltávolítás O2 plazmában

-

- Andrews

A gyakorlat célja: a hallgatókat megismertesse a legalapvetőbb mikrotechnológiában használatos vékonyréteg leválasztási eljárásokkal, azok teljesítőképességével, és az általuk létrehozott filmek funkcionális jelentőségével. A mérés során áttekintjük a fizikai és kémiai rétegleválasztási eljárásokat, és tipikus MEMS technológiában alkalmazott rétegeket hozunk létre szilícium alapszeletre, majd minősítjük azokat technológiaközi mérésekkel.

### 1. Alapfogalmak

Vékonyrétegeknek nevezzük a néhány nm-től az 1-2 μm vastagságig terjedő *folytonos* rétegeket, melyek a beborított felület minden pontján azonos szerkezeti és kémiai tulajdonságokkal rendelkeznek.

### A vékonyrétegekkel szemben támasztott követelmények:

- homogenitás (kémiai összetétel és a fizikai tulajdonságok azonossága a teljes rétegben)
- rétegvastagság egyenletesség a beborított felület egészén
- tapadás a hordozóhoz
- tömörség (általában kompakt, ún. tűlyuk-mentes rétegeket akarunk, de egyes esetekben pórusos réteg leválasztása is cél lehet)
- lépcsőfedés (a strukturált hordozó felületének egyenletes beborítása lásd 1. ábra)
- kis termo-mechanikai feszültség a funkcionális működés hőmérséklet tartományában
- speciális követelmények: pl. biokompatibilitás, nedvesedési tulajdonságok.

### A vékonyrétegek felhasználása:

- Mikroelektronika, félvezető gyártástechnológia
- Mikro-elektromechanikai rendszerek (érzékelők, beavatkozók, angol betűszóval MEMS)
- hőelvezető bevonatok
- Fotovoltaikus eszközök (napelemek)
- üveg és műanyaghordozóra leválasztott amorf és polikristályos Si és vegyület-félvezetők
- Si egy- és multikristályos napelemek
- optikai alkalmazások (szűrők, rácsok, antireflexiós rétegek, tükrök stb.)
- kopásálló bevonatok
- optikai elemek védelme (pl. leválasztott gyémántréteggel)
- szerszámok kemény bevonata (TiN, WC, gyémánt, gyémántszerű szénréteg)
- humán protézisek bevonata
- korrózióálló bevonatok
- dekorációs bevonatok



Az első öt pontban felsorolt eszközök (nagy bonyolultságú integrált áramkörök, optikai és mágneses adattárolók, fényforrások, érzékelők és napelemek) teljes, ill. döntő mértékben vékonyrétegekből épülnek fel. Ennek megfelelően a leválasztási technológiák az eszközökre jellemző méretek folyamatos csökkenésével és térbeli alakjuk bonyolultabbá válásával párhuzamosan fejlődnek.

#### A vékonyréteg leválasztási módszereket alapvetően két csoportra osztjuk:

### fizikai módszerekre és kémiai eljárásokra.

A fizikai módszerek közé tartoznak az olvadékból történő leválasztások és a vékonyréteg technikákban leginkább alkalmazott PVD (Physical Vapor Deposition) módszerek. A PVD technikákban a rétegleválás során szilárd (target) forrásból fizikai eljárással visszük gőzfázisba a leválasztandó anyagot, ez a gőz alacsony nyomású környezetben mozogva jut el a hordozó közelébe, ahol - többnyire kémiai reakció nélkül - leválik a kívánt hordozóra (szubsztrát).

A kémiai eljárások tovább oszthatók: elektrokémiai leválasztásokra és kémiai gőzfázisú rétegleválasztásokra, CVD (Chemical Vapor Deposition).

Természetesen léteznek olyan eljárások, amelyek a fenti két módszer kombinációjának tekinthetők. A fizikai és kémiai eljárások közül a teljesség és a részletes leírás igénye nélkül csak az iparban legelterjedtebben használt módszereket ismertetjük. Nem térünk ki az elektrokémiai leválasztásokra, és az ultra nagy vákuumot (p <  $10^{-7}$  mbar) igénylő - általában csak laboratóriumokban használt - rendszerekre.

### 2. Fizikai rétegleválasztások

### 2.1 Katódporlasztás

A katódporlasztás alapja egy ritkított térben, két elektróda között létrehozott önfenntartó villamos kisülés, plazma létrehozása. Ebben a ritkított térben az elektronok felgyorsulnak és ütköznek a – többnyire nemesgáz - atomokkal, amelyekről további elektronokat szakítanak le. Az így keletkezett pozitív ionok az erőtér gyorsításának hatására a katódba csapódnak és amennyiben energiájuk nagyobb a kötési energiánál, atomokat löknek ki onnan. Az így kilökött atomok a katód alatt elhelyezkedő anódon lévő hordozóra csapódnak. A folyamat feltétele a plazma létrejötte.

Rádiófrekvenciás (RF) porlasztást általában szigetelők porlasztásánál alkalmaznak. Egyenfeszültségű porlasztás (DC) esetén a szigetelő katód rövid idő alatt feltöltődne, ami megakadályozná a további porlódást. Ennek elkerülése érdekében a pólusok nagyfrekvenciás váltogatásával (13,56 MHz), az egyik fél periódusban az elektródákat elektronbombázás éri, ami semlegesíti a pozitív töltést. A pólusok váltogatása miatt a már porlasztott anyag is porlódik. Ennek mértéke azonban elhanyagolható, mert a katód felülete sokkal kisebb, mint az anódé, így a teljesítménysűrűség sokkal nagyobb itt, tehát a target porlódása lényegesen gyorsabb, mint a hordozóé (a katód önfeltöltődés miatt automatikusan nagy negatív feszültségre kerül). A rétegépülés lassúsága miatt azonban az egyszerű rádiófrekvenciás porlasztás nem kedvelt leválasztási mód. A porlasztás sebességének fokozására valósították meg a magnetronos porlasztást, mely eljárás a jelen technológiák között egyre nagyobb jelentőségre tesz szert.



1. ábra: A katódporlasztás sematikus ábrája

### A targeten lejátszódó folyamatok

- 1. Az ionok semlegesítődve visszaszóródhatnak.
- 2. A becsapódás következtében szekunder elektronok léphetnek ki a target anyagából, amelyek elérhetik a szubsztrátot is.
- 3. Az ion beépülhet a targetbe.
- 4. A becsapódás hatására a target atomszerkezete változhat. Létrejöhetnek intersticiális atomok, lyukak, és vegyület target esetén megváltozhat a target sztöchiometriája.
- 5. Végül, ami a porlasztás szempontjából az egyetlen közvetlenül is hasznos kölcsönhatás, az ionok atomokat lökhetnek ki a target felületéről. Ezek az atomok ezután kedvező esetben az anódon lévő hordozóra csapódva kialakítják a vékonyréteget. [Hahn, 1986]

### 2.2. Reaktív porlasztás

A reaktív porlasztás annyiban különbözik a fentebb vázolt nem reaktív porlasztástól, hogy a gáztérbe nem csak nemesgáz atomokat vezetünk, hanem a target anyagából porlódott atomokkal reagáltatni kívánt gázt is [Dr. Szikora Béla, Titán-nitrid vékonyrétegek reaktív fizikai gőzfázisú leválasztása. PhD értekezés, Budapest, 2000.]. Az így reakciótérbe került gáz - a nemesgáz atomjaihoz hasonlóan – ionizálódik. Az ionizált atomok a target gázfázisba hozott atomjaival, illetve azoknak ionjaival a hordozó felszínén vegyületet képeznek. Ez különbséget jelent a reaktív párologtatáshoz képest, mert míg a párologtatásnál a vékonyréteg anyagát képező molekulák a gáztérben alakulnak ki a reakció következtében, addig a reaktív porlasztásnál ez a folyamat nagy valószínűséggel a hordozó felszínén zajlik le.

A reaktív porlasztásnak nagy előnyei vannak a nem reaktív porlasztással szemben.

### 1. Lehetséges vegyületek leválasztása fém targetből.

Ez azért bír nagy jelentőséggel, mert a fém target használata lehetővé teszi a gyorsabb porlasztást. Nem kell attól tartani, hogy az ionok becsapódása következtében a target sztöchiometrikus összetétele megváltozik.

### 2. <u>Szigetelő vékonyrétegek választhatók le DC porlasztással.</u>

A vékonyréteg anyaga csak a felületen alakul ki. Ennek köszönhetően a target anyaga lehet fém. Fém target esetén alkalmazhatunk az ionbombázáshoz DC forrást is, amit szigetelő target esetében nem tehetnénk meg, mert a szigetelő hamar feltöltődne, ezzel lehetetlenné téve a további porlódást.

### 3. <u>A rétegek összetételét szabályozni lehet.</u>

Mivel a kialakuló réteg összetétele függ a porlasztás paramétereitől ezeknek a változtatásával széles skálán befolyásolhatjuk a kialakuló réteg tulajdonságait.

Természetesen, mint ahogyan a nemesgáz ionjai, a reakciógáz ionjai is többféle kölcsönhatásba léphetnek a target atomjaival. Ezek közül egy azonban egy kicsit eltérő. Ez az az eset, amikor a reakciógáz ionja beépül a targetbe. Amikor a beépülő ion nemesgáz, nem érzékelhetjük káros hatását, hiszen a további porlasztás hatására az visszakerül a gáztérbe. Más folyamat játszódik le a reakciógáz ionjai esetében. Itt ugyanis a keletkezett ion reakcióba léphet a target felszínén lévő reakcióképes atomokkal, gyakorlatilag ötvözve a felületet. Ezt hívják a target elmérgeződésének, és ezért van szükség időnként az elmérgeződött réteg tisztító porlasztással történő eltávolítására. Az elmérgeződés folyamata két szempontból káros a reaktív porlasztásnál:

• A reakciók hatására csökken a rétegépülés sebessége, ami tulajdonképpen az egyik fő erénye a reaktív porlasztásnak a rádiófrekvenciás porlasztással szemben, vegyület vékonyrétegek leválasztásánál.

• A porlódó réteg összetételének bizonytalansága miatt a folyamat nehezen reprodukálható teszik

A reaktív porlasztás tehát - az aktivált reaktív párologtatáshoz hasonlóan - rendkívül komplex folyamat. A leválasztott vékonyréteg összetételének paraméterfüggése még nem teljesen tisztázott. A nem reaktív porlasztással szemben itt a kialakult réteg egyenletességén és minőségén kívül, vegyületekről lévén szó figyelni kell a réteg sztöchiometriájára is.

A plazma összetétele az egyik leglényegesebb tényezője a folyamatnak. A plazmában végbemenő folyamatok, ütközések hatására különböző ionok és elektronok képződnek. A nemesgáz ionjai a különböző plazmaáramok hatására különbözőképpen gyorsulnak. A nem megfelelő energiájú ionok, ha energiájuk túl nagy, beépülhetnek a target anyagába, ha túl kis energiájuk van, nem képesek a target atomjait gőzfázisba hozni.

E két véglet közt is sokféle kölcsönhatás zajlik le. Általában a különböző teljesítményű plazmák hatására a reakciógáz máshogyan ionizálódhat. A sikeres reakció, vagyis a vegyület létrejötte szempontjából azonban nem mindegyik reakciógáz elem játszik szerepet. Ha a target kilökött atomjai úgy rakódnak le a hordozó felületén, hogy nem jut rájuk reakcióképes reakciógáz ion, akkor rontják a kialakuló réteg vegyület-fém arányát. Ahhoz, hogy ezek az ionok megfelelő számban és arányban keletkezzenek, sok porlasztási paraméter együttes beállítására van szükség.

