

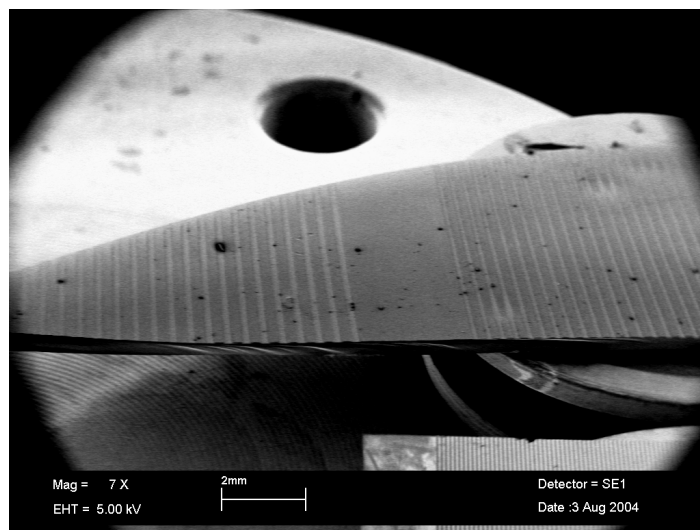


**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ**  
**ΣΧΟΛΗ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΩΝ**  
**ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ**  
**ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ**

*Διπλωματική εργασία με θέμα*

**ΜΕΛΕΤΗ ΛΙΘΟΓΡΑΦΙΚΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ**  
**ΥΓΡΗΣ ΠΥΡΙΤΙΩΣΕΩΣ ΕΠΙΟΞΕΙΔΙΚΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ**  
**ΜΕ ΈΜΦΑΣΗ ΣΤΗΝ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΥΓΡΑΣΙΑΣ**

**ΚΟΝΤΖΙΑΜΠΙΑΣΗΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ**



**ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2004**



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ  
ΣΧΟΛΗ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ**

**Εξεταστική επιτροπή:**

- **Κ. Μπέλτσιος, Επίκουρος Καθηγητής Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών.**
- **Μ. Καρακασίδης, Επίκουρος Καθηγητής Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών.**
- **Α. Αυγερόπουλος, Επίκουρος Καθηγητής Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών.**



Στους γονείς μου  
για την υπομονή και  
την πλήρη στήριξή τους

**Σοφία ἄθαμβος ἀξίη πάντων τιμωτάτη οὐσα.**

Δημόκριτος



## Πρόλογος

Η εργασία αυτή εκπονήθηκε στο Ινστιτούτο Μικροηλεκτρονικής του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος» υπό την εποπτεία της Δρ. Ε. Τέγου και του Δρ. Ε. Γογγολίδη.

Ιδιαίτερα ευχαριστώ τον επιβλέποντα Επίκουρο Καθηγητή Κ. Μπέλτσιο για το συνεχές ενδιαφέρον και την καθοδήγηση, καθώς και για την πλήρη συμπαράστασή του καθ' όλη τη διάρκεια της εργασίας.

Εκφράζω τις ευχαριστίες μου στον Ερευνητή Α' Δρ. Ε. Γογγολίδη για την υπόδειξη του θέματος, τη συνεχή ενθάρρυνση, την καθοδήγηση και την πολύτιμη κριτική του για την αρτιότερη αντιμετώπιση του θέματος.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω την Δρ. Ε. Τέγου για τις χρήσιμες συζητήσεις, τις εύστοχες υποδείξεις και τις καίριες παρατηρήσεις, καθώς και την πλήρη βοήθειά της κατά την εκπόνηση αυτής της εργασίας.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον τεχνικό Δ. Τσορωμόκο για την καθοδήγησή του στην εκμάθηση των οργάνων του εργαστηρίου.

Θερμά ευχαριστώ τους υποψηφίους διδάκτορες Ν. Βούρδα, Π. Μπαγιάτη, Δ. Νιάκουλα, Μ. Βλαχοπούλου, Μ. Χατζηχρηστίδη, Κ. Μπούκουρα, Γ. Κόκκορη, καθώς και τους Δρ. Α. Τσερέπη και Ερευνητή Γ' Ι. Ράπτη για την πολύτιμη βοήθειά τους.

Ευχαριστώ επίσης την συνάδελφο Μ. Κιτσαρά για την πλήρη στήριξη, το ενδιαφέρον και την πολύτιμη βοήθειά την καθ' όλη τη διάρκεια της εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω το προσωπικό και τη διεύθυνση του Ινστιτούτου Μικροηλεκτρονικής, του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος» για τη διάθεση του εξοπλισμού των εργαστηρίων καθώς και για τις διευκολύνσεις που μου παρείχαν σε όλη τη διάρκεια της εργασίας.





## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Για την κατασκευή μικρομηχανικών και μικρορευστομηχανικών διατάξεων χρησιμοποιούνται εποξειδικά πολυμερή σε μεγάλα πάχη (10-100  $\mu\text{m}$ ), τα οποία σχηματοποιούνται με λιθογραφία υπεριώδους: Το εποξειδικό πολυμερές (που περιέχει φωτοευαίσθητη ουσία) εκτίθεται στο φως μέσω μάσκας και ψήνεται, ώστε να διασταυρωθούν οι εκτεθειμένες περιοχές. Οι ανέκθετες στο φως περιοχές απομακρύνονται με εμφάνιση σε οργανικό διαλύτη.

Η σχετικά μεγάλη απορρόφηση του φωτός στα μεγάλα αυτά πάχη, αλλά και η εμφάνιση με οργανικό διαλύτη παραμορφώνουν το σχήμα, δυσκολεύοντας τη δημιουργία μικροδομών. Ως μια εναλλακτική τεχνική προτείνεται η επιφανειακή πυριτίωση, δηλαδή η εισαγωγή Si στις μη διασταυρωμένες περιοχές. Ακολουθεί η εμφάνιση όχι με οργανικό διαλύτη αλλά με εγχάραξη σε πλάσμα  $\text{O}_2$ , κατά την οποία οι πυριτιωμένες περιοχές «προστατεύονται» (μετατρέπονται επιφανειακά σε  $\text{SiO}_2$ ), ενώ οι μη πυριτιωμένες περιοχές εγχάρασσονται (μετατρέπονται από το πλάσμα σε  $\text{CO}_2(\text{g})$  και  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ).

Στην παρούσα εργασία αναπτύσσεται η διεργασία της επιφανειακής πυριτίωσης για μια ευρέως χρησιμοποιούμενη στη λιθογραφία εποξειδική ρητίνη (EPON SU8), η οποία δεν έχει μελετηθεί ως προς την συμπεριφορά της στην διεργασία αυτή. Εξετάζεται η επίδραση της υγρασίας στην αντίδραση της πυριτίωσης και επιχειρείται η βελτιστοποίηση της διαδικασίας για την SU8. Ως κατάλληλα μέσα πυριτίωσης επιλέγονται τα χλωροσιλάνια (DMDCS) και ελέγχεται η αποτελεσματικότητα της αντίδρασης (α) in situ (κατά την εγχάραξη) με συμβολομετρία laser και ελλειψομετρία και (β) ex situ με φασματοσκοπία FT-IR. Τέλος παρουσιάζονται μικρομηχανικές δομές παραχθείσες με την προαναφερθείσα διαδικασία σχηματοποίησης.



## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Εισαγωγή	15
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Εισαγωγή στη Μικρομηχανική</b>	
Μικρομηχανική	19
Α. Εισαγωγή	19
Β. Η αναγκαιότητα της χρήσης της μικρομηχανικής	20
Γ. Τεχνολογίες μικρομηχανικής	20
α. Τεχνολογία μικρομηχανικής όγκου	21
β. Τεχνολογία μικρομηχανικής επιφάνειας	21
γ. Τεχνολογία μικρομηχανικής επιστρωμάτων	24
δ. Συγκριτική αναφορά των βασικών μεθόδων μικρομηχανικής	25
Δ. Τομείς της μικρομηχανικής	26
Ε. Εφαρμογές της μικρομηχανικής	26
Αντικείμενο της εργασίας	28
Βιβλιογραφία	29
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Λιθογραφία &amp; Φωτοπολυμερικά Υλικά</b>	
Διεργασίες Αποτύπωσης Σχήματος	32
Λιθογραφία	34
Α. Εισαγωγή	34
Β. Λιθογραφικές Τεχνικές	35
Β.1 Οπτική λιθογραφία	35
Β.2 Λιθογραφία Ακτίνων-Χ	39
Β.3 Λιθογραφία Δέσμης Ηλεκτρονίων	42
Β.4 Λιθογραφία Δέσμης Ιόντων	44
Β.5 Ήπια Λιθογραφία (Soft)	44
Γ. Φωτοπολυμερικά υλικά στην μικροηλεκτρονική	45
Γ.1 Σύσταση φωτοπολυμερικών υλικών	45
Γ.2 Χαρακτηριστικά φωτοπολυμερικών υλικών	45
Γ.3 Είδη φωτοπολυμερικών υλικών	47
Γ.3.α Συμβατικά φωτοπολυμερή (Conventional Resists)	47

Γ.3.β Φωτοπολυμερή χημικής ενίσχυσης (Chemically Amplified Resists, CAR's)	48
Δ. Καμπύλη ευαισθησίας φωτοπολυμερικών υλικών	54
Βιβλιογραφία	56

### ***ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Πυριτίωση & Διεργασίες Πλάσματος***

<b>ΠΥΡΙΤΙΩΣΗ</b>	<b>60</b>
<b>A. Εισαγωγή</b>	<b>60</b>
<b>B. Πλεονεκτήματα της Διεργασίας της Επιφανειακής Πυριτίωσης: Σύγκριση με Κλασική Λιθογραφία</b>	<b>65</b>
<b>B.1 Επιφανειακή απεικόνιση</b>	<b>66</b>
<b>B.2 Μεγάλη διακριτική ικανότητα</b>	<b>67</b>
<b>B.3 Διεργασία φιλική στο περιβάλλον</b>	<b>68</b>
<b>ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ ΓΙΑ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΥΛΙΚΩΝ</b>	<b>69</b>
<b>A. Πλάσμα</b>	<b>69</b>
<b>B. Εγχάραξη με πλάσμα</b>	<b>73</b>
<b>B.1 Απαιτήσεις και προβλήματα της εγχάραξης με πλάσμα</b>	<b>77</b>
<b>B.1.α Ομοιομορφία</b>	<b>77</b>
<b>B.1.β Ανισοτροπία</b>	<b>78</b>
<b>B.1.γ Υστέρηση της εγχάραξης (RIE lag) και εγχάραξη εξαρτώμενη από το λόγο ασυμμετρίας της δομής.</b>	<b>79</b>
<b>B.1.δ Τραχύτητα</b>	<b>81</b>
Βιβλιογραφία	83

### ***ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Πειραματικό Μέρος***

<b>A. Υλικά</b>	<b>88</b>
<b>A.1 Πολυμερή – Διαλύτες</b>	<b>88</b>
<b>A.2 Υποστρώματα</b>	<b>88</b>
<b>B. Μελέτη φωτοπολυμερικού υλικού</b>	<b>89</b>
<b>B.1 Επιλογή φωτοευαισθητοποιητή</b>	<b>89</b>
<b>B.2 EPON SU-8</b>	<b>92</b>
<b>B.2.α Υαλώδης Μετάπτωση</b>	<b>92</b>
<b>B.2.β Ιδιότητες Πολυμερούς</b>	<b>98</b>
<b>B.3 Επιλογή Κατάλληλου Διαλύτη</b>	<b>101</b>

<b>Γ. Κλασική Λιθογραφία</b>	<b>102</b>
<b>Γ.1 Υμένιο 3 μm</b>	<b>102</b>
<b>Γ.1.α Καμπύλη αντίθεσης</b>	<b>102</b>
<b>Γ.1.β Λιθογραφία</b>	<b>104</b>
<b>Γ.2 Υμένιο 15 μm</b>	<b>107</b>
<b>Γ.2.α Καμπύλη αντίθεσης</b>	<b>107</b>
<b>Γ.2.β Λιθογραφία</b>	<b>108</b>
<b>Γ.3 Υμένιο 100 μm</b>	<b>110</b>
<b>Γ.3.α Καμπύλη αντίθεσης</b>	<b>110</b>
<b>Γ.3.β Λιθογραφία</b>	<b>111</b>
<b>Βιβλιογραφία</b>	<b>112</b>

### ***ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Μελέτη Διαλύματος Πυριτίωσης - Βελτιστοποίηση***

<b>ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΠΥΡΙΤΙΩΣΗΣ</b>	<b>116</b>
<b>A. Επιλογή Κατάλληλου Διαλύματος Πυριτίωσης</b>	<b>116</b>
<b>B. Επιλογή Κατάλληλου Χλωροσιλανίου</b>	<b>116</b>
<b>Γ. Επίδραση Περιβαλλοντικών Συνθηκών</b>	<b>120</b>
<b>Δ. Διεξοδική μελέτη της επίδρασης της υγρασίας στην αντίδραση της πυριτίωσης</b>	<b>121</b>
<b>Δ.1 Εγγάραξη σε αντιδραστήρα RIE – Συμβολομετρία</b>	<b>123</b>
<b>Δ.2 Εγγάραξη σε αντιδραστήρα ICP – Ελλειψομετρία</b>	<b>130</b>
<b>Δ.3 Φασματοσκοπία FT – IR</b>	<b>135</b>
<b>Δ.4 Μελέτη συναρτήσεως του χρόνου</b>	<b>139</b>
<b>Δ.5 Σύνοψη</b>	<b>141</b>
<b>E. Βελτιστοποίηση Σύστασης του Διαλύματος Πυριτίωσης</b>	<b>143</b>
<b>Βιβλιογραφία</b>	<b>148</b>

### ***ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: Μελέτη Αποτύπωσης Σχήματος με Επιφανειακή πυριτίωση***

<b>Εισαγωγή</b>	<b>152</b>
<b>A. Υμένιο 3 μm</b>	<b>152</b>
<b>A.1 Καμπύλη Αντίθεσης</b>	<b>152</b>
<b>A.2 Υγρή Πυριτίωση και Εγγάραξη με Πλάσμα O<sub>2</sub></b>	<b>153</b>

<b>B. Υμένιο 15 μm</b>	<b>158</b>
<b>B.1 Καμπύλη Αντίθεσης</b>	<b>158</b>
<b>B.2 Υγρή Πυριτίωση και Εγχάραξη με Πλάσμα O<sub>2</sub></b>	<b>159</b>
<b>Γ. Υμένιο 100 μm</b>	<b>163</b>
<b>Γ.1 Καμπύλη Αντίθεσης</b>	<b>163</b>
<b>Γ.2 Υγρή Πυριτίωση και Εγχάραξη με Πλάσμα O<sub>2</sub></b>	<b>163</b>
<b>Βιβλιογραφία</b>	<b>166</b>
<b>Συμπεράσματα</b>	<b>168</b>
<b>Παράρτημα</b>	<b>170</b>

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η παρούσα εργασία προτείνει έναν εναλλακτικό της κλασικής οπτικής λιθογραφίας υπεριώδους τρόπο αποτύπωσης σχήματος, ο οποίος περιλαμβάνει επιφανειακή πυριτίωση και εγχάραξη με πλάσμα  $O_2$  για μια ευρέως χρησιμοποιούμενη στη λιθογραφία ρητίνη, την EPON SU-8.