Ezek:

- A plazma teljesítménye
- A reakciógáz mennyisége és aránya a porlasztáshoz használt nemesgázhoz viszonyítva, amit különösen nehéz beállítani, mivel a gáz mennyiségétől a kisülési áram nemlineárisan függ. [Szikora, 2000]
- A target-hordozó távolság

Mindezen paraméterek jó beállítása nagy körültekintést és pontosságot igényel. További kérdésként merülhet fel a kialakított rétegek reprodukálhatóságának és az összetételen kívül egyéb strukturális és mechanikai tulajdonságának szabályozása.

### 2.3. Magnetronos porlasztás

Létezik a klasszikus porlasztásoknál hatékonyabb, kisebb plazmateljesítménynél is jó hozamot biztosító, és ezzel nagyobb rétegépülési sebességet lehetővé tevő porlasztási mód, a síkmagnetronos porlasztás. Kialakítása annyiban különbözik a hagyományos RF és DC porlasztóktól, hogy a target mögött egy erős állandó mágnes helyezkedik el. (A mágneses tér előállítására elektromágnes is alkalmazható, de az állandó mágnes egyszerűbb megoldás.) A hagyományos módoknál a targetből kilökött szekunder elektronok elhagyva a target felszínét, egyenes

vonalon távoznak. Ezután a szubsztrát tartóba, vagy a hordozóba csapódnak nemkívánatos felmelegedést, esetleg sugárkárosodást okozva. Ezek az elektronok döntő többségükben úgy hagyják el a plazma területét, hogy nem okoznak ionizáló ütközéseket.

Ezeket az ionizáló ütközéseket igyekszik megsokszorozni a magnetron alkalmazása.

A magnetront úgy helyezik el a target mögött, hogy előtte legalább egy olyan terület keletkezzen, ahol a mágneses tér zárt erővonalai párhuzamosan futnak a katóddal. Ezen a területen a mágneses tér merőleges az elektromos térre. A mágneses erővonalak áthaladva ezen a területen, ideális esetben merőlegesen érkeznek a katód felületére.

Ezeknek az erőtereknek a hatására a q töltésű, m tömegű és a B mágneses térre merőleges  $v_0$  kezdősebességű részecske mozgása a következőképpen alakul: erre a töltött részecskére a Lorentz erő;  $F=qv \times B$  hat. Iránya merőleges a  $v_0$  kezdősebességre és B-re egyaránt. Amennyiben más erő nem hat a részecskére, az r<sub>g</sub> sugarú körpályán fog mozogni az F erő hatására, ahol

$$r_g = \frac{mv}{q}B \tag{1}$$

Ha kiszámítjuk ennek az értékét az ionizált Ar<sup>+</sup> részecskékre és az elektronokra, akkor azt kapjuk, hogy az Ar<sup>+</sup> körpályájának sugara hozzávetőleg 300-szorosa az elektron által befutott körpálya sugarának. Ennek köszönhetően, ha egy ion halad keresztül ezen a területen, akkor annak irányát ez az erő gyakorlatilag nem befolyásolja, az szinte egyenes vonalon folytatja útját, míg az elektronok pályája jelentősen módosul.



2. ábra: A mágneses erővonalak körül spirális pályán mozgó elektronok [Szikora,2000]

A kezdetben, nyugalomban lévő elektron (pl.: éppen most emittált szekunder elektron) mozgása a következőképpen alakul. Az elektromos tér gyorsító hatására felgyorsul, de ezzel egy időben hatni kezd rá a mágneses tér hatása is. A mágneses erő a fent leírtak szerint eltéríti az elektront és ciklois pályára kényszeríti. Ha elég erős a mágneses tér, az elektron sebességének iránya visszatérül a target irányába, és elhagyja a mágneses teret. Amint az elektron megközelíti a katód felületét az elektromos tér fékező hatása fog érvényesülni és így az elektron egy pillanatra megint nyugalomba kerül. Ekkor ismét felgyorsul, és a periódus kezdődik elölről.





3. ábra: Szekunder elektronok mozgása [Szikora, 2000]

A részecske maximális kitérése eközben a periodikus mozgás közben a 2. összefüggéssel számolható.

$$y_{\max} = \frac{1}{B} \sqrt{\frac{2m}{e} (V - V_T)}$$
<sup>(2)</sup>

ahol  $V_T$  a negatív targetfeszültség, V a sötéttér potenciálja  $y_{max}$ -nál, m pedig az e töltésű részecske tömege. Problémát jelenthet reaktív porlasztásnál, ha a mágnes túl erős, hiszen az elektronok kitérése a B mágneses tér erejével fordítottan arányos. Ha tehát a mágnes túl erős, nagyobb ionsűrűségű plazma, csak a targethez közel tud kialakulni, így a hordozót közelebb kell helyezni, kockáztatva ezzel a túl inhomogén réteg kialakulását.

A fent vázolt pályán mozgó szekunder elektronok addig mozognak periodikusan ezen a pályán, amíg egy Ar atommal nem ütköznek. Nem minden ilyen ütközés hatására jön létre Ar<sup>+</sup> ion, de a magnetron hatására az ionizációs hatásfok lényegesen megnő. Az ilyen módon csapdázott elektronoknak köszönhetően a target kisülési áramsűrűsége 10-100 mA/cm<sup>2</sup>-re nőhet a magnetron nélküli porlasztóforrások 1mA/cm<sup>2</sup>ével szemben.



**4. ábra:** Csapdázott elektronok tipikus pályája, és a target eróziójának jellegzetes képe [Szikora, 2000]

Jellegzetes a síkmagnetronos porlasztók targetjének eróziója (4. ábra). Erősen kopik a target a két mágneses pólus közti sávban és a target anyagának jelentős része felhasználatlan marad.

### 2.4. A porlasztásnál a kialakult réteg minősége sok paramétertől függ:

• <u>A hordozó hőmérséklete</u>. A hordozó hőmérsékletének emelésével egyre stabilabb és jobb szerkezetű réteg hozható létre. Egy bizonyos (anyagonként más és más) hőmérséklet fölött azonban a kialakult réteg minősége romlani kezd.

• <u>A vákuumtér qáznyomása</u>. Túl kis nyomás esetén a plazma nem képes kialakulni, vagy inhomogén lesz. E körül a nyomásérték körüli leválasztásoknál a plazma bizonytalansága miatt a leválasztott vékonyréteg reprodukálhatatlanná válik. Túl magas nyomás esetén ugyan kellő mennyiségű ion keletkezik a plazma fenntartásához és a kellő hozamú porlasztás biztosításához, de a részecskék szabad úthosszát a nyomás erősen csökkenti. Ennek hatására az ionok szóródnak, és nem, vagy csak igen kis energiával jutnak el a target felszínéig.

• <u>A target teljesítménysűrűsége</u>. Túl nagy teljesítménysűrűség esetén a hordozót érő elektronbombázás rontja a rétegminőséget.

• <u>A target-hordozó távolság</u>. Túl nagy távolság esetén a rétegépülési sebesség túl kicsi lesz a szóródások miatt, továbbá a nagy távolság következtében nagyobb az esély rá, hogy a hordozón kialakuló réteg szennyeződik. Kis távolság esetén a réteg egyre inhomogénebb lesz. Az optimális távolságot befolyásolják a berendezés paraméterei, és a targetből a hordozóra érkező atomok energiája.

• <u>A hordozó helyzete a mintatartón</u>. A berendezések kialakításakor törekednek a lehetőségekhez képesti legnagyobb egyenletességet lehetővé tenni a mintatartó területén, de általában a szélek közelében inhomogenitások mutatkoznak.

### 2.5. Vákuumpárologtatás

A vákuumpárologtatás lényege, hogy ritkított térben a leválasztani kívánt anyagot Joule-hő, elektronnyaláb, vagy lézer energiája segítségével gőzfázisba hozzuk és az a hordozó felületén kondenzálódik, kialakítva rajta a vékonyréteget.



5. ábra: A vákuumpárologtatás sematikus ábrája



<u>Párolgáshő</u>: A párolgáshő az a hőmennyiség, amely az egységnyi tömegű folyékony vagy szilárd anyag elpárologtatásához kell. Párolgásnál jelentős térfogat növekedés következik be. Így a párolgáshő egyik része az adott nyomáson zajló térfogat növekedésnek megfelelő külső munka végzésére fordítódik. Másik része a folyadék részecskéi közötti kohéziós erők legyőzése révén a rendszer belső energiáját növeli. Adott rendszer párolgáshője függ a hőmérséklettől, mégpedig magasabb hőmérsékleten csökken az értéke.

- <u>Telített qőz.</u> Az abszolút zérustól különböző hőmérsékleteken a folyadékok és szilárd anyagok felületéből is lépnek ki a gőzfázisba atomok és ugyanígy vissza is térhetnek oda. Zárt rendszerben adott hőmérsékleten dinamikus egyensúly áll be a távozó és visszatérő atomok között. Általánosan telített gőzön értjük azt a gőzt, amely saját folyadékával egyensúlyban van.
- <u>Gőznyomás.</u> A telített gőzök nyomása az úgynevezett telítési nyomás vagy gőznyomás (tenzió) a térfogattól független, az adott anyagra jellemző érték. A hőmérséklet növekedésével első közelítésben exponenciálisan növekszik.
- <u>Közepes szabad úthossz.</u> Azt a távolságot, amelyet a részecskék két ütközés között megtesznek közepes szabad úthossznak nevezzük. Ez statisztikus átlagérték, amelyik a hőmérséklettel egyenesen, a nyomással pedig fordítottan arányos. Az elvárás az, hogy a gőzrészecskék a forrástól a hordozóig egyenes vonalban repüljenek, saját részecskékkel és maradékgáz molekulákkal ne ütközzenek.
- <u>Kondenzáció</u>. A gőzforrást elhagyó részecskék megfelelő szabad úthossz esetén eljutnak a hordozóra. A kondenzáció jelensége a réteg kialakulása miatt fontos. Ahhoz, hogy a gőzrészecskékből szilárd fázisú réteg keletkezzen, energiájukat le kell adni. Ehhez a hordozónak elegendően "hidegnek" kell lenni, amit a gőzrészecskékhez kell viszonyítani, azaz néhány száz Celsius fok is lehet.

Hatékony gőzölés csak akkor lehetséges, ha a forrás gőznyomása 10<sup>-4</sup> mbar fölé kerül. Ahhoz, hogy a vákuumtérben lévő forrásanyag gőznyomása ezt az értéket elérje, energiaközlés szükséges. Az energiaközlés módja szerint két különböző típusú gőzölésről érdemes szót ejteni.

### 2.5.1. Ellenállás fűtésű gőzölés

A forrás megfelelő hőmérsékletének elérését ellenállásfűtés biztosítja. Az elektromos táplálás néhány volt feszültségen 10-200 A erősségű árammal történik. A forrás tulajdonképpen két részből áll, egyrészt a tartó és fűtő szerepet betöltő "csónak"-ból vagy spirálból, másrészt az ebbe helyezett párologtatandó anyagból. A csónakba helyezett anyag a nagyáramú hevítés hatására megolvad. A megolvasztott anyagot általában még tovább kell hevíteni ahhoz, hogy a gyakorlat számára megfelelő gőznyomást elérjük. Ezek a források nagyon egyszerűek és olcsók, sokféle anyag párologtatására alkalmasak, ezért nagyon elterjedtek. Hátrányuk, hogy szabályozásuk nehézkes, szennyezés forrásai lehetnek, és nem alkalmasak magas olvadáspontú anyagok párologtatására. A csónakok anyaga általában wolfram, molibdén, tantál, esetleg kerámia. A csónak anyagát a gőzölendő anyagnak megfelelően kell kiválasztani. Kerülni kell a csónak anyaga és a párologtatandó anyag közötti kémiai kölcsönhatást és ötvöződést.



www.mems.hu



6. ábra: Különböző típusú csónakok és fűtőszálak

Wolfram (vagy Mo) csónakot gyakran alkalmazzák szublimációs rétegleválasztásnál. Ebben az esetben a forrásanyag nem kerül olvadék fázisba, hanem gőznyomása a csónakban felhevítve, szublimálva éri el a 10<sup>-4</sup>mbar értéket.