Η εργασία συνδυάζει την διεργασία της λιθογραφίας (ως μέθοδο αποτύπωσης σχήματος), της υγρής επιφανειακής πυριτίωσης και της ξηρής εμφάνισης με πλάσμα  $O_2$ . Μελετάται η ικανότητα της προτεινόμενης διεργασίας ως προς την παρασκευή μικρομηχανικών δομών.

Διεξοδικά επίσης μελετάται η αντίδραση της υγρής πυριτίωσης δίνοντας ιδιαίτερη έμφαση στην επίδραση της υγρασίας στο διάλυμα και επιχειρείται η βελτιστοποίησή του για την EPON SU-8.

Η διπλωματική είναι δομημένη ως εξής:

Στο πρώτο κεφάλαιο εισάγεται η έννοια της μικρομηχανικής και δίδεται η χρησιμότητά της. Παρουσιάζονται και συγκρίνονται οι κυριότερες τεχνολογίες, με έμφαση στην τεχνολογία μικρομηχανικής επιφάνειας η οποία είναι και αυτή η οποία θα χρησιμοποιηθεί στην παρούσα εργασία. Επίσης παρουσιάζονται οι κυριότεροι τομείς της και οι βασικότερες εφαρμογές τους στην βιομηχανία.

Στο δεύτερο κεφάλαιο παρουσιάζονται οι κυριότερες τεχνικές λιθογραφίας οι οποίες χρησιμοποιούνται στην μικρομηχανική. Δίνεται ιδιαίτερη έμφαση στην οπτική λιθογραφία καθώς αποτελεί τη βασικότερη και πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη λιθογραφική τεχνική και καθώς είναι η τεχνική η οποία χρησιμοποιείται στην εργασία. Έπειτα δίδεται η έννοια των φωτοπολυμερικών υλικών και παρουσιάζονται η σύστασή, τα χαρακτηριστικά και οι κυριότερες κατηγορίες τους. Η έμφαση δίδεται στα φωτοπολυμερικά υλικά χημικής ενίσχυσης, καθώς η ρητίνη (EPON SU-8) η οποία χρησιμοποιείται για την παρασκευή υμενίων στην παρούσα εργασία ανήκει στην κατηγορία αυτή.

Στο τρίτο κεφάλαιο εισάγεται η έννοια της πυριτίωσης και παρουσιάζονται οι κυριότερες μέθοδοί της. Έμφαση δίδεται στην διεργασία της επιφανειακής πυριτίωσης και ειδικότερα της επιφανειακής υγρής πυριτίωσης. Επίσης συγκρίνεται η διεργασία της επιφανειακής πυριτίωσης με αυτή της κλασικής λιθογραφίας. Έπειτα εισάγεται η έννοια του πλάσματος και περιγράφεται η χημεία της. Παρουσιάζεται η εγχάραξη με πλάσμα και δίδονται οι βασικότεροι μηχανισμοί του.

Στο τέταρτο κεφάλαιο παρουσιάζεται η EPON SU-8 η οποία χρησιμοποιείται ως φωτοπολυμερές στην παρούσα εργασία. Μελετούνται οι θερμικές της ιδιότητες (π.χ.  $T_g$ ) και συγκρίνονται με αυτές αντίστοιχου είδους πολυμερούς. Παρατίθενται επίσης οι φυσικές, μηχανικές και ηλεκτρομαγνητικές ιδιότητες του φωτοπολυμερούς.

Στο πέμπτο κεφάλαιο επιχειρείται η βελτιστοποίηση του διαλύματος της επιφανειακής πυριτίωσης για την EPON SU-8. Αρχικά γίνεται επιλογή κατάλληλου φωτοευαίσθητοποιητή για την χημική ενίσχυση του φωτοπολυμερούς. Έπειτα επιλέγεται το κατάλληλο μέσο πυριτίωσης, το οποίο θεωρείται ότι είναι το διγλωροδιμεθυλοσιλάνιο (DMDCS) και κατόπιν το κατάλληλο διάλυμα πυριτίωσης το οποίο θεωρείται ότι είναι το σύστημα χλωροσιλάνιο/ PGMEA (**propylene glycol methyl ether acetate**)/ n-Δεκάνιο. Επισημαίνεται η επίδραση των περιβαλλοντικών συνθηκών και μελετάται διεξοδικά η επίδραση της υγρασίας στο διάλυμα της πυριτίωσης. Η τιμή της υγρασίας βελτιστοποιείται για την EPON SU-8, διεξάγεται μελέτη της επίδρασης συναρτήσεως του χρόνου (δυναμική επίδραση). Προτείνονται κάποιοι πιθανοί μηχανισμοί που διέπουν την αντίδραση κατά την πυριτίωση. Τέλος βελτιστοποιείται και η σύσταση του διαλύματος της πυριτίωσης για το χρησιμοποιούμενο φωτοπολυμερές.

Στο έκτο κεφάλαιο μελετάται η ικανότητα αποτύπωσης σχήματος μάσκας σε διάφορα πάχη υμενίων. Προτείνεται εναλλακτική της κλασικής οπτικής λιθογραφίας υπεριώδους μέθοδος, η οποία χρησιμοποιείται για τη δημιουργία δομών σε υμένια πάχους 3, 15, 100  $\mu\text{m}$ . Οι δύο μέθοδοι συγκρίνονται ως προς τα αποτελέσματά τους στην δημιουργία των δομών με μικροσκοπία ηλεκτρονικής σάρωσης (SEM).

Στο παράρτημα περιγράφονται τα όργανα μέτρησης τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία.



# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

**“ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΜΙΚΡΟΜΗΧΑΝΙΚΗ”**

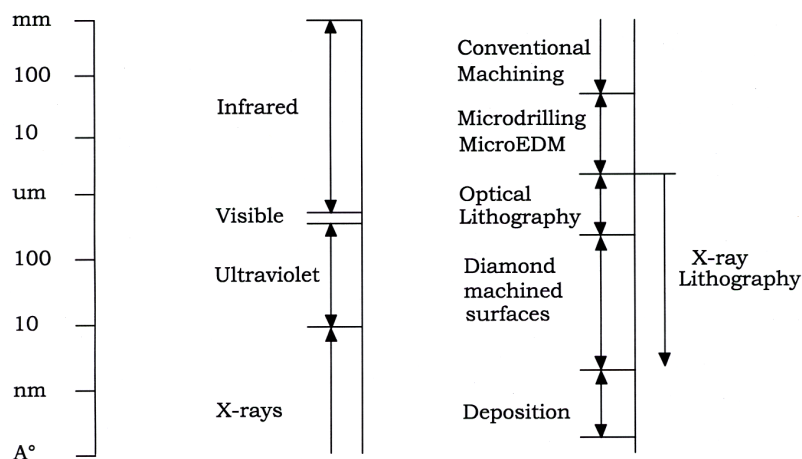


# Μικρομηχανική

## A. Εισαγωγή

Η μικρομηχανική αποτελεί τη βασική τεχνολογία κατασκευής εξαρτημάτων και συστατικών πολύ μικρού μεγέθους. Οι τεχνικές μικροκατασκευών έχουν τις ρίζες τους στη δεκαετία του 1960, όπου η ανάγκη για ολοένα και μικρότερα σε μέγεθος ηλεκτρονικά εξαρτήματα ήταν αυξανόμενη. Μέχρι πρόσφατα, η έρευνα είχε εστιαστεί στην παραγωγή μικροηλεκτρονικών εξαρτημάτων με τη χρήση εγχάραξης και άλλων «φωτο»κατασκευαστικών τεχνικών. «Μικρομηχανή» είναι ένας γενικής χρήσης όρος για πολύ μικρές μηχανές με μεγέθη της κλίμακας του χιλιοστού ή και μικρότερου του χιλιοστού, όπως είναι τα μικρορομπότ, οι κάψουλες που τοποθετούνται στο ανθρώπινο σώμα για ιατρική θεραπεία, μικροκινητήρες, μικροαισθητήρες κ.α.. Επομένως η τεχνολογία μικροκατασκευών τμημάτων μηχανών έχει καθυστερήσει εν συγκρίσει με τα ηλεκτρονικά της αντίστοιχα και η εξέλιξη της τεχνολογίας της μηχανικής υψηλής ακρίβειας φαντάζει πλέον απαραίτητη.

Οι τεχνικές φωτοκατασκευών και εγχάραξης όπως το LIGA και άλλες λιθογραφικές μέθοδοι μπορούν να καλύψουν διαστασιακά μεγέθη σε ατομικό επίπεδο και εξαιρετικής ευκρίνειας σε σύγκριση με την μικρομηχανική με χρήση εργαλειομηχανών. Το σχήμα 1.1 το οποίο απεικονίζεται παρακάτω δείχνει τα διαστασιακά μεγέθη τα οποία καλύπτονται από διαφορετικές τεχνικές μικροκατασκευών.



Σχήμα 1.1 Σύγκριση τάξεων μεγέθους διαφόρων μικρομηχανικών Μεθόδων

## **B. Η Αναγκαιότητα της Χρήσης της Μικρομηχανικής**

Ο κύριος λόγος της χρήσης της μικρομηχανικής είναι η ελάττωση του κόστους. Για παράδειγμα, όταν υπάρχει μεγάλος αριθμός μικροσυσκευών πάνω σε μια ψηφίδα (chip), υπάρχει η δυνατότητα ταυτόχρονης επεξεργασίας (batch processing). Το γεγονός της σύνθεσης σε ψηφίδα οδηγεί σε αυτοματοποιημένη προετοιμασία του δείγματος και συνεπώς σε μείωση του απαιτούμενου χρόνου παρασκευής. Η ελάττωση του μεγέθους επίσης οδηγεί στην χρήση πολύ μικρότερων ποσοτήτων ακριβών αντιδραστηρίων (μειώνοντας και το κόστος παραγωγής), γεγονός ιδιαίτερα χρήσιμο σε περιπτώσεις που τα αντιδραστήρια δεν βρίσκονται σε αφθονία. Η μικρομηχανική καθιστά δυνατό τον έλεγχο του πάχους στρωμάτων καθώς και των πλευρικών διαστάσεων σε κλίμακα μικρότερη του μικρομέτρου. Η υψηλή απόλυτη ακρίβεια και η μεγάλη ικανότητα παραγωγής συνιστά το αποτέλεσμα. Επίσης ένα άλλο πλεονέκτημα το οποίο επιδρά στην μείωση του κόστους των συστατικών αποτελεί η δυνατότητα ενοποίησης - ολοκλήρωσης (integration) παθητικών και ενεργητικών ηλεκτρονικών συσκευών στην ίδια ψηφίδα, μαζί με αισθητήρες και άλλα εξαρτήματα. Βασικό πλεονέκτημα και ταυτόχρονα ανάγκη συνιστά το ενεργειακό κόστος, το οποίο ελαχιστοποιείται με τη χρήση μικρομηχανών έναντι των συμβατικών μηχανών. Η σμίκρυνση του μεγέθους οδηγεί συνάμα στην εμφάνιση νέων φαινομένων που συμβαίνουν στην υπομικρονική κλίμακα (π.χ. στις μικρορρευστομηχανικές δομές των μικροκαναλιών η ροή μέσω αυτών δεν έχει ποτέ τυρβώδη χαρακτήρα). Τέλος λόγω του μικρού μεγέθους η μικρομηχανική προσδίδει αυξημένη ασφάλεια κατά τις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα για την παρασκευή των επιθυμητών δομών.

## **Γ. Τεχνολογίες Μικρομηχανικής**

Η μικρομηχανική διαχωρίζεται σε τρεις κύριες τεχνολογίες:

- α. Τεχνολογία μικρομηχανικής όγκου (bulk micromachining).**
- β. Τεχνολογία μικρομηχανικής επιφάνειας (surface micromachining).**
- γ. Τεχνολογία μικρομηχανικής επιστρωμάτων (epi-micromachining).**

### **α. Τεχνολογία μικρομηχανικής όγκου**

Ο όρος **μικρομηχανική όγκου** αναφέρεται στην κατεργασία του πυριτίου με συγκεκριμένες τεχνικές έτσι ώστε να επιτευχθούν δομές οπών μεγάλου βάθους, αστήριχτες διατάξεις, κινούμενα εξαρτήματα κτλ. Η τεχνική που χρησιμοποιείται συνήθως είναι η υγρή ανισοτροπική εγχάραξη του πυριτίου, που πολλές φορές βιβλιογραφικά ταυτίζεται με τον όρο μικρομηχανική όγκου, λόγω του ότι υπήρξε η πρώτη τεχνική που χρησιμοποιήθηκε για αυτού του είδους την μικρομηχανική. Η υγρή ανισοτροπική εγχάραξη είναι μια διαδικασία επιλεκτικής κατευθυντικής εγχάραξης του πυριτίου, χρησιμοποιώντας υγρούς εγχαράκτες. Η διαδικασία αυτή για πρώτη φορά ανακοινώθηκε στα τέλη της δεκαετίας του '60 αλλά η ουσιαστική εφαρμογή της στην τεχνολογία των ολοκληρωμένων αισθητήρων άρχισε στα τέλη της δεκαετίας του '70. Ο K. D. Bean και ο H. Seidel έχουν αναλυτικές περιγραφές της τεχνικής καθώς και ανασκοπήσεις των κυριότερων άρθρων σ' αυτόν τον τομέα. Θα πρέπει να τονιστεί ότι εκτός από την υγρή ανισοτροπική εγχάραξη έχουν χρησιμοποιηθεί και διάφορες άλλες τεχνικές για μικρομηχανική όγκου με πιο πρόσφατη την μικρομηχανική με τεχνολογία πορώδους πυριτίου.

### **β. Τεχνολογία μικρομηχανικής επιφάνειας**

Στην τεχνολογία **μικρομηχανική επιφάνειας** το δισκίδιο του πυριτίου δεν εγχαράζεται, αλλά οι δομές δημιουργούνται μέσω υλικών που αναπτύσσονται πάνω στο υπόστρωμα. Η βασική ιδέα της επιφανειακής μικρομηχανικής αναπτύχθηκε αρχικά με μεταλλικά στρώματα από τον H. C. Nathanson στα τέλη του 1960, αλλά το ενδιαφέρον για την τεχνολογία αυτή εκδηλώθηκε μετά την επίδειξη μιας διαδικασίας ολοκλήρωσης NMOS/πολυκρυσταλλικού πυριτίου το 1984 και την δημοσίευση δύο βασικών άρθρων για την μικρομηχανική του πολυκρυσταλλικού πυριτίου το 1987 στο συνέδριο Transducers '87, στο Τόκιο. Ο όρος "*surface micromachining*" προτάθηκε στα τέλη του 1985 από τον P. W. Barth.

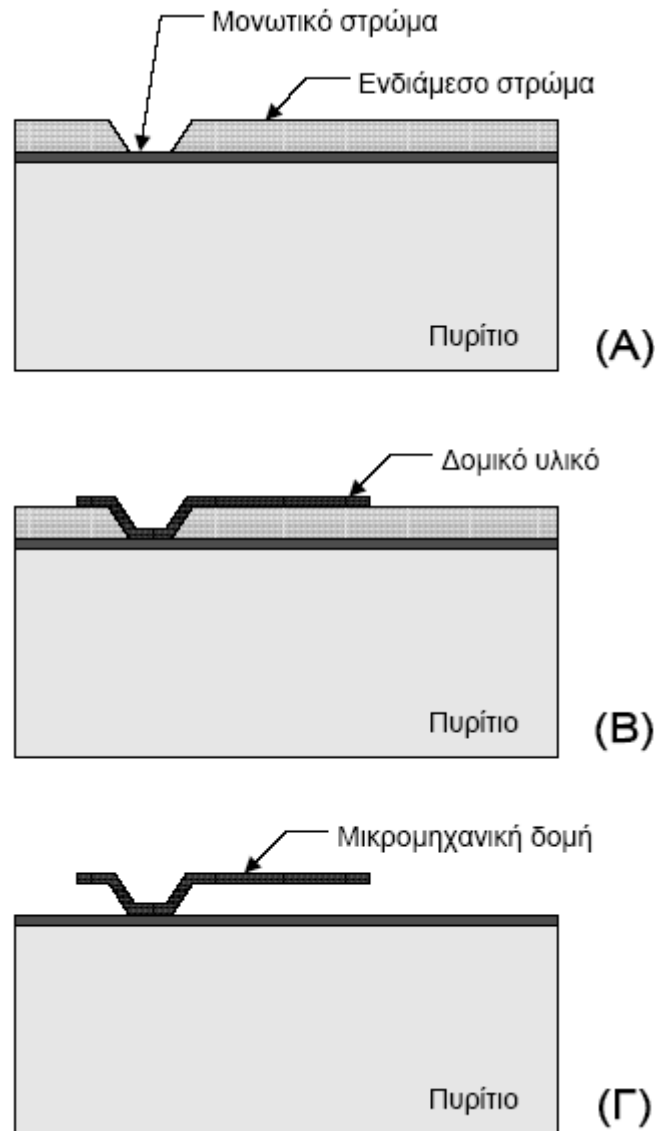
Ο μηχανισμός της μικρομηχανικής επιφάνειας παρουσιάζεται στο σχήμα 1.2. Αρχικά συνήθως εναποτίθεται ένα μονωτικό στρώμα στο δισκίδιο του πυριτίου για ηλεκτρική μόνωση ή για προστασία του υποστρώματος. Κατόπιν εναποτίθεται το **ενδιάμεσο στρώμα (sacrificial layer)**, το οποίο θα αφαιρεθεί στο τέλος της διαδικασίας και εγχαράζεται επιλεκτικά. Το επόμενο βήμα είναι η εναπόθεση του υλικού που θα αποτελέσει την βασική μικρομηχανική δομή (δομικό υλικό). Μετά την επιλεκτική του εγχάραξη, αφαιρείται το ενδιάμεσο στρώμα και έτσι προκύπτουν οι αστήριχτες

μικρομηχανικές δομές. Η επιφανειακή μικρομηχανική παρουσιάζει το πλεονέκτημα έναντι της μικρομηχανικής όγκου ότι μπορεί να επιτύχει πολύ πιο μικρές δομές και με πολύ καλύτερο έλεγχο των διαστάσεων τους. Από την άλλη πλευρά όμως δεν είναι δυνατό να δημιουργηθούν με αυτή την τεχνική δομές μεγάλου βάθους, γεγονός που την καθιστά ακατάλληλη για εφαρμογές όπου απαιτείται πολύ καλή θερμική μόνωση με το υπόστρωμα. Η τυπική απόσταση της αστήριχτης δομής από το υπόστρωμα είναι της τάξεως των 2  $\mu\text{m}$ . Στο σχήμα 1.3 παρουσιάζεται μια τυπική δομή μικρομηχανικής επιφάνειας με πολυκρυσταλλικό πυρίτιο σαν δομικό υλικό.

Είναι κατανοητό ότι η τεχνολογία της επιφανειακής μικρομηχανικής απαιτεί πολύ καλή επιλογή συνδυασμού δομικού υλικού και ενδιάμεσου στρώματος. Κατ' αρχάς είναι απαραίτητο για εφαρμογές έξυπνων αισθητήρων και τα δύο αυτά υλικά να είναι συμβατά με την τεχνολογία C-MOS και ακόμη το ενδιάμεσο στρώμα να εγχαράζεται ισοτροπικά και με πολύ μεγάλη επιλεκτικότητα σε σχέση με το δομικό στρώμα. Ο πιο συνηθισμένος συνδυασμός που χρησιμοποιείται είναι το οξείδιο του πυριτίου με το πολυκρυσταλλικό πυρίτιο. Η εγχάραξη του οξειδίου που τυπικά έχει πάχος 2  $\mu\text{m}$  περίπου, γίνεται με υγρό τρόπο σε υδροφθορικό οξύ (HF) για 20 περίπου λεπτά, με πολύ υψηλή επιλεκτικότητα σε σχέση με το πολυκρυσταλλικό πυρίτιο, το οποίο συνήθως εγχαράσσεται επιλεκτικά με ενεργή ιονοβολή. Αναλυτική περιγραφή της χρήσης ενδιάμεσου στρώματος διοξειδίου του πυριτίου έχει δημοσιευθεί από τον J.Buhler. Ένας ακόμη συνηθισμένος συνδυασμός υλικών είναι το αργίλιο σαν δομικό υλικό με ενδιάμεσο στρώμα πολυμερές. Γενικά η ευελιξία της επιφανειακής μικρομηχανικής είναι μεγάλη, αφού υπάρχει αρκετή ποικιλία υλικών, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν δομικά στρώματα. Αρκετά από αυτά είναι διαθέσιμα στην τεχνολογία της μικρομηχανικής. Ενδεικτικά αναφέρονται: πολυκρυσταλλικό πυρίτιο, νιτρίδιο του πυριτίου, διοξείδιο του πυριτίου, πολυιμίδιο, βολφράμιο [2-35], μολυβδαίνιο [2-36], άμορφο καρβίδιο του πυριτίου, κράμα TiNi κτλ.

Εκτός από τις αστήριχτες διατάξεις, η επιφανειακή μικρομηχανική προσφέρει την δυνατότητα σχηματισμού **σφραγισμένων κοιλοτήτων (sealed cavities)**. Οι κοιλοότητες αυτές δημιουργούνται από την αφαίρεση του ενδιάμεσου στρώματος (σχήμα 1.2α) και το σφράγισμα γίνεται είτε με ενεργό τρόπο, είτε με εναπόθεση χρησιμοποιώντας πολυκρυσταλλικό πυρίτιο ή νιτρίδιο του πυριτίου. Στην περίπτωση του ενεργού σφραγίσματος οι κοιλοότητες κλείνονται με θερμική οξείδωση, που ακολουθεί την αφαίρεση του ενδιάμεσου στρώματος. Στην δεύτερη περίπτωση το σφράγισμα γίνεται με την χημική εναπόθεση υλικού γύρω από την κοιλότητα.

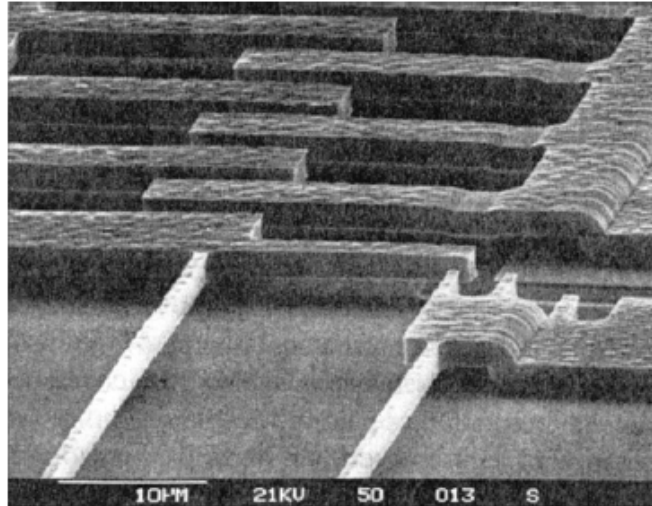
Αναλυτικά η τεχνική και οι εφαρμογές της περιγράφονται από τον C. H. Mastrangelo. Από τον συνδυασμό κοιλοτήτων και αστήριχτων δομών μπορούν να προκύψουν κινούμενες δομές.



**Σχήμα 1.2:** Τα βασικά στάδια του μηχανισμού της επιφανειακής μικρομηχανικής: (Α) Εναπόθεση ενός μονωτικού στρώματος για ηλεκτρική μόνωση ή για προστασία του υποστρώματος και παράλληλη εναπόθεση του ενδιάμεσου στρώματος (*sacrificial layer*).

(Β) Εναπόθεση και επιλεκτική εγχάραξη του υλικού που θα αποτελέσει την βασική μικρομηχανική δομή (δομικό υλικό).

(Γ) Αφαίρεση του ενδιάμεσου στρώματος.



*Σχήμα 1.3: Τυπική αστήριχη δομή, κατασκευασμένη με μικρομηχανική επιφανείας. Το δομικό υλικό είναι πολυκρυσταλλικό πυρίτιο.*

### **γ. Τεχνολογία μικρομηχανικής επιστρωμάτων**

Η μικρομηχανική επιστρωμάτων είναι ουσιαστικά μια παραλλαγή της επιφανειακής μικρομηχανικής, η οποία χρησιμοποιεί σαν ενδιάμεσο στρώμα επιταξιακά εναποτιθέμενα υλικά. Με αυτό τον τρόπο είναι δυνατό να ξεπεραστεί το βασικό πρόβλημα της επιφανειακής μικρομηχανικής που είναι το βάθος των δομών που μπορούν να επιτευχθούν, αλλά η όλη διαδικασία γίνεται αρκετά πιο περίπλοκη. Στην μικρομηχανική επιστρωμάτων διακρίνονται διάφορες τεχνικές ανάλογα με το είδος των επιταξιακών στρωμάτων και της μεθόδου εγχάραξης. Οι πιο βασικές από αυτές είναι:

- Μικρομηχανική πυριτίου με εγχάραξη πλάσματος (SIMPLE: Silicon Micromachining by Plasma Etching).
- Μικρομηχανική πυριτίου σε μονωτή (SIMOX: Separation by implantation of oxygen).
- Μικρομηχανική μαύρου πυριτίου (Black Silicon Micromachining).
- Μικρομηχανική ενωμένης επιταξιακής πλευρικής ανάπτυξης (MELO: Merged Epitaxial Lateral Overgrowth).
- Μικρομηχανική επιταξιακού πολυκρυσταλλικού πυριτίου (Epi-Poly).