Wolfram fűtőszálat kisebb berendezésekben, kis mennyiségű anyag gőzölésénél használnak. Itt a gőzölni kívánt anyagot kis darabkákban közvetlenül a fűtőszálra kell helyezni (un. lovasok formájában). Gőzölés alatt a felizzó fűtőszál megolvasztja a rajta levő anyagot, ami ennek hatására szétterül az izzószálon, és folyamatosan párolog el. Ez a technológia gyártásban elavultnak számít, mert nem megfelelően tiszta, körülményes és nehezen szabályozható.

### 2.5.2. Elektronsugaras gőzölés

A wolfram spirál katódból kilépő elektronok az elektromos térre merőleges, permanens mágnes által keltett mágneses tér hatására ívelt pályára kényszerülnek. Az eltérítés mértéke 230-270 fok. A vízhűtött tégelybe elhelyezett párologtatandó anyagba becsapódó elektronok rugalmatlan ütközés során átadják energiájukat az atomoknak, és megolvasztják azt. A vízhűtött tégely következtében úgy tekinthetjük, mintha a párologtatandó anyag saját anyagából készült tégelyben foglalna helyet. Így a tisztaság gyakorlatilag csak a forrásanyag eredeti tisztaságától függ.

Az elektronsugaras források tetszőlegesen magas olvadáspontú anyagok elpárologtatására is alkalmasak. Szabályozásuk könnyű és gyors. Hátrányuk, hogy a fékeződő elektronok röntgensugárzást keltenek. A forrásanyagot rendszerint méretre kell készíteni az elektronágyú tégelyének megfelelően, vagy granulátumból kell óvatosan összeolvasztani az elektronsugár segítségével a párologtatást megelőzően.



7. ábra: Elektronsugár forrás a jellegzetes 270°-os eltérítéssel

### 2.5.3. Lézeres gőzölés

Lézeres gőzölés során neodímium vagy excimer lézerek nagyenergiájú impulzusai adnak át energiát a target felületének. A fókuszált, 10-50 nanosec. hosszúságú fényimpulzusok akár gigawattos teljesítményt is elérhetnek az érintett területen. Ennek eredményeként szuperszonikus részecskesugár lökődik ki a target felületére merőlegesen. Ez a részecskesugár szétterjed, és a targettel szemben elhelyezett hordozón kondenzálódik. A nagy pillanatnyi teljesítmény következtében az egyes komponensek gőznyomásai nem játszanak szerepet, minden komponens kilökődik a targetből, ezért a target és a réteg elemösszetétele meg fog egyezni, így a módszer ötvözet rétegek készítésére is alkalmas. Kis nyomású háttérgázban is működőképes, így pl. oxidrétegek is kialakíthatók ezzel a módszerrel. Hátránya a viszonylag lassú rétegépülés és alapesetben csak kisebb minták vonhatók be vele egyenletes vastagságban.

### 2.5.4. Vegyületek gőzölése

Legtöbb esetben a leválasztani kívánt vékonyréteg anyaga megegyezik a forrás anyagával. Néhány esetben azonban vegyületek, ötvözetek leválasztására is szükség van. Ez a következő problémákat veti fel.

- Vegyületet forrásként használva a kémiai kötés felbomolhat, és más összetételben alakulhat ki a vékonyréteg. Pl.: SiO<sub>2</sub> forrást használva a kialakuló vékonyrétegnek nem lesz sztöchiometrikus az összetétele, SiO<sub>2-x</sub> réteg alakul ki.
- -Ötvözetből kiindulva nagy a valószínűsége annak, hogy adott hőmérsékleten az ötvözetet alkotó anyagoknak más a gőznyomása, ami eltérő sebességű párologtatást eredményez az egyes összetevőkre vonatkozóan, ezzel más összetételű réteget alakítva ki.
- -Ötvözet forrást használva további hátrány, hogy az összetevők eltérő sebességű párolgása miatt a forrás összetétele időben nem állandó, ezzel ellenőrizhetetlenné téve a rétegleválást.

A felmerülő problémákra jelent megoldást az együtt gőzölés külön forrásokból és a reaktív vákuumpárologtatás.



# 2.5.5. Reaktív vákuumpárologtatás

A reaktív vákuumpárologtatás abban különbözik a nem reaktív gőzöléstől, hogy a vákuumtérbe nem csak nemesgázt (többnyire Ar) vezetünk be, hanem a gőzölés során gőzfázisba hozott anyaggal reagáltatni kívánt gázt is. Ez a gáz a gáztérbe kerülve és a párolgó anyagokkal reakcióba lépve vegyületet képez és kialakítja a számunkra megfelelő összetételű vékonyréteget. (A bevezetett reakciógáz egyes esetekben nem kerül reakcióképes állapotba a vákuumtérben. A reakció elősegítése érdekében ezért egyes esetekben plazmát állítanak elő, hogy a gáztér ionizálása következtében kialakulhasson a megfelelő sztöchiometriájú réteg.)

### 2.5.6. Együttpárologtatás

Ötvözet vékonyrétegek kialakítására általában az együttpárologtatást szokás használni. Lényege, hogy az ötvözet anyagait külön tégelyekből gőzölik. Ennek előnye, hogy kiküszöböli az anyagonként különböző gőznyomásból eredő problémákat. Segítségével lehetőség nyílik a vékonyréteg vertikális összetételének folyamatos változtatására is, ugyanakkor a rétegleválasztási paraméterek helyes beállítása rendkívül nehéz.

### 2.5.7. A vákuumpárologtatásnál a kialakult réteg minősége sok paramétertől függ:

- <u>A hordozó hőmérséklete</u>: A hordozó hőmérsékletének emelésével egyre stabilabb és jobb szerkezetű réteg hozható létre. Egy bizonyos (anyagonként más és más) hőmérséklet fölött azonban a kialakult réteg minősége romlani kezd.
- <u>A vákuumtér gáznyomása</u>: A vákuum javulásával egyre tisztább réteget kapunk, hiszen a vákuumtérnek egyre kisebb a szennyező hatása
- <u>Hordozó mozgatása leválasztás közben</u>: A hordozókat általában egy speciális "bolygó" mozgással forgatják a forrás fölött, az egyenletesebb réteg kialakulása érdekében.
- <u>A target-hordozó távolság</u>: Általában a rétegminőség javítása érdekében a minél nagyobb távolság a kívánatos. Ekkor a rétegek vastagsága sokkal kisebb szórást mutat. Ehhez azonban nagyobb vákuumkamra kell, amit csak kiváló vákuum esetében alkalmazhatunk, hiszen a szabad úthossz a vákuum függvénye.
- <u>A hordozó helyzete a mintatartón</u>: A berendezések kialakításakor törekednek a lehetőségekhez képesti legnagyobb egyenletességet lehetővé tenni a mintatartó területén, de általában a szélek közelében inhomogenitások mutatkoznak.
- *Forrásanyag tisztasága:* Általában nagytisztaságú anyagok használata általános.
- <u>Téqely anyaqa</u>: A tégelyek anyagát úgy választják meg, hogy azok a lehető legkevésbé szennyezhessék el a forrásanyagot. Mindenképpen kis diffúziós állandójú anyagra van szükség, aminek vagy magas az olvadáspontja (W, Mo), vagy megoldható a rendkívül jó hűtése rétegleválasztás közben (Cu).

### 3.1. A CVD eljárások alapjai

A CVD<sup>1</sup> technikák közös tulajdonsága, hogy a leválasztandó réteget egy vagy több gázhalmazállapotú reagens (prekurzor) kémiai reakciójával állítjuk elő a **szilárd felületeken**. Mindig arra kell törekedni, hogy szilárd terméket eredményező gázfázisú reakciók ne játszódjanak le, mert az így leváló anyag tulajdonságai nem felelnek meg a vékonyrétegekkel szemben támasztott, a fentiekben felsorolt követelményeknek. Ideális esetben a CVD reakciókat szilárd termékű heterogén katalizált reakcióként definiálhatjuk, de ez sajnos csak nagyon ritkán valósítható meg.

Vizsgáljuk meg, milyen folyamatok játszódnak le egy leválasztás során!

- 1. anyagtranszport a felületre (reagensek)
- 2. adszorpció
- 3. migráció (vándorlás a felületen: adszorpció-deszorpció)
- 4. kemiszorpció
- 5. kémiai reakció
- 6. deszorpció
- 7. anyagtranszport a felületről (melléktermékek)



**8. ábra:** A CVD eljárás során lejátszódó folyamatok áttekintése a SiO<sub>2</sub> leválasztásának példáján keresztül Az egymást követő lépések közül a sebesség meghatározó lépés vagy a transzportfolyamat (reagens vagy termék), vagy a kémiai reakció, míg az anyagszállítást meghatározhatja a makroszkópikus áramlás, illetve a leválasztandó felület feletti mozdulatlan (nagyon lassan mozgó) gázrétegben történő diffúzió is.

A CVD technikák áttekinthetők a két a legfontosabb szempont szerint csoportosításban, azaz a sebesség meghatározó folyamat alapján, illetve az aktiválás módja szerint. Ennek megfelelően beszélhetünk az üzemszerű körülmények között meghatározó transzportfolyamatokról, a kemiszorpcióról, illetve a kémiai reakció által kontrollált folyamatokról. Természetesen minden reaktorban beállíthatóak olyan körülmények is, ahol más a sebesség meghatározó lépés, de az ekkor leváló anyag általában nem tekinthető vékonyrétegnek (lásd a leírás elején felsorolt követelményeket). Az aktiválás történhet termikusan (CVD, APCVD<sup>2</sup>), RF plazmával (PECVD, MWCVD<sup>3</sup>), foton besugárzással (PHCVD<sup>4</sup>), illetve ezek kombinációival.

Nézzünk meg egy-egy jellegzetes példát!

# 3.2. A CVD eljárások jellemző típusai a sebesség-meghatározó folyamatok alapján

# Sebesség meghatározó folyamat az anyagtranszport

Erre a típusra jó példa az 1bar nyomáson üzemelő, termikusan aktivált CVD (APCVD). A hűtött falú reaktor téglatest vagy henger alakú, amelyben halogén lámpákkal vagy hagyományos ellenállásfűtéssel melegítik a minta hordozóját. Ezzel többé-kevésbé biztosítható, hogy a kémiai reakcióhoz szükséges hőmérséklet csak a minta felületén alakuljon ki. A nagy nyomás miatt a gáztérben a közepes szabad úthossz kicsi (~10-<sup>7</sup>m), ezért az ütközések számának csökkentése, azaz a gáztérbeli reakció minimalizálása érdekében erősen higított reagensekkel (<0. 01%) dolgozunk. Ne felejtsük el, hogy a gáztér a fűtőtest környezetében felmelegszik. A reagensek a felületre makroszkopikus áramlással, illetve a minta felett a súrlódás miatt lassan mozgó gázrétegben kizárólag diffúzióval jutnak el. Tekintsük, például a makroszkópikus áramlás 1%-ánál kisebb áramlási sebességgel áramló gázt mozdulatlan közegnek és vizsgáljuk meg, hogyan alakul a térben az sebesség eloszlási profil (x.3.2. ábra). Az egyszerűbb, téglatest alakú reaktorban annak teljes hosszában lamináris áramlást feltételezve a súrlódás miatt az áramlás irányában folyamatosan vastagszik a minta feletti mozdulatlannak tekintett gázréteg. (A pontosság kedvéért megjegyezzük, hogy a fűtőtest felett haladó gázrétegben a fűtőtest és a fal közötti hőmérséklet gradiens hatására konvekciós áramlás indul meg, ami a fő áramlási irányra szuperponálódva spirális alakú áramlási profilt eredményez.) A kijelölt határréteg alakja a távolság parabolikus függvénye. Ugyancsak parabolikusan függ a makroszkopikusan mérhető áramlási sebességtől, csak azzal fordítottan arányos.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> PHCVD – photon induced CVD



<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> APCVD – atmospheric pressure CVD

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> PECVD – plasma enhanced, MWCVD – microwave CVD

$$\delta(x) = \left(\frac{\mu x}{\rho v_0}\right)^{1/2} \tag{3}$$

ahol μ a kinematikai viszkozitás és ρ a sűrűség.



9. ábra: A mozdulatlan gázréteg kialakulása párhuzamos falú (a) és szűkülő CVD reaktorban (b)

A minta felületére irányuló, a mozdulatlan gázrétegbeli transzport egyenesen arányos a diffúziós együtthatóval és a koncentráció gradiensével (lásd Fick I), tehát az egyenletes rétegleválasztás biztosításához a mozdulatlan gázréteg vastagságát kell egyenletessé tenni és a képzeletbeli mozgómozdulatlan határfelületen azonos koncentrációt kell biztosítani. Ez a makroszkopikus áramlás x irányban való növelésével érhető el, azaz az áramlási keresztmetszet x irányú csökkentésével (például a hordozó fűtőtest megdöntése, x.3.2. ábra). Az atmoszférikus reaktorokra jellemző, hogy a rétegnövekedés sebességét a legtöbb esetben az áramlási és a diffúziós anyagtranszport határozza meg. Így a leválasztott rétegek egyenletessége optimális esetben is csak ±10%-os.

Döntően az atmoszférikus leválasztási technikához tartoznak a fénnyel gerjesztett (photon assisted - PHCVD, laser assisted - LACVD) technikák is, amelyekben a kémiai reakcióhoz szükséges aktiválási energiát fény besugárzása adja. Ez lehet a szubsztrát felszínének lokális hőmérséklet-emelése, de lehet az adott kémiai reagens szelektív aktiválása is egy megfelelően kiválasztott hullámhosszú fénnyel.

### Sebesség meghatározó folyamat a kémiai reakció

Az alacsony nyomáson működő berendezések esetén jellemzően erről beszélhetünk. A diffúziós együttható értéke:

$$D = \frac{1}{3}c\lambda$$
, ahol  $c = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$ ,  $\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2\pi d^2 p}}$  (4)

c a molekulák átlagsebessége,  $\lambda$  a közepes szabad úthossza, m a tömege, d az átmérője, k a Boltzmannállandó, p a nyomás,



Ennek megfelelően a diffúziós állandó a nyomással fordítottan arányos, így a diffúziós anyagtranszport sebessége 3-4 nagyságrenddel nő az atmoszférikus megoldáshoz viszonyítva. Ez a gyakorlatban elegendő ahhoz, hogy a csökkentett nyomású reaktorokban olyan körülményeket állítsunk be, ahol a kémiai reakció a sebesség meghatározó folyamat. A reakcióhoz szükséges aktiválási energiát több módon biztosíthatjuk:

- tisztán termikusan, a megfelelő hőmérséklet beállításával (LPCVD)
- rádiófrekvenciás és mikrohullámú plazmagerjesztéssel a 10kHz-MHz tartományban, (PECVD illetve MWCVD) alacsonyabb hőmérsékleten.

Ezeknél a leválasztásoknál (0.1 – 1mbar tartományban) általában tömény reagensekkel dolgozunk. A kis nyomású technikákra jellemző a jó lépcsőfedés (lásd korábban), és a transzportfolyamatoknál jobban kontrollálható kémiai reakció miatt (a hőmérséklet és a plazmasűrűség is kiválóan szabályozható) nagy felületeken is egyenletes rétegleválási sebesség érhető el (<±5% inhomogenitás). Az LPCVD leválasztási technika nagy előnye, hogy egészen változatos geometriájú felületekre is jól alkalmazható, ezért a nagy átbocsátóképességű, sok mintát tartalmazó ("batch") műveletekben használják.

### Sebesség meghatározó folyamat a kemiszorpció

A CVD technológiák különleges, de az utóbbi években a mikroelektronikai iparban egyre jobban elterjedt módszere az atomi réteg leválasztás (ALD, ALCVD, régebben atomi rétegepitaxia: ALE). Itt a reagenseket egymástól semleges közeggel elkülönítve, felváltva engedik a reaktortérbe (12. ábra). A reaktorban szigorúan olyan hőmérsékletet kell beállítani, amelynél az adott reagens csak egy monorétegben kemiszorbeálódik a hordozó felszínén. Kisebb hőmérsékleten már az adszorpció sem megfelelő, vagy kondenzációs folyamatok játszódhatnak le. Magasabb hőmérsékleten a deszorpció, vagy a reagens teljes bomlása jelenti a felső hőmérsékleti határt. Az előbbi folyamatok által megszabott szűk hőmérsékleti tartományt a szakirodalom ALE, illetve ALD tartománynak ("ALE, ALD window") hívja. Ha két reagensből hozzuk létre a vékonyréteget, az első lépésben az egyik reagenst "kemiszorbeáltatjuk" a felületen, ezután kiöblítjük a rektort, majd a harmadik lépésben a második reagenst vezetjük be. Egy újabb öblítéssel véget ér a ciklus, amelyik ideális esetben egy monoréteg leválását eredményezi. A leválasztási ciklusok számával pontosan beállítható a réteg vastagsága (egy-egy lépés időtartama néhány 100ms). Az ALD technológiák fejlesztésének döntő része a fenti követelményeknek megfelelő prekurzorok szintézise. A fém-organikus vegyületek alkalmazása ugyanakkor sok kockázatot is magában hordoz: jellegzetes következmény a rétegek szénnel való szennyezettsége, és gyakran előfordul, hogy a nagy ligandumok térbeli árnyékoló hatása miatt egy ciklusban nem tud kialakulni egy teljes monoréteg. Jellegzetes fém-organikus vegyületek a kelát szerkezetű 1,3 diketon komplexek. Leggyakoribbak az acetil-aceton fém-kelátok, pl. a dietil-cink, dietil-alumínium.







10. ábra. Az ALD eljárás sematikus folyamatai

### 3.3. Jellemző CVD reaktortípusok

A félvezető technológiában legelterjedtebb reaktortípusok a magas hőmérsékletű kvarccsöves kályhák átépítésével született horizontális reaktorok. Nagy előnyük a tömeges megmunkálás lehetősége. Tipikus képviselőik az LPCVD berendezések, amelynek sematikus felépítése látható a x.3.4. ábrán. A horizontális reaktorok legfontosabb elemei:

- Vízhűtött ajtók és tömítések a kvarccső vákuumtömörségének érdekében
- Három zónás ellenállásfűtés a kvarctartály körül: a három zónás hőmérsékletszabályozás nagyobb hőmérséklet-homogenitást tesz lehetővé a reaktortérben (általában 0.1 – 0.5°C pontosság 1200°C-ig)
- Kétlépcsős vákuumrendszer
- Nagy pontosságú nyomásszabályozás és vákuumszelepek
- Gázvezérlő rendszer: szelepek és tömegáramlásszabályozók
- Központi vezérlés



**11. ábra:** Az LPCVD berendezés vázlatos felépítése<sup>5</sup>

<sup>5</sup> http://www.circuitstoday.com/chemical-vapour-deposition-cvd



---

Horizontális reaktornak tekinthető az atmoszférikus nyomáson működő APCVD berendezések kialakítása is. Ebben az esetben a hőmérsékleti aktivációt, a mintatartóba épített fűtőtest vagy a reaktortartályon kívül elhelyezkedő indukciós fűtés vagy infraforrás biztosítja. A rendszer sematikus felépítését az x.3.5. ábra mutatja.



12. ábra: Az APCVD berendezés vázlatos felépítése

A plazmával segített CVD eljárás megvalósítására alkalmas berendezések között mind horizontális, mind egy / néhány szelet megmunkálására alkalmas párhuzamos szerkezetű (paralel plate) reaktorokat is találunk. A x.3.6. ábrán egy "egyszeletes", plazmagerjesztéses reaktor felépítése látható.



13. ábra: Egy "egyszeletes" PECVD berendezés vázlatos felépítése

További reaktortípusok:

NEMS

M E

- Hordó típusú epitaxiás reaktorok
- Egyszeletes sík mintatartós berendezések
- Nagysűrűségű (ICP: induktívan csatolt plazma) plazmás reaktorok (HDP)
- Klaszter berendezések: több technológiai lépés végrehajtására alkalmas teljesen automatizáltan

### 3.4. A félvezető technológiában alkalmazott gyakori rétegek

Alkalmazás	Réteg	Elvárások	Módszer
Sekély árok-szigetelés marásmegállító réteg	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Nagy sűrűségű réteg, amely megakadályozza az oxidációt	CVD
Sekély árok-szigetelés feltöltő réteg	SiO <sub>2</sub>	Nagy sűrűségű réteg jó árokfeltöltési tulajdonságokkal	HDP
Poli-szilícium gate antireflexiós réteg	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Optikai paraméterek	CVD
Köztes szigetelő és marásmegállító réteg	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Nagy sűrűségű réteg, jó diffúziós gát, szelektív marási tulajdonságok a SiO <sub>2</sub> - hoz viszonyítva	HDP
Köztes szigetelő réteg	P vagy B-P doppolt SiO <sub>2</sub>	Repedések nélküli vastag réteg	PECVD
Köztes szigetelő	SiO <sub>2</sub>	Jó árokfeltöltési tulajdonságok	HDP
Köztes szigetelő réteg alumínium vezetékezéshez	FSG vagy SiOC	Alacsony dielektromos állandó (low k)	HDP vagy PECVD
Köztes szigetelő réteg damaszkuszi réz vezetékezéshez	Si₃N₄ vagy SiC	Alacsony dielektromos állandó (low k) és szelektív marási tulajdonságok	PECVD
Passziváló réteg	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Jó diffúziós gát	PECVD



### 3.5. A leggyakoribb CVD reagensek, rétegek és tulajdonságaik<sup>6</sup>

Réteg	Reagensek	Rendszer	Összetétel	Lépcsőfedés	Hőmérséklet [°C]
Al	TIBA, DIBAH, DMAH	LPCVD		konform	<250
Cu	Cu(hfac) <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> or Cu <sup>1</sup> (hfac)L	LPCVD		konform	350-450
Si	SiH <sub>4</sub>	APCVD	kristályos		950-1,050
	SiCl <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	APCVD	kristályos		1,050-1,150
	SiHCl <sub>3</sub>	APCVD	kristályos		1,100-1,200
	SiCl <sub>4</sub>	APCVD	kristályos		1,150-1,250
	SiH <sub>4</sub>	LPCVD	kristályos		550-700
	SiH <sub>4</sub>	LPCVD	poli-kristályos	konform	580-650
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>		PHCVD			50-250
	$SiH_4 + NH_3$	PECVD	SixNyHz	nem konform	250-350
	$SiH_4 + NH_3 + N_2O$	PECVD	Si <sub>x</sub> O <sub>y</sub> N <sub>z</sub>	nem konform	250-350
	$SiCl_2H_2 + NH_3$	LPCVD	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (H)	konform	700-800
SiO <sub>2</sub>	SiH <sub>4</sub> +N <sub>2</sub> O	PHCVD	SiO <sub>2</sub>		50-200
	$SiH_4 + O_2$ or $SiH_4 + N_2O$	PECVD	SiO <sub>1.9</sub> (H)	nem konform	250
	TEOS + $O_2$	PECVD	SiOx	konform	400
	TEOS + $O_2$	APCVD	SiO <sub>2</sub> (-OH)	izotróp áramlás	400
	$SiH_4 + O_2$	LPCVD	SiO <sub>2</sub> (H)	nem konform	450
	TEOS + O <sub>2</sub>	LPCVD	SiO <sub>2</sub> (-OH)	konform	700
	$SiCl_2H_2 + N_2O$	LPCVD	SiO <sub>2</sub> (CI)	konform	900
	O <sub>2</sub> or H <sub>2</sub> O	Thermal	SiO <sub>2</sub>	konform	700-1,200
TiN	TiCl <sub>2</sub> + NH <sub>3</sub> or TiCl <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> or	LPCVD		konform	400-700, or
	TDMAT + NH <sub>3</sub>				>700
W	$WF_6 + SiH_4$ or $WF_6 + H_2$	LPCVD		konform	400-500

<sup>6</sup> Referencia: <u>http://www.icknowledge.com/</u> TIBA: tri-isobutyl aluminium

DIBAH: Diisobutylaluminium hydride

TEA,TMA: tri ethyl/methyl aluminum

DMAH: dimethylaluminum hydride

TDMAT: Tetrakis(dimethylamino)titanium

TEOS: Tetraethyl orthosilicate

A gyakorlat célja: A szilícium megmunkálási technikái közül a nedves- és száraz marási eljárások megismerésével, karakterizálásával a hallgatók átfogó képet kapnak a különböző mikromechanikai eszközök előállításának alapjairól.