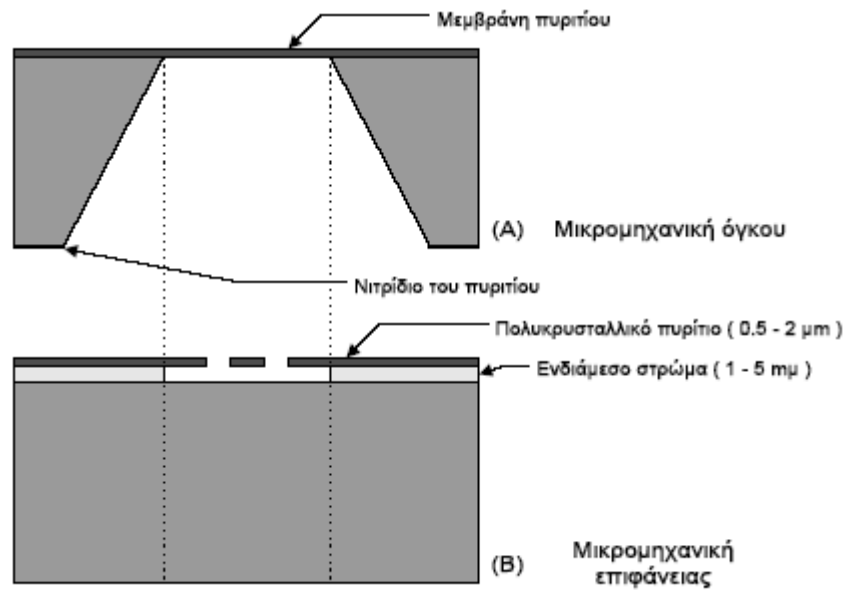
Ο P. J. French έχει αναφερθεί αναλυτικότερα στον χώρο της επιφανειακής μικρομηχανικής περιγράφοντας και συγκρίνοντας τις διάφορους μεθόδους.



## δ. Συγκριτική αναφορά των βασικών μεθόδων μικρομηχανικής

Η εφαρμογή των δύο βασικών μεθόδων για την κατασκευή αστήριχτων μεμβρανών, απεικονίζεται συγκριτικά στο σχήμα 1.4. Τα μειονεκτήματα και οι περιορισμοί της μικρομηχανικής όγκου αναφέρονται αναλυτικά παραπάνω. Τα βασικότερα από αυτά είναι η απαίτηση για λιθογραφία διπλής όψης και ο μεγάλος χρόνος εγχάραξης, ο οποίος τυπικά φτάνει τις 7 περίπου ώρες. Η ασυμβατότητα με την τεχνολογία CMOS καθώς και οι περιορισμοί που υπεισέρχονται στο σχεδιασμό των δομών είναι δύο ακόμη βασικά εμπόδια στην ολοκλήρωση με ηλεκτρονικά κυκλώματα της ίδιας ψηφίδας, καθιστώντας την μετάβαση σε πολύπλοκες μικρομηχανικές εφαρμογές, όπως π.χ. είναι οι «έξυπνοι» αισθητήρες, αρκετά δύσκολη. Το μεγάλο πλεονέκτημα της μεθόδου έγκειται στο γεγονός ότι προσδίδει δομές μεγάλου λόγου ύψος ως προς πλάτος (aspect ratio).

Οι αστήριχτες δομές που κατασκευάζονται με την μικρομηχανική επιφάνειας έχουν πολύ μεγαλύτερη ελευθερία σχεδιασμού και η όλη διαδικασία παρασκευής τους είναι συμβατή με την τεχνολογία CMOS. Το βάθος όμως των κοιλοτήτων που διαμορφώνονται περιορίζεται από το μέγιστο πάχος του ενδιαμέσου στρώματος, το οποίο είναι τυπικά 2-5  $\mu\text{m}$ . Το γεγονός αυτό καθιστά φτωχή την θερμική μόνωση της αστήριχτης μεμβράνης και κατά συνέπεια η τεχνική αυτή δεν είναι κατάλληλη για κατασκευή ολοκληρωμένων θερμικών αισθητήρων. Το μεγάλο πλεονέκτημα της μεθόδου είναι το γεγονός ότι η τεχνολογία αυτή έχει μελετηθεί διεξοδικότερα από την μικρομηχανική όγκου. Επίσης λόγω της φύσης της μεθόδου υπάρχει μεγαλύτερη ποικιλία κατάλληλων υλικών τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε αυτή (φωτοπολυμερή) και να συνδυαστούν κατάλληλα ώστε να προσδώσουν τις επιθυμητές ιδιότητες και μεγάλης πολυπλοκότητας δομές, ενώ στην μικρομηχανική όγκου χρησιμοποιείται κατά κόρον το πυρίτιο λόγω των ιδιοτήτων του και σε πολύ μικρότερο ποσοστό άλλα υλικά (π.χ. πυριτία).



*Σχήμα 1.4: Συγκριτική παρουσίαση της εφαρμογής των δύο βασικών μεθόδων μικρομηχανικής, για την κατασκευή αστήριχτων μεμβρανών.*

#### Δ. Τομείς της μικρομηχανικής

Η μικρομηχανική μπορεί να χωριστεί σε δύο τομείς ενδιαφέροντος, οι οποίοι είναι:

- **Μικροηλεκτρομηχανικές εφαρμογές (MEMS).** Οι εφαρμογές αυτές έχουν στόχο την σμίκρυνση των συμβατικών ηλεκτομηχανικών συστημάτων. Σε αυτήν την κατηγορία συμπεριλαμβάνονται οι μικροαισθητήρες, οι μικροεκκινητές, οι μικρομηχανισμοί κίνησης, τα μικρογρανάζια, οι μικροδιακόπτες κλπ.
- **Μικρορρευστομηχανικές εφαρμογές (Microfluidics).** Οι εφαρμογές αυτές έχουν στόχο την δημιουργία εργαστηρίων σε ψηφίδα (lab-on-a-chip). Σε αυτήν την κατηγορία συμπεριλαμβάνονται τα μικροκανάλια, οι μικροαισθητήρες οι μικροαναμείκτες, οι μικροαντιδραστήρες κ.λ.π.

#### Ε. Εφαρμογές της μικρομηχανικής

Τα μικρομηχανικά συστήματα έχουν εφαρμογή σε ένα ευρύ φάσμα τομέων. Μερικά παραδείγματα συσκευών και συστημάτων περιλαμβάνουν αερόσακκους αυτοκινήτων, αισθητήρες φωτιάς κτιρίων, εκτυπωτές μελάνης, φορητούς αναλυτές αίματος, συστήματα μικροεργαστηρίου σε ψηφίδα (lab-on-a-chip) και

μικρο-ολοκληρωμένα συστήματα ανάλυσης. Οι κύριοι τομείς των εφαρμογών της μικρομηχανικής είναι οι εξής:

- Φαρμακευτική
  - ανίχνευση και έλεγχος φαρμάκων
- Ιατρική
  - παροχή φαρμάκων, διαγνωστική in vivo
- Βιομηχανία τροφίμων
  - διαγνωστική τροφίμων, πακετάρισμα (μικροί αισθητήρες)
- Χημεία
  - lab-on-a-chip, μικροαντιδράσεις
- Τεχνολογία περιβάλλοντος
  - μετρήσεις αποβλήτων, ποιότητας του νερού και του αέρα
- Αυτοκινητική βιομηχανία
  - έγχυση καυσίμων, έλεγχος της ποιότητας των ελαίων, αερόσακκοι, ABS.
- Εμπορικά ηλεκτρονικά
  - αισθητήρες φωτιάς, εκτυπωτές μελάνης, διάφορα εξαρτήματα PC και κινητών τηλεφώνων
- Μικροφωνία
  - μικρόφωνα
- Οπτική
  - αισθητήρες ακτινοβολίας,

## Αντικείμενο της εργασίας

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας αποτελεί η κατασκευή μικρομηχανικών δομών με μια μη ευρέως χρησιμοποιούμενη διεργασία οπτικής λιθογραφίας.

Η διεργασία χρησιμοποιεί ένα εποξειδικό φωτοπολυμερές χημικής ενίσχυσης, ευρέως διαδεδομένο στην μικρομηχανική (σε εργαστηριακό, αλλά και σε βιομηχανικό επίπεδο), μετατρέποντάς το από αρνητικού τόνου σε θετικού τόνου. Η διαφορά έγκειται στο γεγονός ότι η προτεινόμενη διεργασία χρησιμοποιεί επιφανειακή πυριτίωση μετά την έκθεση του υμενίου της ρητίνης προστατεύοντας το αρνητικό σχήμα από αυτό που εκτέθηκε. Η εμφάνιση πραγματοποιείται με εγχάραξη σε πλάσμα οξυγόνου.

Μελετάται επίσης η σύσταση του διαλύματος πυριτίωσης του φωτοπολυμερούς και η επίδραση των περιβαλλοντικών συνθηκών στο διάλυμα. Διεξοδικά μελετάται ο ρόλος της υγρασίας του περιβάλλοντος και βελτιστοποιείται το ποσοστό της υγρασίας.

## **Βιβλιογραφία**

1. S.M. Sze, “*Semiconductor Devices: Physics and Technology*”, J. Wiley & Sons, New York, (1985).
2. MEMS Exchange, [www.mems-exchange.org](http://www.mems-exchange.org).
3. S.M. Sze, “VLSI Technology”, McGraw-Hill.
4. David Craven, “Photolithography Challenges for the Micromachining Industry”, BACUS Symposium '96.
5. David Craven, “Imaging and Resist Technologies for the Micromachining Industry”, SPIE Micromachining and Microfabrication Symposium '96.
6. Marc Madou, “Miniaturization Science –V”, MEMS Workshop.
7. <http://www.mse.vt.edu/faculty/hendricks/mse4206/projects98/group09>.
8. <http://www.nmf.cornell.edu/spiebook/spie10.htm>.
9. <http://www.unl.edu/nmrc/microEDM/medm1.htm>.
10. <http://www.coe.montana.edu/ee/dickensheets/projects/mems/mems.htm>.
11. M. Mehregany, “An overview of microelectromechanical systems”, Proc. SPIE, vol.1793, Integrated Optics and Microstructures, pp. 2-11, 1992.
12. H. Guckel, T. R. Christenson, K. J. Skrobis, D. D. Denton, B. Choi, E. G. Lovell, J. W. Lee, S. S. Bajikar, and T. W. Chapman, "Deep X-ray and UV lithographies for micromechanics," Technical Digest Solid-State Sensor and Actuator Workshop, Hilton Head Is., SC, pp. 118-122, June 1990.
13. Δ. Γουστουρίδης, «Λεπτά Υμένια Πυριτίου και η Εφαρμογή τους σε Αισθητήρες Πίεσης»
14. S.K. Ghandhi, «VLSI Fabrication Principles», J. Wiley and Sons.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

## “ΛΙΘΟΓΡΑΦΙΑ & ΦΩΤΟΠΟΛΥΜΕΡΙΚΑ ΥΛΙΚΑ”



## Διεργασίες Αποτύπωσης Σχήματος

Η αποτύπωση του σχήματος πάνω στο δισκίο πυριτίου είναι το βήμα της κατασκευής των Ο.Κ., που κυρίως καθορίζει την εξέλιξη σε γρηγορότερα και μεγαλύτερης χωρητικότητας υπολογιστικά συστήματα. Περιλαμβάνει δύο στάδια:

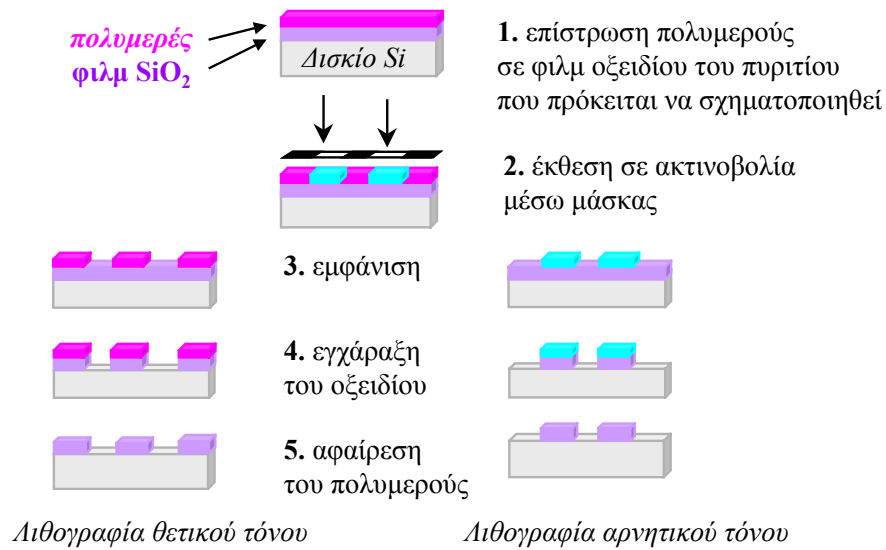
**α. Αποτύπωση του διαγράμματος του Ο.Κ. σε μάσκα**, υπό τον έλεγχο ηλεκτρονικού υπολογιστή στον οποίο ο σχεδιαστής του κυκλώματος «φορτώνει» σε ψηφιακή μορφή το διάγραμμα (ή το σχέδιο) που χρειάζεται για κάθε μάσκα. Η αποτύπωση του διαγράμματος πάνω στη μάσκα γίνεται με λιθογραφία ηλεκτρονικής δέσμης.

**β. Μεταφορά του διαγράμματος από τη μάσκα σε δισκίο πυριτίου**, όπου θα κατασκευαστεί το Ο.Κ. Η μεταφορά του σχήματος της μάσκας γίνεται με *τη διεργασία της λιθογραφίας και τη διεργασία της εγχάραξης* με υγρά χημικά μέσα ή με ηλεκτρικές εκκενώσεις πλάσματος (βλ. σχ. 1).