### 1. Ábrakialakítás

A mikromegmunkálás célja, hogy a hordozóban (tömbi szilíciumban) vagy a szilícium szeletet felületére leválasztott fém, vagy szigetelő vékonyrétegben alakítsunk ki szerkezeti elemeket. Az előbbit tömbi, az utóbbit felületi mikromechanika néven említi az irodalom. Mindkét technikában a rétegek megmunkálásához ún. maszkoló, fényérzékeny lakk ábra előzetes kialakítására van szükség. A lakkábra kialakítását fotólitográfiás úton végezzük (lásd Fotólitográfia c. laborgyakorlat). Az ábra átvitele a vékonyrétegbe történhet szubtraktív módon (1. ábra), vékonyréteg marással, vagy additív módon ún. "lift-off" technikával (2. ábra). A vékonyréteg kémiai tulajdonságát figyelembe véve alkalmazzuk az egyik, vagy a másik módszert. A szubtraktív eljárások során használunk maróelegyeket ("nedves marás"), ill. gáz halmazállapotú, plazmás eljárásokat ("száraz marás"). A vékonyrétegek marásakor gyakran használjuk a technikailag legegyszerűbb nedves szubtraktív módszert, de speciális esetekben (ha oldalirányú marás nem megengedhető) a száraz marást alkalmazzuk. A hordozó marásakor a kialakítandó struktúra geometriájának függvényében dönthetünk arról, hogy melyik marási eljárást használjuk.







### 1.1 Szubtraktív ábrakialakítás

A szubtraktív ábrakialakítás során kialakulhatnak izotróp, ill. anizotróp jellegű marási profilok (3. ábra). A kétféle marási profil között - különösen a fizikai és kémiai hatásokat ötvöző plazmás eljárások során - átmeneti állapotok is léteznek, ilyenkor a marás "anizotrópia fokát" határozzuk meg, melyet a marás mélysége (y) és az oldalirányú alámarás (x) hányadosaként definiálunk.





3. ábra: Izotróp (x = y, bal oldalon) és ideálisan anizotróp ( y >> x, jobb oldalon) marási profil. A középső ábra részlegesen anizotróp jelleget mutat.

### 1.2 Additív ábrakialakítás

Az additív ("lift-off") ábrakialakítás során először alakítjuk ki a lakkábrát, és erre a mintázatra választjuk le a fém vékonyréteget. A leválasztott vékonyréteg jól tapad a lakkábrák közötti területen a felülethez. Megfelelő oldószerben való áztatásnál a lakkábra feloldódik, a tetején levő vékonyréteg pedig leúszik a felületről. A lift-off technikával létrehozott ábra ellentétes kontrasztú a szubtraktív uton kialakított ábrához képest. A művelet során fontos, hogy a lakkábra oldalfalán a leválasztott vékonyréteg ne legyen folytonos, azaz a lépcsőfedés ne legyen ideális (4.a ábra). Bővebben lásd Rétegleválasztások c. gyakorlat. Azonban gyakran előfordul, hogy a lakkábra alakja nem megfelelő, vagyis ki tud alakulni a lakkábrát beborító folytonos fémréteg, ami megakadályozza az oldószer bejutását a lakkábrához. Kettős réteg (pl. alumínium és lakk) együttes alkalmazásával ez a jelenség elkerülhető, amikor is a kialakított lift-off ábragomba alakú lesz, a segédréteget izotróp módon történő marása következtében (4.b ábra). A leválasztott vékonyréteg nem folytonos, hanem elszakad a lakkábra éleinél.



4. ábra: Egyszerű és két segédréteges szerkezet lift-off technikájú ábrakialakításhoz

#### 1.3 Általános követelmények vékonyrétegek marásakor

A marószerekkel és marási eljárásokkal szemben az alábbi általános követelményeket tartjuk szem előtt:

a.) A marási sebesség a hordozó teljes felületén egyenletes legyen,

b.) A marószer nagy szelektivitást mutasson a maszkoló rétegként használt anyagra nézve,

c.) A marószer nagy szelektivitást mutasson a vékonyréteg hordozójára nézve is (v<sub>réteg</sub>/v<sub>hordozó</sub> > 10...100),

d.) A megmunkálandó vékonyréteg karakterisztikus méretének megfelelő legyen a marási sebesség (tipikusan 0,1-1µm/perc),

e.) A marási folyamat, a kémiai reakció kontrolálható legyen, ne a transzportfolyamat (diffúzió) legyen a meghatározó, hanem a reakció kinetika.

# 2. Nedves kémiai marások

A nedves kémiai marások többnyire izotróp jellegűek, egyes marószerek az egykristályos szerkezetű anyagokat anizotróp módon marják. Az alábbiakban a vékonyrétegek és a tömbi Si marására mutatunk be néhány jellegzetes példát.

### 2.1 Vékonyrétegek marása

A Si félvezető ill. MEMS technológiákban leggyakrabban előforduló vékonyrétegek egyrészt szigetelő anyagok: SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, polikristályos-szilícium, másrészt fémek: Ti, W, Mo, Pt, Pd és ezek szilicidjei, alumínium, arany, permalloy (Ni:Fe=81:19). A marószerekről ill. a marási eljárások jellemző paramétereiről számos információ áll rendelkezésre az irodalomban [1], itt csak néhány példán mutatjuk be a szubtraktív ábrakialakítás jellegzetes technikáit.

### Sztöchiometrikus szilícium-nitrid (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) marása

a.) Tömény (48%) HF-ban – tipikus marási sebesség: 5-6nm/perc

 $Si_3N_4 + 18HF \rightarrow H_2SiF_6 + 2(NH_4)_2SiF_6$ 

b.) 85%-os foszforsavban 140-160°C fokon – tipikus marási sebesség: 40-50nm/perc

 $3Si_3N_4 + 27H_2O + 4H_3PO_4 \rightarrow 4(NH_4)_3PO_4 + 9H_2SiO_3$ 

### Szilícium-dioxid (SiO<sub>2</sub>) marása

a.) HF vizes oldatában – a HF koncentráció a sebességmeghatározó SiO<sub>2</sub> +6HF  $\rightarrow$  H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> +2H<sub>2</sub>O

b.) Pufferelt HF oldatban - NH<sub>4</sub>F, mint puffer állandóan tartja az oldat pH értékét, és ezzel a HF koncentrációt (v = ~0,1 $\mu$ m/perc)

 $SiO_2 + 4HF + 2 \text{ NH}_4F \rightarrow (\text{NH}_4)_2SiF_6 + H_2O$ 

### Alumínium marása

- a.) Savban: 2AI +6H<sup>+</sup>  $\rightarrow$  2AI<sup>3+</sup> 3H<sub>2</sub>
- b.) Lúgban: 2AI +2OH<sup>-</sup> +  $6H_2O \rightarrow 2[AI(OH)_4]^- + 3H_2$

### 2.2 Egykristályos- és polikristályos szilícium izotróp marása

### 2.2.1. Marási mechanizmus:

A salétromsav oxidálja a Si felületét, majd a HF feloldja a kialakult szilíciumdioxidot (a maróelegy összetételének függvényében változtatható a marási sebesség – 5.a ábra).

 $3Si+4\ HNO_3+18HF \rightarrow 3H_2SiF_6+4NO+8H_2O$ 



5. ábra: A "polimaró" marási sebessége [nm/perc] az összetétel függvényében (a.); Tipikus izotróp marási profil keresztmetszete (b.)

### 2.2.2 Pórusos Si készítése és kioldása

Pórusos Si elektrokémiai úton, HF tartalmú elektrolitokban állítható elő. Az elektrokémiai cella egy lehetséges elrendezését mutatja a 6.a ábra. Kísérleti tapasztalatok szerint a Si-ot anódnak kapcsolva kis áramsűrűség mellett a szilícium ellenállásától függően (J = 1-100mA/cm<sup>2</sup>) - mely értelemszerűen kismértékű polarizációt is jelent - a Si lokálisan egyes felületi pontokban kezd oldódni. Ezekből a helyekből kiindulva, a felületre merőleges irányban kis, szabálytalan csatornák alakulnak ki. A pórusos szilícium képződésekor hidrogén gáz is fejlődik. Az elektrokémiai oldódási folyamatában 2 töltéshordozó vesz részt.

Az anódikus oldás eredményeként néhány nm átmérőjű csatornákból és hasonló vastagságú egykristályos Si falakból álló szerkezet jön létre (lásd 6.b ábra). Nagyobb áramsűrűségnél 4 töltéshordozó vesz részt a Si oldásában, a Si felületen egy oszcilláló reakcióban oxidáció és oxidoldási periódusok követik egymást, következésképen hidrogénfejlődés nem történik (elektorpolírozás).



6. ábra: Elektrokémiai cella pórusos Si készítéséhez (a.), keresztmetszeti (b.) és planáris (c.) felvétel adalékolt p+ egykristályban kialakított pórusos szerkezetről

A Si anódikus oldásának feltétele, hogy az elektrolit-Si felülete felé lyukáramlás induljon el. Az anódos polarizáció a p és p<sup>+</sup> szeleteket a félvezető elektrolit átmenetet nyitó irányban feszíti elő, ezért mindkét típusú szubsztrátumból előállítható pórusos réteg. A záró irányban előfeszített n-típusú Si-elektrolit átmenetnél, a lyukak hiánya miatt, csak a letörési feszültségnél, oldódik a szilícium lokálisan a felületi kristály hibák környezetében, melynek eredményeként egy durvított érdes felületet kapunk. Az n-Si felület megvilágításával mégis előállítható pórusos szilícium réteg, mert a fénnyel generált töltéshordozó párok biztosítják a szükséges töltéshordozókat. (Erősen adalékolt n<sup>+</sup> (c<sub>foszfor</sub>>10<sup>18</sup>/cm<sup>3</sup>) Si-ból is előállítható pórusos rétegen át az elektronok a felületről alagúteffektus révén jutnak a tömbbe, az elektrokémiai reakcióhoz szükséges lyukakat a felületen hagyva.)

Az elfogadott pórusképződési modellben a pórusképződésért a marás kezdetén a Si felületen kialakuló atomi lépcsőkőn kialakuló térerő eloszlás a felelős, mely a pórusok növekedésével egyre markánsabb lesz. P-típusú szilíciumban a pórusok közötti Si falak vastagsága a tértöltési réteg vastagságának kétszeresével összemérhető, így töltésátlépés csak a pórusok alján játszódik le. A hidrogén felszabadulással járó reakciót jelentős mértékben lassíthatja, ill. kontrollálhatatlanná teheti a kialakuló gázbuborékok véletlenszerű megtapadása, melynek eredményeként a megmunkálandó felületen inhomogén réteg alakulhat ki. A felületi feszültség csökkentésével a buborékok könnyebben szakadnak le a felületről, ezért az elektrolitokba különböző adalékokat, legtöbbször etilalkoholt tesznek.