Στο σχήμα 2.1 παριστάνεται η **αποτύπωση ενός σχήματος** πάνω σε λεπτό στρώμα οξειδίου του πυριτίου που έχει εναποτεθεί σε δισκίο πυριτίου. Λεπτό στρώμα φωτοευαίσθητου (ή ακτινοευαίσθητου) πολυμερούς (photoresist) που παίζει τον ρόλο ενός φωτογραφικού υλικού, εναποτίθεται πάνω στο οξείδιο με περιστροφή (spinning) από το διάλυσμά του (βήμα 1). Το φωτοευαίσθητο πολυμερές φωτίζεται μέσα από μάσκα με διαφανείς και αδιαφανείς περιοχές, η οποία περιέχει το σχήμα που θέλουμε να αποτυπώσουμε στο οξείδιο (βήμα 2). Το φως που περνά από τις διαφανείς περιοχές προκαλεί χημικές αλλαγές στο φωτοευαίσθητο πολυμερές. Ακολουθεί η εμφάνιση (development) του πολυμερούς σε κατάλληλο εμφανιστή που απομακρύνει είτε τις φωτισμένες περιοχές αφήνοντας άθικτες τις σκοτεινές (διεργασία θετικού τόνου, positive tone process), είτε τις σκοτεινές αφήνοντας άθικτες τις φωτισμένες (αρνητικού τόνου διεργασία, negative tone process). Με το τέλος της εμφάνισης στο πολυμερές έχει εναποτεθεί το σχήμα της μάσκας ή το αρνητικό του (βήμα 3). Όλα τα παραπάνω βήματα συνιστούν τη διεργασία της λιθογραφίας (lithography) ή, καλύτερα, της μικρολιθογραφίας (microlithography). Κατόπιν ακολουθεί η διεργασία της εγχάραξης του οξειδίου με υγρά αντιδραστήρια (wet chemical etching), ή χημικά αέρια που δημιουργούνται σε ηλεκτρικές εκκενώσεις πλάσματος (dry etching, plasma etching) (βήμα 4). Τέλος ακολουθεί η αφαίρεση του πολυμερούς με υγρούς διαλύτες



(photoresist stripping) ή με πλάσμα πλούσιο σε οξυγόνο που «καίει» το πολυμερές (photoresist ashing) (βήμα 5).



**Σχήμα 2.1** Αποτύπωση σχήματος σε λεπτό στρώμα οξειδίου με λιθογραφία και εγχάραξη.

Οι διεργασίες της λιθογραφίας και εγχάραξης εφαρμόζονται όχι μόνο στη μικροηλεκτρονική, αλλά σε οποιαδήποτε επίπεδη τεχνολογία. Μικροσυστήματα και μικρομηχανικές εφαρμογές (μικρογρανάζια, μικροαντλίες), μικροαισθητήρες και ανιχνευτές χημικών ή φυσικών μεγεθών, επίπεδοι καταλύτες, μικροαντιδραστήρες, βιοαισθητήρες (χημικοί αισθητήρες στους οποίους χρησιμοποιούνται βιομόρια για μοριακή αναγνώριση) είναι μερικές σύγχρονες εφαρμογές της τεχνολογίας αποτύπωσης σχήματος.

## ΛΙΘΟΓΡΑΦΙΑ

### A.Εισαγωγή

Η λιθογραφία μπορεί να οριστεί ως το σύνολο των διεργασιών που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή ολοκληρωμένων κυκλωμάτων, κατά τις οποίες γίνεται η αποτύπωση σε λεπτό στρώμα φωτοευαίσθητου ή ακτινοευαίσθητου πολυμερικού υλικού<sup>1</sup> ενός επιθυμητού σχήματος. Με την αποτύπωση το φωτοπολυμερικό υλικό αφαιρείται επιλεκτικά από ορισμένες μόνο περιοχές. Το σχήμα του φωτοπολυμερούς που μένει, προστατεύει τις περιοχές του υποστρώματος που δεν πρέπει να εκτεθούν στις μετέπειτα διεργασίες, όπως είναι η εγχάραξη με το πλάσμα, η εμφύτευση προσμίξεων, η επιμετάλλωση κλπ. Για το σκοπό αυτό είναι φανερό ότι το χρησιμοποιούμενο φωτοπολυμερές (**photo-resist**)<sup>2</sup> πρέπει α) να είναι φωτοευαίσθητο (**photo-sensitive**) και β) να αντέχει ικανοποιητικά στην εγχάραξη με το πλάσμα ή με υγρά χημικά μέσα (etch **resist-ant**), ώστε να προστατεύει τις υποκείμενες περιοχές και να είναι δυνατή η μεταφορά των σχημάτων. Κατά το στάδιο της λιθογραφίας επιτυγχάνεται, με τη χρήση κατάλληλων φωτοπολυμερών και συστημάτων έκθεσης σε ακτινοβολία, η κατασκευή τρισδιάστατων δομών και κυκλωμάτων με διαστάσεις μικρότερες του 1.0 μm. Τα βήματα μιας τυπικής διεργασίας λιθογραφίας είναι τα εξής:

1. επίστρωση<sup>3</sup> του φωτοπολυμερούς από το διάλυμά του πάνω στο δισκίο πυριτίου με σκοπό την κατασκευή λεπτού στρώματος (φιλμ) πάχους ~ 1 μm (ή μικρότερου). (Στη Μικρομηχανική το πάχος του φιλμ κυμαίνεται μεταξύ 1 και 100 μm).
2. θέρμανση του δισκίου με σκοπό την εξάτμιση του διαλύτη.
3. έκθεση σε ακτινοβολία μέσω μάσκας (από γυαλί ή χαλαζία) με φωτεινές και σκοτεινές περιοχές. Με την έκθεση στην ακτινοβολία αλλάζει η διαλυτότητα του φωτοπολυμερούς και έτσι οι περιοχές που φωτίστηκαν διαφοροποιούνται από τις αφώτιστες περιοχές.

<sup>1</sup> Για λόγους συντομίας αντί του περιφραστικού όρου «φωτοευαίσθητο ή ακτινοευαίσθητο πολυμερικό υλικό», χρησιμοποιείται ο όρος «φωτοπολυμερές» ή «φωτοπολυμερικό υλικό».

<sup>2</sup> Για να μη δημιουργείται σύγχυση με τον όρο «photoresist», στη διεθνή βιβλιογραφία για ακτινοευαίσθητα πολυμερικά υλικά χρησιμοποιείται ο όρος «resist», όταν π.χ. η προσπίπτουσα ακτινοβολία δεν είναι ηλεκτρομαγνητική αλλά δέσμη ηλεκτρονίων ή ιόντων.

<sup>3</sup> Η επίστρωση γίνεται με περιστροφή του διαλύματος. Κατά τη διάρκεια της περιστροφής, το δισκίο συγκρατείται με υποπίεση πάνω σε αυτοπεριστροφόμενη «κεφαλή» ειδικού περιστροφέα (spinner).

4. θέρμανση του δισκίου με σκοπό την εκκίνηση ή την κατάλυση της αντίδρασης που πραγματοποιήθηκε με την έκθεση στο βήμα 3. Το βήμα 4 δεν είναι απαραίτητο και εξαρτάται από το χρησιμοποιούμενο φωτοπολυμερικό σύστημα.

5. εμφάνιση του σχήματος του φιλμ μέσω διάλυσης σε κατάλληλο διαλύτη.

Ανάλογα με το τελικό σχήμα που προκύπτει μετά την έκθεση η λιθογραφία διακρίνεται σε:

α. **Θετικού τόνου**, όταν οι περιοχές που εκτέθηκαν στην ακτινοβολία διαλύονται κατά την εμφάνιση, και

β. **Αρνητικού τόνου**, όταν οι περιοχές που εκτέθηκαν στην ακτινοβολία παραμένουν αδιάλυτες μετά

την εμφάνιση (σχ. 2.1).

## **B. Λιθογραφικές Τεχνικές**

### **B.1 Οπτική λιθογραφία**

Οπτική λιθογραφία είναι η μέθοδος με την οποία εκτυπώνεται το υπόδειγμα (pattern), που έχει αποτυπωθεί σε μία μάσκα, πάνω στη φωτοευαίσθητη ουσία που καλύπτει την επιφάνεια του δείγματος. Το υπόδειγμα αποτελείται από ένα σύνολο λιθογραφικών επιπέδων τα οποία δημιουργούνται από την εναπόθεση χρωμίου ή αλουμινίου σε μορφή γεωμετρικών σχημάτων πάνω στη μία από τις επιφάνειες του δισκίου πυριτίου.

#### **Συστήματα Οπτικής Λιθογραφίας**

Τα κύρια μέρη από τα οποία αποτελείται ένα σύστημα οπτικής λιθογραφίας είναι:

i) Κυλινδρική μεταλλική βάση επί της οποίας τοποθετείται το δείγμα και η οποία συνδέεται με αντλία δημιουργίας κενού. Η βάση διαθέτει μηχανισμό ευθύγραμμης κίνησης στο οριζόντιο επίπεδο XY και στην κατακόρυφη διεύθυνση Z και μηχανισμό περιστροφής (γωνία  $\theta$ ) του επιπέδου XY.

ii) Μηχανισμό στήριξης της μάσκας.

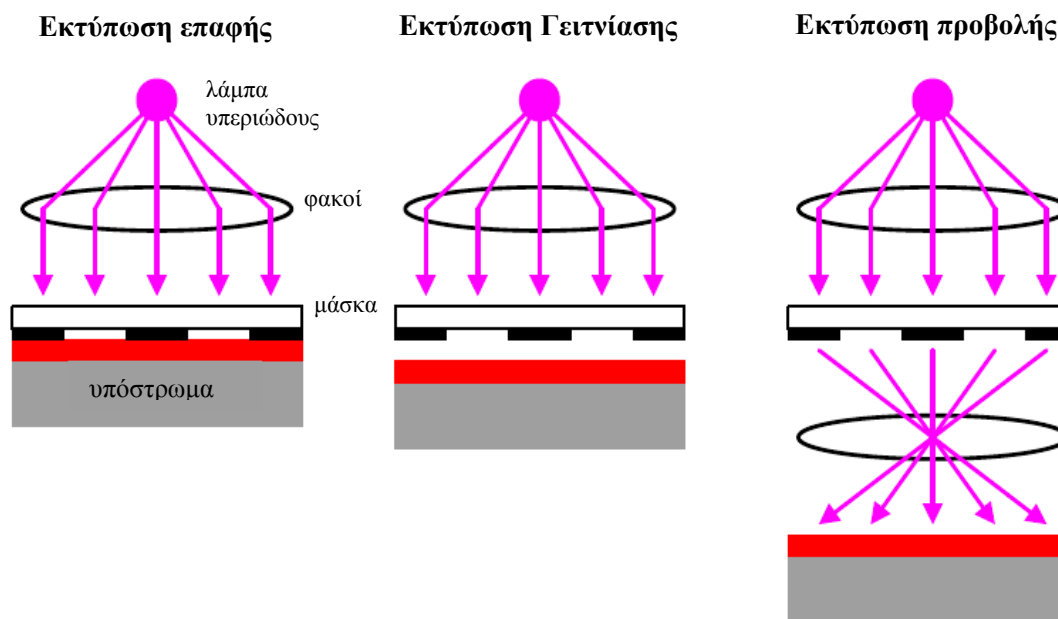
iii) Πηγή υπεριώδους ακτινοβολίας.

Ως πηγές ακτινοβολίας χρησιμοποιούνται λυχνίες εκκένωσης Hg ή Hg-Xe ( για μήκη κύματος στα 436 και 365 nm) και τελευταία τα excimer laser (KrF στα 248 nm και

ArF στα 193 nm). Η λειτουργία των τελευταίων στηρίζεται στην εκπομπή ακτινοβολίας από μίγματα ευγενών αερίων με αλογόνα.

Χρησιμοποιούνται διάφορα συστήματα οπτικής λιθογραφίας, τα οποία ανάλογα με τον τρόπο με τον οποίο γίνεται η έκθεση της φωτοευαίσθητης ουσίας μέσω της μάσκας, διακρίνονται σε: συστήματα εκτύπωσης με επαφή (contact printing), συστήματα εκτύπωσης με γεινίαση (proximity printing) και συστήματα εκτύπωσης με προβολή (projection printing).

Η σχηματική αναπαράσταση των τριών συστημάτων εκτύπωσης φαίνεται στο σχήμα 2.2.



*Σχήμα 2.2* Συστήματα οπτικής λιθογραφίας.

### **I. Συστήματα εκτύπωσης με επαφή**

Το δείγμα το οποίο καλύπτεται από την φωτοευαίσθητη ουσία φέρεται σε φυσική επαφή με τη μάσκα και η εκτύπωση γίνεται στις διαστάσεις της μάσκας. Ανάλογα με το πρότυπο του γεωμετρικού σχεδιασμού είναι δυνατή η εκτύπωση σχημάτων με πολύ μικρές διαστάσεις (έως και 671 nm). Όμως προκαλούνται σημαντικές φθορές στη μάσκα και ο ρυθμός εκτύπωσης είναι μικρός.

Παράγοντες που μειώνουν την ακρίβεια της μεθόδου είναι: πιθανή διόγκωση της φωτοευαίσθητης ουσίας, δυσκολία στην ευθυγράμμιση, σκόνη ή υπολείμματα ανάμεσα στις επιφάνειες που εφάπτονται. Τα υπολείμματα δημιουργούνται λόγω τριβής της μάσκας με το επιστρωμένο δισκίο πυριτίου και εισάγουν προβλήματα στην

εκτύπωση του σχήματος ενώ, τέλος, αν η διαδικασία επαναληφθεί αρκετές φορές αχρηστεύουν τη μάσκα.

## **II. Συστήματα εκτύπωσης με γειννίαση**

Στα συστήματα εκτύπωσης με γειννίαση υπάρχει ένα μικρό διάκενο μεταξύ της μάσκας και της φωτοευαίσθητης ουσίας της τάξεως των 10-50 $\mu\text{m}$ . Αυτό το μικρό διάκενο περιορίζει την καταστροφή της μάσκας χωρίς να την αποτρέπει πλήρως. Τα συστήματα αυτά χρησιμοποιούν ευθυγραμμισμένη ακτινοβολία, υστερούν πάντως σε σχέση με τα συστήματα επαφής σε διακριτική ικανότητα, η οποία φθάνει έως 2 με 4  $\mu\text{m}$ .