A pórusos Si legvalószínűbb képződési mechanizmusa [3] p típusú Si-ban az alábbiak szerint írható le:





vw.mems.hu

### 2.3 Si egykristály anizotróp marása

### 2.3.1 Si lúgos marása

A lúgos marási technika előnye az eljárás egyszerűsége és a különböző kristálytani irányokba mutató anizotrópia, amely megfelelő geometriai tervezéssel pontosan definiált méretű üregek, csatornák, membránok, félhidak, stb. előállítására ad lehetőséget. Az anizotrópia egyúttal komoly korlátot is jelent a tetszőleges geometriájú eszközök előállításában és a módszer az alkálifémek használata miatt a félvezető technológia megmunkálási sorába sem illeszthető.

A Si egykristály jellemző tulajdonsága, hogy lúgokkal mutatott reakcióképessége a kristálytani irányok függvénye. A Si lúgokban összetett redoxrekcióban oldódik, mely a mechanizmusok részletes ismertetése nélkül az alábbi részfolyamatokra bontható. A felületi Si atom oxidációja 4 elektron leadásával megy végbe:

 $Si + 4OH^{-} \rightarrow Si(OH)_{4} + 4 e^{-}$ 

A Si elektrolit egyensúlyi állapot kialakulásakor a Si lehajló sávszerkezete miatt a vezetési sávban levő 4 elektron a Si felületénél levő potenciálvölgyben marad és az alábbi redukciós lépésben vesz részt:

 $4H_2O + 4 e^- \rightarrow 4 OH^- + 2 H_2$ 

A Si(OH)<sub>4</sub> erős lúgokban (12-es pH felett) szilikát komplexet képez:

 $Si(OH)_4 + 2OH^- \rightarrow SiO_2(OH)_2^{2-} + 2H_2O$ 

Ennek megfelelően a bruttó reakció így írható fel:

 $Si + 2OH^- + 2H_2O \rightarrow SiO_2(OH)_2^{2-} + 2H_2$ 

A reakció sebesség meghatározó lépése a Si(OH)<sub>4</sub> kialakulása, melyet a felületi Si atomok tömb felé mutató Si-Si kötéseinek energiája és a "dangling" kötések felületegységre eső száma határoz meg. Mivel a felületi Si atomok Si-Si kötéseinek energia szintje az  $E_{\sigma(SiSi)(111)} << E_{\sigma(SiSi)(100)} < E_{\sigma(SiSi)(110)}$  szerint alakul, az (100) síkok

marási sebessége a marás hőmérsékletétől függően az (111) síkokénak 40-100-szorosa (7.a ábra). A gyakorlatban leginkább elterjedt marószer az 5-60%-os KOH oldat, melyet tipikusan 60-80°C-on használnak.



7. ábra: KOH marószer marási sebességének kristálytani irány szerinti függése polár koordinátákkal ábrázolva (a.); tipikus lúgos marási profil keresztmetszeti SEM felvétele (100) orientációjú Si felület esetén (b.)

### 2.3.2. Marásmegállítás adalékolással

Mint a fentiekben láttuk az oxidációs lépés során keletkező elektronok a redukciós lépés meghatározó komponensei. Erősen adalékolt p<sup>+</sup> szilíciumban (c<sub>bór</sub> > 10<sup>19</sup>/cm<sup>3</sup>) a rendkívül keskeny, atomi méretű tértöltési rétegen az első, oxidációs lépésben leadott elektronok alagúteffektussal a tömbbe jutnak és ott a feleslegben lévő lyukakkal rekombinálódnak. Ezzel a Si marási folyamata gyakorlatilag megáll. A lúgos marószer marási sebességének tipikus adalékfüggését szemlélteti a 8. ábra. A Si mikromechanikai megmunkálásában lúgos а különböző kristálytani síkok eltérő marási sebességén kívül ezt a jelenséget használhatjuk ki, elsősorban vékony membránok előállításához.



8. ábra: Marási sebesség adalékfüggése p típusú hordozó esetén



# 2.3.3. Elektrokémiai marásmegállítás

Szintén a membrántechnológia igényei miatt fejlődött ki az elektrokémiai marásmegállítás (ECES) technológiája. Tipikus elrendezés és a marási folyamat a 9. ábrán követhető nyomon. A lúgos oldatban végzett marás sebessége függ az elektródok közé kapcsolt feszültségtől. Ha a Si felületén a potenciál a Pt elektródhoz képest pozitív, az OH<sup>-</sup> ionok gyorsabban jutnak el a hordozó felületére, felgyorsítva ezzel a marási sebességet.



9. ábra: Elektrokémiai marás megállítás elrendezési vázlata (a.); a marásra (b.) és a marásmegállításra (c.) jellemző egyszerűsített áramköri rajz; a cellában mérhető áramerősség relatív változása a marás során (d.)

A folyamat során kritikus potenciál értékek:

• OCP (Open circuit potential): az a potenciál, mely nem eredményez áramot a marócellában Ekkor a marási folyamat az előzőekben megismert módon zajlik. Az OCP feszültség jellemző értéke 1,56 V.

• PP (Passivation potential): OCP feszültség csökkenése elektronáramot hoz létre a cellában, mely egy maximális értéket túllépve (általában 1 V feszültség elérése esetén) ismét csökkenni kezd, mivel a Si felülete ekkor oxidálódni kezd.

A fentiek ismeretében a marás megállítása p-n átmenettel szabályozható. Ha a záróirányban előfeszített p-n átmenet p rétegét elmarjuk a feszültség a passzivációs potenciál (PP) értékére esik vissza, miközben az n réteg felületén képződő oxidréteg teljesen meg nem állítja a marást.

A száraz marás, más néven plazmamarás, a marási folyamatok azon csoportja, ahol a maró közeg stabil molekulák vagy atomok plazmakisülésben történő disszociációja és ionizációja útján, kémiailag aktív és/vagy ionos jellegű részecskék keletkezésével jön létre. Az eljárás kémiai tulajdonságait úgy választják meg, hogy a létrejövő maró közeg illékony reakciótermékeket alkotva lépjen reakcióba a mart anyaggal. Ez a folyamat két jelentős előnnyel jár a nedves maráshoz képest. Az első, hogy a plazmában rendkívül reaktív részecskék keletkezhetnek, ami nagyobb marási sebességet eredményez. A második, hogy a száraz marási módszer lehetővé teszi az irányított marást, ezáltal komplex háromdimenziós szerkezetek megalkotását.



10. ábra: A plazmában lejátszódó főbb folyamatok

Az irányított marást a plazmában jelen lévő ionizált részecskék eredményezik, amelyeket a rendszerben létrehozott elektromos tér a szelet felülete felé irányít. Bizonyos esetekben a folyamatban a kémiai reakciók és az anizotróp fizikai marás szinergikus módon, egymás hatását elősegítve működnek. Ezáltal a komponensek marási sebességének összegénél jóval nagyobb marási sebességet tapasztalhatunk.



A jelenleg legfontosabb száraz marási eljárás a reaktív ionmarás (RIE), ahol a következő fontosabb folyamatok játszódnak le: (1) Aktív részecskék létrehozása megfelelő gázokból plazmakisülésben, a molekulák disszociációjával és ionizációjával. A létrejövő aktív részecskék lehetnek semleges részecskék, elektronok, protonok, fotonok, szabad gyökök, pozitív és negatív töltésű ionok. (2) DC előfeszítés kialakulása. A Si szelet egy rádiófrekvenciával meghajtott, kapacitívan csatolt elektródán helyezkedik el. Mivel az elektronok mobilitása nagyobb, mint az ionoké, az elektróda negatívan töltötté válik, ezt hívjuk DC előfeszítésnek (DC self-bias). (3) A semleges aktív gyökök és pozitív ionok transzportja a plazmából a szelet felületére. Az előbbi diffúzió útján megy végbe, míg az utóbbit DC bias feszültség irányítja. (4) Adszorpció. A reaktív gyökök bekötődnek a szilícium felületére. Az adszorpció mértékét növelni lehet egyidejű ionbombázással, ami eltávolítja a Si felületét passziváló reakciótermékeket. (5). Reakció. Kémiai reakciónak kell végbemennie az adszorbeált gyökök és a Si között. (6). Deszorpció. A reaktívetmékek gáz fázisba történő távozásához szükséges, hogy a termék illékony legyen, azaz a szubsztrát hőmérsékletén magas parciális gőznyomással kell rendelkeznie. Más esetben a felületről ionbombázás segítségével lehet eltávolítani. (7) Elszívás. A deszorbeált reakciótermékek a mart felületről a plazmába diffundálnak, ezért el kell őket távolítani.



11. ábra: A plazmában kialakuló potenciálok

### 3.1. Si és Si vegyületeinek marása

A legelterjedtebben alkalmazott CF<sub>4</sub> (és homológjaiból képzett) plazmában a képződő fluor atomok és CF<sub>3</sub>• játsszák a fő szerepet a Si és a Si vegyületeinek marásában. Általánosságban megfogalmazható, hogy a F atomok a Si és a Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, a CF<sub>3</sub>• gyök pedig a SiO<sub>2</sub> marószere. Ennek megfelelően a CF<sub>4</sub> alapú plazmák marási tulajdonságai, a fenti rétegek marásakor mutatott szelektivitása a plazmák összetételével változtatható, melyet az alábbiakban foglalunk össze.

 $CF_4 + e^- \rightarrow CF_3^{\bullet} + F^{\bullet} + e^-$  (elektron ütközéses disszociáció)



Si + 4F •  $\rightarrow$  SiF<sub>4</sub> marás CF<sub>3</sub>• + F •  $\rightarrow$  CF<sub>4</sub> rekombináció: ez domináns

A gyökök rövid élettartama miatt a tiszta CF<sub>4</sub> plazmában kicsi a Si és a SiO<sub>2</sub> marási sebessége is.

### Si (és Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) marása

O<sub>2</sub> hozzáadásával az alábbi reakciók miatt növelhető a F<sup>•</sup> (és csökken a CF<sub>3</sub><sup>•</sup> tartalom).

 $CF_3^{\bullet} + O_2 \rightarrow COF_2 + OF^{\bullet}$ 

 $\mathsf{CF}_3{}^\bullet + \mathsf{OF}{}^\bullet \to \mathsf{COF}_2 + 2\mathsf{F}{}^\bullet$ 

 $\mathsf{OF}^\bullet + \mathsf{OF}^\bullet \! \rightarrow [\mathsf{O}_2\mathsf{F}_2] \! \rightarrow \! \mathsf{O}_2 \! + 2\mathsf{F}^\bullet$ 

A fluor tartalom növelésére 5-20% O2-t keverünk a CF4 gázhoz. Hasonlóképpen alkalmazzák a

SF<sub>6</sub> + O<sub>2</sub>, elegyet, ill. az NF<sub>3</sub> -ot. Ez utóbbi két gáz komoly előnye, hogy a bizonytalan összetételű és inhibitorként működő bizonytalan összetételű polimerek kialakulásának a veszélye nulla, ugyanakkor korrozív jellegük, mérgező tulajdonságuk, ill. az NF<sub>3</sub> magas ára miatt használatuk nem feltétlenül ideális.

### SiO<sub>2</sub> marása

A SiO<sub>2</sub> marásakor lejátszódó reakció:

 $4CF_3^{\bullet} + 3SiO_2 \rightarrow 3SiF_4 + 2CO + 2CO_2$ 

A fentiek alapján értelemszerűen a CF<sub>3</sub>• koncentrációt növelni, a F• tartalmat csökkenteni kell. Ennek legegyszerűbb útja, ha a rendszerbe H<sub>2</sub> adagolunk, ugyanis a hidrogén a F atomokkal rendkívül stabil HF molekulát képez, így az egyensúly a szilícium-dioxidot maró CF<sub>3</sub>• képződésének irányába tolódik el.