## **III. Συστήματα εκτύπωσης με προβολή**

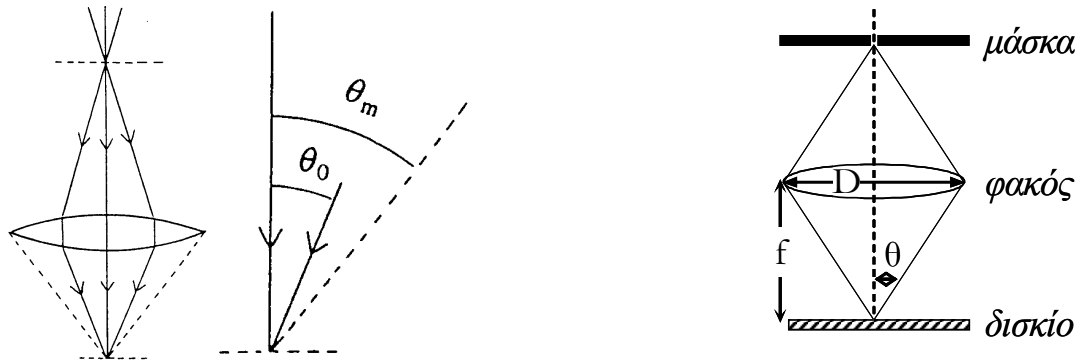
Τα προβλήματα που προκύπτουν από την εκτύπωση επαφής και γειννίασης αντιμετωπίζονται με τη χρήση των συστημάτων εκτύπωσης με προβολή της μάσκας πάνω στο δισκίο, καθώς αποφεύγεται η επαφή της μάσκας με την φωτοευαίσθητη ουσία και η μάσκα δεν καταστρέφεται. Το φως από μία λάμπα υδραργύρου ή ένα laser υπόκειται σε ανάκλαση, διάθλαση ή συνδυασμό τους. Η μάσκα προβάλλεται στο δισκίο σε διαστάσεις 4:1 ή 5:1 και κατά συνέπεια οι απαιτήσεις στην κατασκευή των μασκών δεν είναι τόσο υψηλές όσο για την κατασκευή των κυκλωμάτων.

Με το σύστημα βηματικής έκθεσης (stepper) το οποίο βασίζεται σε φακούς, η μάσκα προβάλλεται υπό σμίκρυνση στο δισκίο το οποίο βρίσκεται πάνω σε μια μετακινούμενη βάση κατά τους άξονες X-Y, γίνεται η έκθεση σε μία θέση για μια ψηφίδα, μετακινείται η βάση και γίνεται έκθεση για μια άλλη ψηφίδα, κ.ο.κ.

Στη βηματική έκθεση η μάσκα είναι ακίνητη και το οπτικό σύστημα έχει μόνο φακούς. Αν το οπτικό σύστημα έχει κάτοπτρα και η μάσκα μετακινείται, τότε γίνεται σάρωση (scanning). Η φωτεινή δέσμη έχει τη μορφή ενός παραλληλογράμμου και είναι ακίνητη. Η μάσκα και το δισκίο κινούνται με λόγο ταχυτήτων ανάλογο της σμίκρυνσης που επιζητείται και η εικόνα της μάσκας σαρώνεται από τη δέσμη. Στην περίπτωση που γίνεται σμίκρυνση, μετά τη σάρωση ακολουθεί βηματισμός και, τέλος, πάλι σάρωση (step and scan).

Στα συστήματα προβολής ορίζονται δύο χαρακτηριστικά μεγέθη: α) το αριθμητικό άνοιγμα NA του φακού, το οποίο είναι το ημίτονο της γωνίας  $\theta$  που σχηματίζεται από την εστιακή απόσταση του φακού και την ευθεία που ενώνει το άκρο της εστιακής απόστασης. β) τον παράγοντα χωρικής συμφωνίας ο οποίος ορίζεται ως:  $\sigma = \theta_0/\theta_{\max}$ , όπου  $\theta_0$  είναι η γωνία που προσπίπτουν οι ακτίνες στη μάσκα και  $\theta_{\max}$  η γωνία του

κόνου που σχηματίζεται από το άκρο του φακού και του σημείου αποτύπωσης (σχήμα 2.3). Αν οι ακτίνες είναι παράλληλες το  $\sigma$  είναι μηδέν (χωρικά σύμφωνο φως).



**Σχήμα 2.3** (α) Ορισμός του αριθμητικού ανοίγματος,  $NA$ , ενός οπτικού συστήματος. (β) Ορισμός του παράγοντα χωρικής συμφωνίας,  $\sigma$ .

Η διακριτική ικανότητα δίνεται από τη σχέση:

$$b_{\min} = K \frac{\lambda}{NA} + 0.57 \sigma \cdot \lambda$$

όπου  $K$  ένας εμπειρικός παράγοντας, ο οποίος μεταβάλλεται ανάλογα με την εκάστοτε διεργασία λιθογραφίας και με τη χρησιμοποιούμενη φωτοευαίσθητη ουσία. Είναι λοιπόν φανερό ότι η διακριτική ικανότητα βελτιώνεται με τη χρήση μικρότερου μήκους κύματος και φακών μεγαλύτερου αριθμητικού ανοίγματος. Όμως με τη χρήση φακών μεγαλύτερου αριθμητικού ανοίγματος, μειώνεται σημαντικά το βάθος εστίασης (depth of focus, DOF) σύμφωνα με τη σχέση:

$$DOF = \pm K \frac{\lambda}{2(NA)^2}$$

Το μήκος κύματος της ακτινοβολίας παίζει σημαντικό ρόλο στη σμίκρυνση των διαστάσεων των ολοκληρωμένων κυκλωμάτων καθώς όσο μικρότερο είναι το μήκος κύματος, τόσο μικρότερη είναι η διάσταση της δομής που πρόκειται να κατασκευαστεί.

Σήμερα η κατασκευή ολοκληρωμένων κυκλωμάτων τελευταίας γενιάς γίνεται με οπτική λιθογραφία 193 nm και με συστήματα εκτύπωσης με προβολή.

### ***Λιθογραφία του Ακραίου Υπεριώδους***

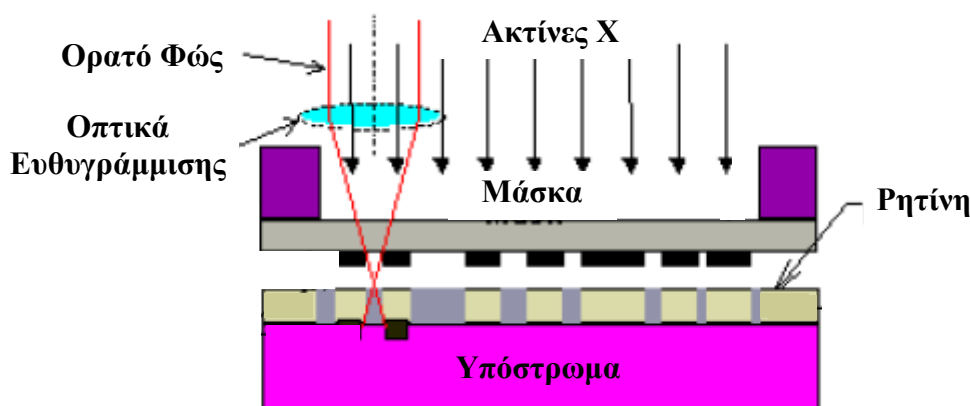
Η λιθογραφία του ακραίου υπεριώδους (EUVL) είναι μια σχετικά νέα μορφή λιθογραφίας που χρησιμοποιεί την ακραία υπεριώδη (EUV) ακτινοβολία με μήκος κύματος της τάξεως των 10 έως 14 νανομέτρων (nm) για να πραγματοποιήσει την απεικόνιση προβολής. Ευρέως αναμένεται ότι οι βελτιώσεις στην οπτική λιθογραφία θα επιτρέψουν σε αυτή να παραμείνει μια αξιόπιστη μηχανή της βιομηχανίας ημιαγωγών μέσω της εγγραφής δομών με διαστάσεις μικρότερες των 45 nm. Η φωτολιθογραφία του ακραίου υπεριώδους είναι μια τεχνολογία που προβλέπεται για να γίνει ο διάδοχος στην οπτική λιθογραφία.

Η EUVL μπορεί να θεωρηθεί ως η φυσική επέκταση της οπτικής λιθογραφίας προβολής δεδομένου ότι χρησιμοποιεί ακτινοβολία μικρού μήκους κύματος για να πραγματοποιήσει την απεικόνιση προβολής. Παρά αυτήν την ομοιότητα, υπάρχουν σημαντικές διαφορές μεταξύ των δύο τεχνολογιών. Η τεχνολογία EUVL παρουσιάζει δυο σημαντικά μειονεκτήματα: α) δυσκολία στην κατασκευή της μάσκας, καθώς αποτελείται από μεγάλο αριθμό λεπτών υμενίων πολύ μικρού πάχους (μικρότερο από 10 nm έκαστο), και β) η πηγή της ακτινοβολίας (σύγχροτρον) είναι υψηλού κόστους. Οι ιδιότητες των υλικών στην περιοχή του ακραίου υπεριώδους του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος είναι πολύ διαφορετικές από εκείνες στις ορατές και υπεριώδεις περιοχές του μήκους κύματος.

### **B.2 Λιθογραφία Ακτίνων-X**

Η λιθογραφία ακτίνων-X (XRL) είναι μια παραλλαγή της οπτικής λιθογραφίας. Σε αντίθεση με το υπεριώδες φως που χρησιμοποιείται στην οπτική λιθογραφία για την αποτύπωση των σχημάτων, η λιθογραφία ακτίνων-X χρησιμοποιεί ακτινοβολία ακτίνων-X πολύ μικρού μήκους κύματος (0.003-3 nm) για να κάνει την αποτύπωση. Ενώ η υπεριώδης οπτική λιθογραφία μπορεί να παράγει χαρακτηριστικά γνωρίσματα ενός τετάρτου του μικρού (μm), η λιθογραφία ακτίνων-X μπορεί να τυπώσει εικόνες με χαρακτηριστική διάσταση μικρότερη του ενός δεκάτου του μικρού (μm). Η μέθοδος αυτή δίνει τη δυνατότητα να αποτυπωθούν chip υπολογιστών που είναι μικρότερα, γρηγορότερα και πυκνότερα από εκείνα τα οποία παράγονται μέσω των οπτικών μεθόδων.

Το υπόστρωμα επιστρώνεται με μια επικαλυπτική ουσία και στη συνέχεια εκτίθεται σε μια πηγή ακτίνων-X μέσω μιας μάσκας ακτίνων-X. Η μάσκα ακτίνων-X χρησιμοποιείται για να απεικονίσει τις περιοχές του υποστρώματος οι οποίες θα εκτεθούν στις ακτίνες-X (σχήμα 2.4).



*Σχήμα 2.4 Αρχή λειτουργίας της λιθογραφίας ακτίνων-X.*

Τα πιο σημαντικά προβλήματα της λιθογραφίας ακτίνων-X είναι η πηγή της ακτινοβολίας (σύγχροτρον) και η πολυπλοκότητα στην κατασκευή της μάσκας. Οι ακτίνες-X έχουν την τάση να θερμαίνουν τα συστατικά τα οποία βομβαρδίζουν, οδηγώντας έτσι στην αλλοίωση της ποιότητας της μάσκας, του προϊόντος, ακόμη και του συγχρότρου. Για τους λόγους αυτούς αποκλείστηκε από τη βιομηχανική παραγωγή παρά την τεράστια ερευνητική προσπάθεια στις Η.Π.Α. τις προηγούμενες δεκαετίες.

#### *Λιθογραφία βαθέων ακτίνων-X*

Η λιθογραφία βαθέων ακτίνων-X (deep X-ray, DXL) είναι ένα σημαντικό εργαλείο για τη μικρομηχανική. Λόγω των χαρακτηριστικών γνωρισμάτων των ακτίνων-X όπως μικρό μήκος κύματος και υψηλός παραλληλισμός, μπορεί να επιτύχει μικροδομές της τάξεως των εκατοντάδων ακόμη και 1000  $\mu\text{m}$ , αρκετά μικρή πλευρική διάσταση (0,5  $\mu\text{m}$ ) και πολύ μεγάλη ακρίβεια (0,1  $\mu\text{m}$ ).

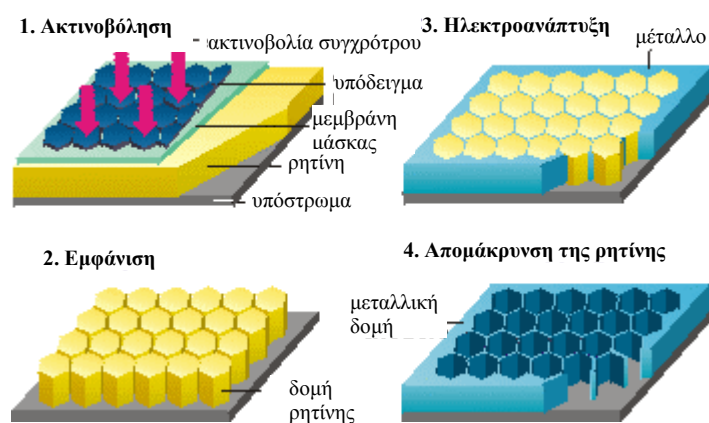
Η διαδικασία LIGA βασίζεται στην τεχνολογία της λιθογραφίας βαθέων ακτίνων-X. Η λέξη LIGA είναι γερμανικό αρκτικόλεξο της λιθογραφίας, της ηλεκτροανάπτυξης (electrogrowth) και της μορφοποίησης. Η τεχνική LIGA αντιπροσωπεύει όλες αυτές τις διαφορετικές διαδικασίες που απαιτούνται στη μικροκατασκευή για τη γρήγορη



διαμόρφωση πρωτοτύπου και τη μαζική παραγωγή και μπορεί να αντιγράψει με μεγάλη ακρίβεια μικροδομές φτιαγμένες από διάφορα υλικά όπως πλαστικά, μέταλλα και κεραμικά.

### Αρχή της λιθογραφίας βαθέων ακτίνων-X/LIGA:

Όπως και στην τυποποιημένη μικρολιθογραφία, η τεχνολογία LIGA μεταφέρει ένα δισδιάστατο σχέδιο από μια μάσκα σε ένα παχύ ή πολύ παχύ (μέχρι μερικά millimeters) ευαίσθητο στην ακτινοβολία πολυμερές όπως το PMMA (σχήμα 2.5). Εντούτοις, η πηγή ακτινοβολίας δεν είναι ένας λαμπτήρας υπεριώδους (όπως για τη μικρολιθογραφία) ούτε μια soft πηγή σύγχροτων (όπως συμβαίνει για τη νανολιθογραφία), αλλά μια σκληρή φωτεινή πηγή ακτίνων-X υψηλής ροής σύγχροτων που απελευθερώνει ακτινοβολίες μερικών δεκάτων νανομέτρων (για αυτό το λόγο, χρησιμοποιούμε συχνά τον όρο της λιθογραφίας βαθέων ακτίνων-X). Λόγω της φυσικά παράλληλης δέσμης σύγχροτων, είναι δυνατό να επιτευχθούν υποδείγματα με πλευρική ακρίβεια κάτω από 0.1  $\mu\text{m}$ .



*Σχήμα 2.5 Σχηματική αναπαράσταση της αρχής της λιθογραφίας βαθέων ακτίνων-X /LIGA*

Το δεύτερο βήμα της διαδικασίας αφορά την ανάπτυξη της λανθάνουσας απεικόνισης που διαμορφώνεται με την εκτύπωση σκιάς σε μεγάλη ποσότητα επικαλυπτικής ουσίας (χρησιμοποιώντας υγρή οργανική χημική επεξεργασία), που ακολουθείται από το σχηματισμό των συμπληρωματικών δομών με τη βοήθεια της ηλεκτροανάπτυξης. Η ηλεκτροανάπτυξη δεν είναι μια επίπεδη (planarizing) διαδικασία και μια τελική στίλβωση της επιφάνειας της επικαλυπτικής ουσίας θα ήταν απαραίτητη για την απόκτηση αντικειμένων με παράλληλες έδρες.

Η αποκτηθείσα μεταλλική δομή μπορεί έπειτα να λειτουργεί ως φόρμα για τη μαζική παραγωγή τμημάτων μικρομηχανών από πολυμερή (χύτευση με έγχυση ή τεχνικές αποτύπωσης σε ανάγλυφο). Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για να παράγει πολυμερικά καλούπια (loss-moulds) για μεταλλική ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση, για έγχυση μεταλλικής σκόνης ή κεραμικής που αναμιγνύεται σε ένα πολυμερικό διάλυμα.

Τα έμφυτα πλεονεκτήματα των διαδικασιών X- LIGA είναι η καλή κατασκευή του (robustness), η μεταβλητότητα (versatility), η ακρίβεια και η χαμηλή τραχύτητα πλευρικής επιφάνειας των δομών (< 30nm).

### **Παρατηρήσεις:**

Η κλασική λιθογραφία βαθέων ακτίνων-X και η διαδικασία LIGA μπορούν μόνο να κατασκευάσουν δομές με απότομο τοίχο και όχι δομές με κεκλιμένο ή κυρτό τοίχο.

Για το λόγο αυτό μερικές φορές θεωρούνται ως τεχνολογίες κατασκευής 2.5 διαστάσεων. Αυτή η ανεπάρκεια περιόρισε πολύ τους τομείς εφαρμογής τους.

Επιπλέον, για την ίδια τη διαδικασία LIGA, ο απότομος τοίχος της δομής του υποστρώματος είναι επίσης ένα πρόβλημα καθώς δημιουργεί δυσκολία στο βήμα mold-unloading. Αυτή η αντίφαση περιορίζει σοβαρά την περαιτέρω ανάπτυξη της τεχνολογίας LIGA. Η λιθογραφία ακτίνων-X έχει κάνει μερικές προσεγγίσεις για να επιτευχθούν δομές με περίπλοκες διατομές.

Μερικές εφαρμογές της λιθογραφίας βαθέων ακτίνων-X είναι στους πιεζοσύνθετους μετατροπείς που χρησιμοποιούνται για ιατρική διάγνωση και στους microconnectors.

## **B.3 Λιθογραφία Δέσμης Ηλεκτρονίων**

Η λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων (ΛΔΗ) είναι μια εξειδικευμένη τεχνολογία για την υλοποίηση δομών πολύ μικρής διάστασης (έως και 10 nm) που απαιτούνται από τη σύγχρονη ηλεκτρονική βιομηχανία. Προερχόμενη από τα ηλεκτρονικά μικροσκόπια σάρωσης (SEM), η ΛΔΗ αποτελείται από την επιλεκτική σάρωση μιας εστιασμένης δέσμης ηλεκτρονίων, διαμέσου μιας επιφάνειας που καλύπτεται με φιλμ ευαίσθητο στα ηλεκτρόνια. Με την εναπόθεση ενέργειας στο επιθυμητό σχέδιο πάνω στο φιλμ, συμβαίνουν δομικές αλλαγές σε αυτό. Μετά την εμφάνιση σε ένα κατάλληλο υγρό διάλυμα, ένα μέρος της επικαλυπτικής ουσίας διαλύεται και απομακρύνεται, ενώ το

υπόστρωμα μπορεί να υποβληθεί σε περαιτέρω επεξεργασία με εγχάραξη ή με διαδικασίες επιμετάλλωσης.

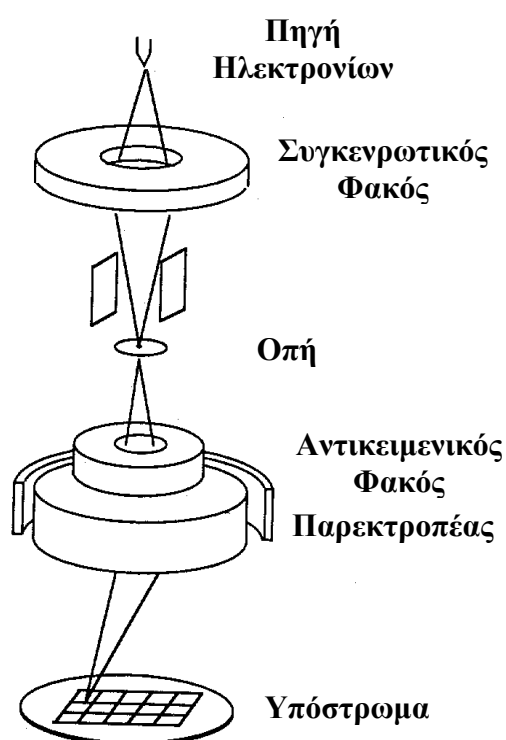
Ένα τυπικό σύστημα ΛΔΗ αποτελείται κυρίως από: την ηλεκτρο-οπτική στήλη, ένα θάλαμο κενού, μια τράπεζα κίνησης του υποστρώματος και ηλεκτρονικά ελέγχου. Στην ηλεκτρο-οπτική στήλη παράγονται τα ηλεκτρόνια, επιταχύνονται και εστιάζονται από τους ηλεκτρομαγνητικούς φακούς σε ένα εξαιρετικά λεπτό ακροσωλήνιο που χρησιμοποιείται για την εγγραφή των σχεδίων. Ο στόχος, ο οποίος είναι ένα επίπεδο υπόστρωμα (π.χ. πυριτίου) που καλύπτεται με το ευαίσθητο στα ηλεκτρόνια υλικό (resist), τοποθετείται σε μια τράπεζα που μπορεί να μετακινεί το υπόστρωμα. Περίπλοκοι υπολογιστές και ηλεκτρονικές διατάξεις, ελέγχουν ακριβώς το σύστημα. Η αρχή λειτουργίας ενός συστήματος έκθεσης ηλεκτρονικής δέσμης φαίνεται στο σχήμα 2.6.

### **Περιγραφή:**

Μια δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του υποστρώματος και «εκθέτει» την ηλεκτρονικά ευαίσθητη επίστρωση. Ένα πλέγμα εικονοστοιχείων τοποθετείται πάνω από την επιφάνεια του υποστρώματος, με κάθε ένα από αυτά να έχει μοναδική διεύθυνση. Τα δεδομένα του σχήματος προς εγγραφή μεταφέρονται στον υπολογιστή που ελέγχει τη διαδικασία, ο οποίος στη συνέχεια κατευθύνει τη δέσμη ηλεκτρονίων ώστε να αντιληφθεί το μοτίβο πάνω στο υπόστρωμα στοιχείο ανά στοιχείο.

**Σχήμα 2.6**

*Αρχή λειτουργίας  
ενός συστήματος  
έκθεσης  
ηλεκτρονικής  
δέσμης.*



Υπάρχουν δυο μέθοδοι σάρωσης της δέσμης πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος για να εγγραφούν τα δεδομένα του υποδείγματος. Με τη γραφική σάρωση η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνεται διαμέσω των γραμμών των εικονοστοιχείων και το υπόστρωμα μετακινείται στην επόμενη γραμμή. Με τη διανυσματική σάρωση επιλέγεται μια περιοχή ενός μόνο chip και η δέσμη μετακινεί τα χαρακτηριστικά σε αυτή την περιοχή ένα προς ένα.

Η λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων χρησιμοποιείται: α) για την κατασκευή των μασκών όλων των άλλων τεχνολογιών λιθογραφίας και β) για την κατασκευή πρωτότυπων Ο.Κ. με σκοπό τη γρήγορη αξιολόγηση των δυνατοτήτων τους.

#### **B.4 Λιθογραφία Δέσμης Ιόντων**

Η μέθοδος αυτή είναι μια παραλλαγή της λιθογραφίας δέσμης ηλεκτρονίων, η οποία χρησιμοποιεί μια εστιασμένη δέσμη ιόντων αντί δέσμης ηλεκτρονίων διαμέσω υψηλού δυναμικού για τη διαμόρφωση μιας επιφάνειας. Η επιφάνεια συνήθως είναι μια επικαλυπτική ουσία. Τα ιόντα όμως έχουν την τάση να αποσυνθέτουν τελείως τις ουσίες αυτές, οπότε μπορεί να μη χρησιμοποιηθεί ούτε η επικαλυπτική ουσία ούτε μια μάσκα για την εγχάραξη της επιφάνειας.

Το πρώτο βήμα της λιθογραφίας δέσμης ιόντων είναι η παραγωγή ιόντων. Η πιο κοινή παραγωγής ιόντων είναι το Γάλλιο (Ga) καθώς έχει μεγάλο χρόνο ζωής (πάνω από 1500 h !!!). Διοχετεύοντας ρεύμα μέσω του Γαλλίου, αυτό λειώνει, και το λειωμένο μέταλλο περιορίζεται στην άκρη μια βελόνας βολφραμίου από ένα ηλεκτρικό πεδίο. Το μέταλλο, εφόσον έχει ιονιστεί, εκτοξεύεται από τη βελόνα. Στη συνέχεια τα εκτοξευμένα ιόντα εστιάζονται με τη βοήθεια ηλεκτρικών ή μαγνητικών πεδίων όπως ακριβώς και στην λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων και η δέσμη κατευθύνεται στην επιφάνεια.

#### **B.5 Ήπια (Soft) Λιθογραφία**

Η ήπια λιθογραφία αποτελεί μια εναλλακτική ομάδα τεχνολογιών για την επεξεργασία και την κατασκευή νανοδομών. Με αυτές τις τεχνικές είναι δυνατός ο σχεδιασμός υποδειγμάτων με πολύ μικρές κρίσιμες διαστάσεις (30 nm). Αυτές οι τεχνολογίες χρησιμοποιούν διαφανείς ελαστομερικές σφραγίδες (από πολύ(διμεθυλοσιλοξάνη), PDMS) με το ανάγλυφο του υποδείγματος στην επιφάνεια

για τη δημιουργία χαρακτηριστικών. Οι σφραγίδες μπορούν να προετοιμαστούν με χύτευση προπολυμερών σε αντίθεση με τα πρωτότυπα κατασκευής αντιγράφων (μήτρες) τα οποία διαμορφώνονται με τις συμβατικές λιθογραφικές τεχνικές.

## **Γ. ΦΩΤΟΠΟΛΥΜΕΡΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΣΤΗ ΜΙΚΡΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ**

### **Γ.1 Σύσταση φωτοπολυμερικών υλικών**

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται στη Μικροηλεκτρονική για την αποτύπωση σχήματος είναι φωτοευαίσθητα ή ακτινοευαίσθητα πολυμερικά συστήματα. Αποτελούνται από ένα, δύο, τρία ή και περισσότερα συστατικά, που βρίσκονται διαλυμένα σε κατάλληλο διαλύτη. Συγκεκριμένα, τα συστατικά ενός φωτοπολυμερικού υλικού μπορούν να είναι τα ακόλουθα:

1. **Πολυμερές:** παρέχει τη δυνατότητα δημιουργίας ομοιόμορφης επίστρωσης, τη δυνατότητα αλλαγής διαλυτότητας με μικρής έκτασης χημικές αλλαγές και την αντίσταση στο μέσο εγχάραξης.
2. **Φωτοευαισθητοποιητής:** απορροφά στην περιοχή έκθεσης και οδηγεί μέσω κατάλληλων φωτοχημικών αντιδράσεων στην ενεργοποίηση της χημικά δραστικής ομάδας.
3. **Χημικά δραστική ομάδα:** ανήκει στο φωτοευαισθητοποιητή ή ενεργοποιείται από το φωτοευαισθητοποιητή. Η δράση της επιφέρει αλλαγή διαλυτότητας του υλικού.
4. **Ειδικά πρόσθετα:** ελέγχουν συγκεκριμένη ιδιότητα.