 $2F^{\bullet} + H_2 \rightarrow 2HF$  stabil

 $CF_x$  (x=1-3) + SiO<sub>2</sub>  $\rightarrow$  SiF<sub>4</sub> + CO + CO<sub>2</sub> + COF<sub>2</sub>

 $CF_x$  (x=1-3) + Si  $\rightarrow$  Si  $F_x$  + C (C<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>F<sub>z</sub>- polimer marás leáll)

A leggyakrabban alkalmazott marógázok: CF<sub>4</sub> +H<sub>2</sub>, CHF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> + H<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>8</sub> + H<sub>2</sub>

**4**4



#### 3.2 Mély reaktív ionmarási technológiák

A mély reaktív ionmarás (DRIE) mindazon ionsegített szilíciummarási technológiák összefoglaló elnevezése, ahol az oldalarány (a marással kialakított struktúrák függőleges és oldalirányú méreteinek aránya) 10:1 feletti. A szilícium marása halogénalapú plazmákkal történik, mivel azok nagy marási sebességet biztosítanak. Az általában használt gázok a bróm, a klór és a fluor. Klór- és brómalapú plazmákkal erősen anizotróp marási profilok érhetők el, azonban a fluoralapú plazmákhoz képest kisebb a marási sebességük, veszélyesebb anyagokat tartalmaznak és nehezebben kezelhetők. Másrészről, a F-alapú plazmák gyorsabban marnak, azonban a kialakuló profil nagyobb izotrópiát mutat. A folyamat irányítottságának szabályozására ezért ion-inhibitor technikákat alkalmaznak (inhibitor: a szelet felületén lerakódó, az oldalirányú marást akadályozó adalékanyag). Ezen folyamatok hátránya a végeredmény erős függése különböző paraméterektől, mint például a folyamat hőmérséklete, vagy a reaktor előélete. Ennek okán a legtöbb DRIE rendszerben hőmérsékletszabályozó módszereket alkalmaznak. Ilyen például a szelet hátoldalának hűtése hélium segítségével a stabil szelethőmérséklet biztosítására. A marási termékek kondenzációját, ezáltal inhibitor réteg kialakulását elősegítendő, folyékony nitrogén (LN) kriosztát rendszereket alkalmaznak, mellyel a szelet hőmérsékletét -100°C alatt is tarthatjuk.







12. ábra: Bosch-eljárás lépései

A legtöbb modern DRIE rendszer két energiaforrással rendelkezik, az egyik a plazma létrehozásának céljára, a másik a létrejövő ionoknak a szelet felületére irányítására szolgál. Az első forrás általában induktívan, míg a második kapacitívan csatolt. Ez lehetőség ad a plazma szabad gyök- és ionsűrűségének, valamint a szelet felszínét bombázó ionok energiájának egymástól függetlenül történő szabályozására.

Az ion-inhibitor eljárásokban az inhibitor réteg az irányítottság szabályozásához szükséges. A mart struktúrák oldalfalai kevésbé vannak kitéve az ionbombázás hatásának, így a film itt megmarad, míg a struktúra alján az ionbombázás eltávolítja, így a szilícium itt tovább maródik. Inhibitor réteg létrehozására többféle lehetőség adódik: (1) A szilíciumot oxidáló, nem illékony szilícium-oxihalogéneket létrehozó gázok (pl. O<sub>2</sub>) juttatása a reaktortérbe. (2) Nem illékony reakciótermékek kifagyasztása a szelet felületén (pl. kriogén szelethűtés). (3) A szeleten szén-halogén polimereket képző gázok reaktortérbe adagolása (Falapú plazmák esetén jellemzően C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>). (4) A maszk elmart anyagának redepozíciója (pl. fémhalogének, reziszt reakciótermékek).

Az inhibitor gázok bevezetése történhet a marógázzal párhuzamosan vagy felváltva, előbbi esetben kevert módú (mixed mode), utóbbi esetben impulzus módú (pulsed mode) DRIE rendszerről beszélünk, ez utóbbi módszert a Bosch szabadalmaztatta, ezért az irodalomban gyakran Bosch-eljárásnak is nevezik. Kevert módban általában oxidáló gázokat alkalmaznak, a szeletet pedig kriogenikusan hűtik az inhibitor réteg megerősítése céljából. Impulzus módban általában polimerképző fluoro-carbon gázokat juttatnak a reakciótérbe, amik szobahőmérsékleten is erős marásgátló réteget képeznek.

### 3.3 Berendezés

Munkánk kísérleti részében egy Oxford Plasmalab System 100 mély reaktív ionmaró berendezést használunk. A berendezés központi része egy turbomolekuláris szivattyúval és egy száraz vákuumszivattyúval meghajtott, alumínium anyagú vákuumkamra. A rendszer nyomásának ellenőrzésére egy 100 mTorr érzékenységű kapacitív nyomásmérő szolgál. Az eljárás során használt gázok egy tömegáram-szabályozóval ellátott gázadagoló rendszerből kerülnek a plazmakamrába. A C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> és a SF<sub>6</sub> szorosan csatolt 200 sccm áteresztőképességű gázvezetékeken kerül a rendszerbe, a CHF<sub>3</sub> és az Ar 100 sccm, a CF<sub>4</sub> 58 sccm, az O<sub>2</sub> 50 sccm tömegáramú vezetékéken jut a reaktortérbe. A plazmát egy 3 kW teljesítményű, 13,56 MHz frekvenciájú generátor által táplált ICP 180 típusú induktív csatolású forrás állítja elő. Az ionok kinetikus energiájának szabályozására két különböző kapacitívan csatolt forrást alkalmaz a rendszer. Az egyik egy 300 W teljesítményű, 13,56 MHz frekvenciájú (RF) forrás, a másik pedig egy alacsony frekvenciás (LF) forrás 300W teljesítménnyel és 350 és 460 kHz között szabályozható frekvenciával. Szigetelő alaprétegre növesztett szilíciumréteg (SOI) szerkezetek marásához, a szelet töltődése által okozott effektusok minimalizálása érdekében, az LF forrás jele modulálható egy 333 Hz frekvenciájú négyszögjellel, amelynek szabályozható a magas és alacsony szintű amplitúdója, valamint a kitöltési tényezője. A szeletek egy rotációs vákuumszivattyú által meghajtott adagolózsilipen keresztül juttathatók a rendszerbe. A betöltött szeleteket egy kvarc gyűrű rögzíti a szelettartóhoz. A szelettartót folyékony nitrogénhűtéssel, valamint 1250 W teljesítményű fűtőrendszerrel látták el a marás hőmérsékletének szabályozására. A folyamat hőmérséklete ezáltal -150°C és +400°C között változtatható. A szelet és a szelettartó közötti jó hővezetés biztosítására a szelet hátsó oldala és a szelettartó közötti résben 0 és 50 Torr közötti nyomáson hélium áramlik. A leszorító gyűrű cserélhető, ezáltal a rendszer lehetőséget biztosít 3 és 4 inch átmérőjű szeletek marására is.







13. ábra: Oxford PlasmalabSystem100 mély reaktív ionmaró berendezés az MTA MFA MEMS Laboratóriumában

### 4. Felhasznált és ajánlott irodalom:

[1] K. R. Williams, and R. S. Muller, Etch Rates for Micromachining Processing I-II., Journal of MEMS 5 (1996) 256-268

[2] J. D. Plummer, Silicon VLSI Technology, Prantice Hall, 2000

[3] X. G. Zhang: Electrochemistry of Silicon, Springer, 2001



# IV. Polimer alapú mikrofluidikai eszközök technológiája

A gyakorlat célja: a hallgatók megismerkedjenek a mikrofluidika elméleti alapjaival és a polimer alapú fluidikai rendszerek gyártási lehetőségeivel.

#### 1. Elméleti összefoglaló

#### 1.1. Bioanalitikai rendszerek

Az elmúlt évek kutatási-fejlesztési témái között egyre nagyobb jelentőségűvé váltak az orvosláshoz, biológiai területekhez köthető műszaki megoldások. Az újfajta fizikai, kémiai, biológiai elveken működő kombinált mikroszenzorok már képesek az eddig nehezen mérhető fiziológiai paraméterek monitorozására is. Mindazontúl a fejlett érzékelők és a modern orvostudomány eredményeinek ötvözésével lehetőség nyílik az élő szervezet paraméterei – pl.: vércukorszint – alapján vezérelt intelligens implantátumok készítésére.

Napjainkban a mikroelektronikai technológiákkal előállított érzékelők és szenzorok új távlatokat nyitottak a méretcsökkentés irányába, alapanyagaik és technológiájuk jelentős részben megegyeznek az integrált áramkörökével, így extrém kis mérettel rendelkező információs rendszerek viszonylag olcsón és nagy mennyiségben előállíthatóak segítségükkel. A felhasznált technológia biztosítja, hogy ma már a szenzor és a kiértékelő-jelfeldolgozó áramkörök akár azonos chipre is kerülhetnek. Ezek az érzékelő rendszerek pl.: az orvostechnológia vagy a laboratóriumi analitika területén több információt, hatékonyabb szabályozást, és jobb ellenőrizhetőséget tettek lehetővé. A miniatürizáció révén nemcsak a reagensek mennyisége csökkenthető jelentősen, hanem az egy chipen megvalósítható automatikus analízisre képes "minilaborok" fejlesztése előtt is megnyílt az út.

Komplex klinikai diagnosztikai rendszerek elkészítésére egyre nagyobb igény mutatkozik, így megjelent az igény a precíz, molekuláris szintű folyadékműveleteket (pl. keverés, molekulák méretalapján történő szétválogatása stb.) végezni képes integrált analitikai megoldásokra, mely az interdiszciplináris tudományok új ágát hívta életre – a mikrofluidikai rendszerek révén megnyílt az út a magas szintű kémiai elemzés előtt. Ennek megfelelően a mai bioszenzor alkalmazások igen nagy köre is tartalmaz valamilyen formában integrált mikrofluidikát. A cél az egy chip-en, minél több funkciót megvalósító un. lab-on-a-chip (másik elterjedt nevén µTAS, Micro Total Analysis System) rendszerek kialakítása.



**1. ábra:** Lab-on-a-chip (másik elterjedt nevén µTAS, Micro Total Analysis System)

A mérettartomány csökkentese a hagyományos laborberendezésekhez képest legfőképp azzal az előnnyel bír, hogy a felhasznált minták elemzése, manipulálása már nl-es térfogatok rendelkezésre állása eseten is elvégezhető, így az amúgy sokszor igen költséges biológiai minták gazdaságosabban használhatók fel. A mikrofluidikai eszközök kis mérete a hordozhatóság követelményeinek is megfelel, ugyanakkor a csatornarendszerekben a folyadékok transzportjához már kisebb energia befektetés is elegendő, nem beszelve arról, hogy a mikrotartomány több makroméretekben nem mutatkozó, illetve jellegében eltérő jelenség kihasználását is lehetővé teszi, melyet mind az érzékelés, mind a beavatkozás területein is alkalmazhatunk.

### 1.2. Mikrofluidikai rendszerek általános jellemzése

Az integrált mikrorendszerek részeként folyamatosan fejlődnek a folyadék-műveleteket (pl. oldatok igen pontos keverése, szétválasztása, molekuláris szintű analízise, antitestek detektálása) igen kis anyagmennyiségekkel (akár 10<sup>-6</sup>–10<sup>-9</sup> liter) végezni képes mikrofluidikai rendszerek. Mikrofluidikai eszközöknek tekintjük az olyan egy vagy több csatornát tartalmazó rendszereket, ahol a csatornáknak legalább két mérete a milliméter alatti tartományban található. A szokásostól eltérő mérettartomány azonban ez esetben is újfajta tervezési-kivitelezési kihívásokat hordoz, melyekkel az ilyen eszközök készítésekor szembe kell nézni.

Az első áramlási rendszerek elkészítéséhez újra kellett értelmezni a makroszkopikus áramlásfizikai jelenségeket, mivel a mikro- és nanométeres mérettartományban a folyadékok viselkedése a fázishatárokon fellépő és a molekulák közötti belső komplex kölcsönhatásoktól is erősen függ. Ezen jelenségek egy része mindmáig részlegesen ismert. Ha az általános alapelvek mentén tanulmányozzuk a lezajló jelenségeket, akkor két alapvető viselkedést különböztethetünk meg a folyadékok áramlása során, a lamináris és a turbulens áramlást. Az áramlás jellegének meghatározására leggyakrabban a Reynolds-szám használatos, definíció szerint:

$$R = \frac{l \times v_{itl} \times \rho}{\mu}$$

ahol *I* a csatorna térfogat/felület aránya,  $v_{dt}$  az átlagos áramlási sebesség,  $\rho$  a folyadék sűrűsége,  $\mu$  pedig az abszolút (dinamikai) viszkozitás.

A Reynolds-szám értékének ismeretében megállapítható a folyadék áramlási jellege az adott rendszerben. Gyakorlati tapasztalatok alapján Re < 2300 esetén az áramlás lamináris, a folyadékrétegek egymással párhuzamosan áramlanak. Ebben az esetben a rétegek közötti anyagtranszport csak diffúzió útján lehetséges. Mivel a mikroméretű áramlási hálózatokban – a jellemző méretek és a domináns viszkozitás miatt – a Re értéke igen alacsony, így itt is lamináris áramlásról beszélhetünk, mely lehetőséget ad a folyadék rétegek közötti egyedülállóan szabályozott keveredés létrehozására. A folyamat hátránya, hogy míg makroszkopikus rendszerekben turbulenciák gyorsíthatják a keveredést, addig ebben a mérettartományban a keveredés sebessége csak külső beavatkozással gyorsítható, így a gyorsabb keveredést elősegítő integrált megoldások fejlesztése is a kutatók érdeklődésének középpontjába került.

A folyadékok viselkedésének ismerete mellett, fontos a csatornában elérhető áramlási sebességek tanulmányozása is. Az analizált minta lehet vér, valamilyen sejtszuszpenzió, fehérje vagy antitest oldat is, ezek közös jellemzője, hogy általában víz bázisúak. A csatorna hidrofób jellege nagymértékben lelassíthatja az áramlást, ezzel meghosszabbítva a mérési időt, így szükségessé téve valamilyen aktív elem

(pl. pumpa) beépítését a rendszerbe, vagy külső nyomás alkalmazását. A csatornában elérhető áramlási sebességet a felület nedvesíthetősége, a folyadék viszkozitása, a csatorna áramlással szembeni ellenállása, és a csatornában kialakuló kapilláris nyomás határozza meg. Az áramlási sebesség (Q) az alábbi egyenlet alapján számolható:

$$Q = \frac{1}{\eta} \frac{\Delta P}{R_F}$$

ahol  $\eta$  a folyadék viszkozitása,  $\Delta P$  a különbség a csatorna bemeneti nyomása és a folyadék front előtti nyomás között,  $R_F$  az áramlási ellenállás. A csatorna nyomása az alábbi egyenlettel határozható meg:

$$P_c = -\gamma \left( \frac{\cos \alpha_a + \cos \alpha_f}{h} + \frac{\cos \alpha_b + \cos \alpha_j}{w} \right)$$

ahol  $\gamma$  a folyadék felületi feszültsége a folyadék-gáz határfelületen,  $\alpha_{a,f,b,j}$  a folyadék kontaktszöge a csatorna alsó, felső, bal illetve jobb falán, h és w a csatorna mélysége és szélessége.

A csatorna áramlási ellenállása a hidraulikai sugár (R<sub>H</sub>) és a csatorna hosszának (L) ismeretében számítható ki, ezekhez az alábbi egyenletek szükségesek:

$$R_F = \left[\frac{1}{12} \left(1 + \frac{5h}{6w}\right) \frac{hwR_H^2}{L}\right]^{-1}$$

amennyiben  $h \leq w$ .

$$R_H = \frac{hw}{h+w}$$

Mint látható az áramlási sebességet jelentősen befolyásolja a csatorna anyagának nedvesíthetősége.

#### 2. Anyagválaszték

A bioanalitikai rendszerek miniatürizálását a félvezető-megmunkálásban bevetten használt mikrotechnológiai eljárások adaptálása és alkalmazása tette lehetővé. Az elsősorban szilíciumot és annak vegyületeit, például különböző üvegeket alkalmazó technológiák az alapanyagok biokompatibilitása és a kidolgozott technológiai folyamatok miatt kerültek előtérbe. A csatornakészítés ezeknél az alapanyagoknál speciális eszközháttér és körülmények megteremtését igényli, emiatt a mikroanalitikai rendszerek előállítása relatíve magas gyártási költséggel jár. A költséghatékonyságot szem előtt tartva megindult a keresés olyan olcsóbb alapanyagok iránt, amik egyszerűen, de a korábbi µm-es felbontással megmunkálhatók. Kézenfekvő megoldást jelentettek a problémára a félvezetőiparban már régóta jelen lévő polimerek, melyeket elsősorban a litográfiai eljárás során fotorezisztként alkalmaztak. A passzív mikrofluidikai rendszerek kialakítására alkalmas polimer az alábbi követelményeknek kell, hogy megfeleljen:





- μm-es felbontással megmintázható legyen,
- nagy mélység/szélesség arányú csatornákat lehessen kialakítani benne,
- a csatornák szivárgásmentesen lezárhatóak legyenek,

- a csatornák felületi érdessége kézben tartható legyen, hogy a csatornában biztosítható legyen a lamináris áramlás,

- a felületi tulajdonságok lehetővé tegyék a passzív folyadékáramlás kialakulását,
- a felület ne lépjen kölcsönhatásba a minta lehetséges alkotóelemeivel,
- az analitikai rendszer és egyéb elemek integrálhatóak legyenek.

A fluidikai rendszerek készítésére ma legelterjedtebben alkalmazott polimer a poli-dimetil-sziloxán (PDMS), mely kiemelkedő megmintázhatóságával és fénytörési tulajdonságaival is illeszkedik a nagy részben optikai alapú bioanalitikai vizsgálatokhoz.

#### 2.1. A PDMS általános jellemzése

A PDMS nem véletlenül lett a mikrofluidikai rendszerek egyik leggyakoribb alapanyaga, kedvező tulajdonságai sokféle felhasználást tesznek lehetővé. PDMS fluidikai rendszerekben való alkalmazhatóságát demonstrálták például kapilláris elektroforézis kivitelezésével, de PDMS-üveg mikroreaktorokban sejt-mentes fehérjeszintézis is megvalósítható. PDMS alapanyagú rendszerekben lehetséges biomolekulák, például peptidek, fehérjék, aminosavak, DNS molekulák szeparációja, de akár immunanalitikai tesztek elvégésére is van lehetőség, de emulziók előállítására is alkalmaznak ilyen alapanyagú fluidikai chipeket.

(si´O)si´

2. ábra: A PDMS lánc összetétele

A PDMS egy szilícium bázisú polimer, elállításához a szilikon alapú elasztomer és platina tartalmú térhálósító megfelelő arányú összekeverésére van szükség. Az addíciós reakció során dimetil-sziloxán csoportok hálózata jön létre. A reakció előnye, hogy melléktermékek képződésével nem jár, így az anyag zsugorodása minimális, a térhálósodott polimer geometriai méretei emiatt pontosan megegyeznek a felhasznált öntőforma méreteivel.

A kész műanyag kémiailag és biológiailag inert, víztiszta, rugalmas anyag. Nagy előnye még, hogy olcsó, könnyen megmintázható, és oxigén plazmás érzékenyítéssel a fizikai tapadás mellett kovalensen is köthető önmagával és más szilícium bázisú felületekkel. Ez lehetővé teszi, hogy a PDMS-ből szivárgásmentes csatornákkal rendelkező, akár heterogén (PDMS-Si, PDMS-üveg) mikrofluidikai rendszereket hozzunk létre.



3. ábra: A polimer képződését leíró reakció

# 3. A PDMS megmintázása, mikrofluidikai csatornák készítése

A PDMS elterjedését többek közt a könnyű és gyors megmintázhatóság tette lehetővé. Mivel ez nem egy fényérzékeny polimer a mikrotechnológiában alkalmazott litográfiás úton közvetlenül nem munkálható meg. A megmintázás az úgynevezett soft litography technikával – replika öntés alkalmazásával – lehetséges. A technológia lépései az alábbi ábrasoron láthatóak:



4. ábra: A replika öntéses "soft lithography" technológia lépései

Az ábrakialakításhoz először az öntőforma elkészítésére van szükség. Ehhez a sík szilícium szeletre először fotoreziszt réteget kell felpörgetni, ennek minősége határozza majd meg az öntőforma geometriai tulajdonságait. Nagy mélység-szélesség arányú csatornák kialakításához az SU-8 típusú, negatív fotoreziszt használatára van szükség. Az epoxy bázisú reziszt nagy viszkózussága miatt akár 1mm vastag réteg előállításához is használható.



**5. ábra**: Az SU-8 fotoreziszt molekula-szerkezete (balra), és SU-8 lakk segítségével kialakított lakkábra szilícium szelet felületén (jobbra).

A hordozóra történő felcentrifugálás után egy előzetes hőkezelés következik, melynek hatására a maradék oldószer elpárolog a rétegből, ezután a lakkot a kívánt ábrát tartalmazó maszkon keresztül nagy energiájú UV fénnyel kell megvilágítani. Mivel a lakk fényáteresztő képessége nagy, vastag réteg esetén is szinte derékszögű oldalfalak kialakítása lehetséges. A megvilágítás után a lakkábra a megfelelő oldószerben előhívható. A lépések többszöri megismétlésével akár többrétegű mintázatok is kialakíthatóak. A többrétegű ábrák készítése lehetővé teszi, hogy a PDMS-ben bonyolult mintázattal rendelkező csatornákat is létrehozzunk. A PDMS szubsztrát előállításához a megfelelően homogenizált elasztomer és térhálósító elegyét a kívánt minta negatívját tartalmazó szilícium hordozóra öntjük. A homogenizálás során a PDMS-ben buborékok képződnek. Ha a PDMS térhálósítása szobahőmérsékleten történik, a buborékok maguktól eltávoznak a polimerből, de magas hőmérsékletű térhálósítás esetén külön buborékmentesítést kell végezni. A teljes térhálósodás után a PDMS szubsztrát könnyen lefejthető a hordozóról.



6. ábra: PDMS szubsztrát lefejtése az öntőformáról

Hungarian Academy of Sciences • Centre for Energy Research • Institute for Technical Physics and Materials Science Magyar Tudományos Akadémia • Energiatudományi Kutatóközpont • Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézet

A mikrofluidikai rendszer elkészítéséhez a megmintázott PDMS szubsztrátot a fluidika ellendarabjához kell rögzíteni, lehetőleg úgy, hogy szivárgásmentes csatornák jöjjenek létre. A megfelelően tömített csatornák készítéséhez a két darab között kovalens kötést kell létrehozni, ehhez a felületek oxigénplazmás érzékenyítésére van szükség. A plazma hatására a szilícium bázisú felületeken szilanol csoportok képződnek, így a felületek között Si-O-Si kötések tudnak létrejönni. Ha a felületen egyéb molekulák is jelen vannak és a létrejövő hidroxil csoportok száma kevesebb, akkor a felületek összenyomása után hőkezelésre is szükség van, hogy megfelelő erősségű kötés jöjjön létre a hordozók között.

# 4. A gyakorlat során elvégzendő feladat

- 1. SU-8 öntőforma készítése fotolitográfiás technikával
- 2. A kész öntőforma segítségével PDMS mikrofludika készítése
- 3. PDMS szubsztrát kötése üveghez
- 4. A kész fluidikai eszköz minősítése optikai mikroszkóppal