### **Γ.2 Χαρακτηριστικά φωτοπολυμερικών υλικών**

Με βάση τα κύρια στάδια της διεργασίας διαμόρφωσης σχήματος (λιθογραφίας και εγχάραξης με πλάσμα, σχήμα 2.1) ένα φωτοπολυμερές που χρησιμοποιείται στη Μικροηλεκτρονική πρέπει να συνδυάζει τα εξής χαρακτηριστικά :

- Δυνατότητα **ομοιόμορφης και ομογενούς επίστρωσης** με περιστροφή, ώστε να είναι δυνατή η κατασκευή φιλμ από το διάλυμα του πολυμερούς.
- Κατάλληλη **απορρόφηση** ακτινοβολίας στο μήκος κύματος έκθεσης. Η απορρόφηση ενός υλικού ορίζεται από την εξίσωση:

$$A = \log_{10} \frac{I_s}{I_d}$$

όπου :  $I_s$  η ένταση της ακτινοβολίας στην επιφάνεια (surface, s) του υλικού και  $I_d$  η ένταση της ακτινοβολίας σε βάθος d.

Για τη σύγκριση της τιμής της απορρόφησης των φωτοπολυμερικών υλικών σε συγκεκριμένο μήκος κύματος, χρησιμοποιείται ο συντελεστής απορρόφησης,  $a$ , που ορίζεται από τη σχέση [18]:

$$a = \frac{A}{d}$$

όπου  $a$  : συντελεστής απορρόφησης (σε  $\mu\text{m}^{-1}$ )

$A$  : απορρόφηση του πολυμερούς στο συγκεκριμένο μήκος κύματος

$d$  : πάχος επίστρωσης πολυμερούς (σε  $\mu\text{m}$ )

Από τις παραπάνω σχέσεις προκύπτει ότι η ένταση της ακτινοβολίας που φτάνει σε βάθος d ενός υλικού είναι:

$$I_d = I_s \cdot 10^{(-ad)}$$

- **Φωτοχημεία** που οδηγεί σε αλλαγή διαλυτότητας, για να είναι δυνατή η εμφάνιση του σχήματος που αποτυπώθηκε με την έκθεση.

Η αλλαγή διαλυτότητας συμβαίνει με ένα από τους παρακάτω τρόπους:

α. **Δημιουργία σταυροδεσμών (crosslinking)** ανάμεσα στις πολυμερικές αλυσίδες.

Το φωτοπολυμερικό υλικό χρησιμοποιείται για λιθογραφία αρνητικού τόνου.

β. **Φωτοδιάσπαση δεσμών** της βασικής αλυσίδας του πολυμερούς. Σε αυτή την περίπτωση το φωτοπολυμερές χρησιμοποιείται για λιθογραφία θετικού τόνου.

γ. **Χημική αλλαγή της υδροφιλικότητας** συνήθως μιας πλευρικής ομάδας του πολυμερούς ή ενός κατάλληλου προσθέτου.

- **Μεγάλη ευαισθησία.** Η ευαισθησία του φωτοπολυμερικού υλικού είναι ουσιαστικά ένα μέτρο της «ταχύτητας» με την οποία αποκρίνεται το φωτοπολυμερικό υλικό σε δεδομένη ενέργεια ακτινοβολίας. Είναι αντιστρόφως ανάλογη της κρίσιμης δόσης ακτινοβολίας που οδηγεί στην αλλαγή διαλυτότητας, δηλαδή μικρή δόση έκθεσης σημαίνει μεγάλη ευαισθησία του υλικού. Η δόση ακτινοβολίας μετριέται σε μονάδες ενέργειας ανά μονάδες επιφάνειας ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ). Η μεγάλη ευαισθησία φωτοπολυμερικού υλικού είναι σημαντική στη βιομηχανία γιατί συνεπάγεται μικρό χρόνο έκθεσης και κατ' επέκταση μικρό κόστος.

- **Διακριτική ικανότητα**, δηλ. ικανότητα αποτύπωσης μικρών διαστάσεων χωρίς παραμόρφωση.
- **Αντίσταση στο μέσο εγχάραξης.**
- Κατάλληλες **θερμικές ιδιότητες**. Χημικές ιδιότητες του φωτοπολυμερούς όπως η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ( $T_g$ ) και η θερμοκρασία αποικοδόμησής του ( $T_d$ ) χαρακτηρίζουν ένα φωτοπολυμερικό υλικό και επηρεάζουν την απόδοσή του.

### Γ.3 Είδη φωτοπολυμερικών υλικών

Ανάλογα με τα βήματα που λαμβάνουν χώρα κατά τη διεργασία της λιθογραφίας τα φωτοπολυμερή διακρίνονται σε δύο κατηγορίες: στα **συμβατικά** φωτοπολυμερή (φωτοπολυμερικά υλικά παλαιότερης γενιάς) και στα φωτοπολυμερή **χημικής ενίσχυσης**.

#### Γ.3.α Συμβατικά φωτοπολυμερή (Conventional Resists)

Πρόκειται για φωτοπολυμερικά υλικά αρνητικού ή θετικού τόνου τα οποία μέχρι και την τεχνολογία κατασκευής κυκλωμάτων με χαρακτηριστική διάσταση έως 350 nm, αντιπροσώπευαν τους κύριους τύπους υλικών που χρησιμοποιούσε η βιομηχανία. Στα συμβατικά φωτοπολυμερή τα προϊόντα της αντίδρασης μετά την έκθεση στην ακτινοβολία επιδρούν άμεσα στη διαλυτότητα του φωτοπολυμερούς. Έτσι, το σχήμα αποτυπώνεται στο φωτοπολυμερές ουσιαστικά μετά από δύο μόνο βήματα: την έκθεση και την εμφάνιση.

Στον πίνακα που ακολουθεί καταγράφονται μερικά παραδείγματα συμβατικών φωτοπολυμερών καθώς και η φωτοχημεία τους:

Φωτοπολυμερές	Χημεία που οδηγεί στην αλλαγή διαλυτότητας	Χρήση
Μεθακρυλικός μεθυλεστέρας (σύστημα ενός συστατικού)	Φωτοδιάσπαση δεσμών της βασικής αλυσίδας	Θετικού τόνου
Πολυμερικά υλικά που περιέχουν αζίδια ως φωτοχημικά ενεργούς διασταυρωτές (σύστημα δύο συστατικών)	Δημιουργία σταυροδεσμών	Αρνητικού τόνου
Πολυμερικά υλικά που περιέχουν νεολάκκες (κρεσόλης – φορμαλδεΰδης) και παράγωγα διαζωναφθοκινόνης ως φωτοευαισθητοποιητές (σύστημα δύο συστατικών)	Αλλαγή της υδροφιλικότητας του παραγωγού της διαζωναφθοκινόνης	Θετικού τόνου

Πίνακας 1

### Γ.3.β Φωτοπολυμερή χημικής ενίσχυσης (Chemically Amplified Resists, CAR's)

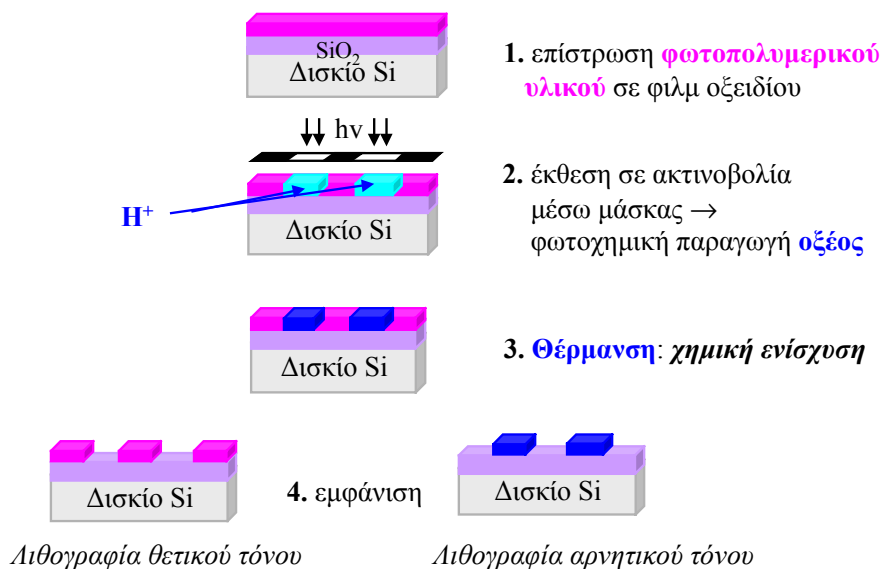
Τα υλικά που βασίζονται σε πολυμερή κρεσόλης-φορμαλδεΐδης και παράγωγα διαζωναφθοκινόνης ως φωτοευαισθητοποιητές εκτίθενται συνήθως με ακτινοβολία που εκπέμπουν λυχνίες υδραργύρου σε μήκος κύματος 436 nm (G-line), 405 nm (H-line) και 365 nm (I-line). Η απαίτηση για σμίκρυνση των διαστάσεων οδήγησε στην ανάγκη βελτίωσης της διακριτικής ικανότητας της λιθογραφίας και συνεπώς στη χρήση πηγών ακτινοβολίας που εκπέμπουν σε μικρότερα μήκη κύματος γύρω από τα 250 nm. Όμως, η λυχνία εκκένωσης υδραργύρου παρουσιάζει εξαιρετικά μικρή ένταση ακτινοβολίας στα 254 nm, συνεπώς τα φωτοπολυμερή που θα χρησιμοποιούνταν σε αυτό το μήκος κύματος έπρεπε να παρουσιάζουν μεγάλη ευαισθησία. Η απαίτηση για μεγάλη ευαισθησία εξακολούθησε να υπάρχει ακόμα και μετά την είσοδο του λέιζερ KrF (248 nm) στην τεχνολογία κατασκευής ολοκληρωμένων κυκλωμάτων, λόγω της εισαγωγής πολλών οπτικών κατασκευών ανάμεσα στην πηγή της ακτινοβολίας και του δισκίου πυριτίου, που μείωσε αισθητά την ένταση της ακτινοβολίας. Συνεπώς, στο νέο μήκος κύματος που επέβαλε η εξέλιξη των οπτικών συστημάτων, οι ήδη χρησιμοποιούμενες νεολάκκες παρουσιάζουν τα εξής προβλήματα:

1. μικρή ευαισθησία, που οδηγεί σε μεγάλους χρόνους έκθεσης και αυξημένο κόστος για τη βιομηχανία, και
2. σημαντική απορρόφηση της ακτινοβολίας, που σημαίνει ότι το φως διαπερνά μόνο τα επιφανειακά στρώματα (μερικές δεκάδες ή τις πρώτες εκατοντάδες nm) του υλικού

Για τους λόγους αυτούς ήταν επιτακτική η ανάγκη σχεδιασμού υλικών με χαμηλή απορρόφηση και μεγάλη ευαισθησία. Έτσι προέκυψε η ιδέα της *χημικής ενίσχυσης (chemical amplification)*.

Στα φωτοπολυμερή χημικής ενίσχυσης περιέχονται φωτοευαισθητοποιητές οι οποίοι με την έκθεση στην ακτινοβολία παράγουν φωτοπροϊόντα ( $H^+$ ), τα οποία καταλύουν ή εκκινούν την αντίδραση αλλαγής διαλυτότητας του υλικού καθιστώντας δυνατή την εμφάνιση του φιλμ μετά τη θέρμανση που ακολουθεί την έκθεση. Έτσι, τα κύρια στάδια της λιθογραφίας είναι τρία: η έκθεση, η θέρμανση μετά την έκθεση και η εμφάνιση (σχήμα 2.7).





**Σχήμα 2.7** Βήματα λιθογραφίας θετικού και αρνητικού τόνου για ένα φωτοπολυμερικό υλικό χημικής ενίσχυσης.

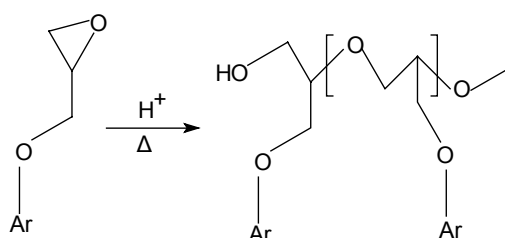
Οι φωτοευαισθητοποιητές που συνήθως χρησιμοποιούνται στα περισσότερα φωτοπολυμερικά υλικά είναι άλατα ωνίου που παράγουν φωτοχημικά ισχυρό οξύ κατά την έκθεση. Στα φωτοπολυμερή χημικής ενίσχυσης αρκεί ένα υδρογονοκατιόν (άρα θεωρητικά ένα φωτόνιο), για να δράσει καταλυτικά και να ξεκινήσει πλήθος αλυσωτών αντιδράσεων. Λόγω της ειδικής χημικής δράσης του, ο φωτοευαισθητοποιητής καλείται φωτοπαραγωγός οξέος (Photochemical Acid Generator, PAG.). Το σχήμα της χημικής ενίσχυσης περιλαμβάνει κυρίως τρεις μηχανισμούς:

- I.** Μηχανισμός διαδικτύωσης
- II.** Μηχανισμός αποπροστασίας
- III.** Μηχανισμός αποπολυμερισμού

### **I. Μηχανισμός διαδικτύωσης**

Η χημική ενίσχυση με όξινα καταλυόμενο σχηματισμό χημικών σταυροδεσμών για αρνητικού τόνου φωτοπολυμερή έχει γίνει εφικτή με διάφορους μηχανισμούς, όπως για παράδειγμα ο κατιοντικός πολυμερισμός και οι αντιδράσεις συμπύκνωσης. Μια συνηθισμένη κατηγορία φωτοπολυμερικών υλικών μηχανισμού χημικής ενίσχυσης, βασίζεται στον κατιοντικό πολυμερισμό των εποξειδικών υλικών.

Παράδειγμα αυτής της κατηγορίας είναι το αρωματικό πολυμερές κρεσόλης-φορμαλδεΰδης, το οποίο είναι μερικά εποξειδωμένο στο φαινολικό υδροξύλιο και περιέχει ως φωτοευαισθητοποιητή ένα άλας τριαρυλοσουλφονίου. Η χημεία αλλαγής διαλυτότητας βασίζεται στην οξεοκαταλυόμενη δημιουργία σταυροδεσμών μεταξύ των εποξειδικών δακτυλίων (σχήμα 2.8).



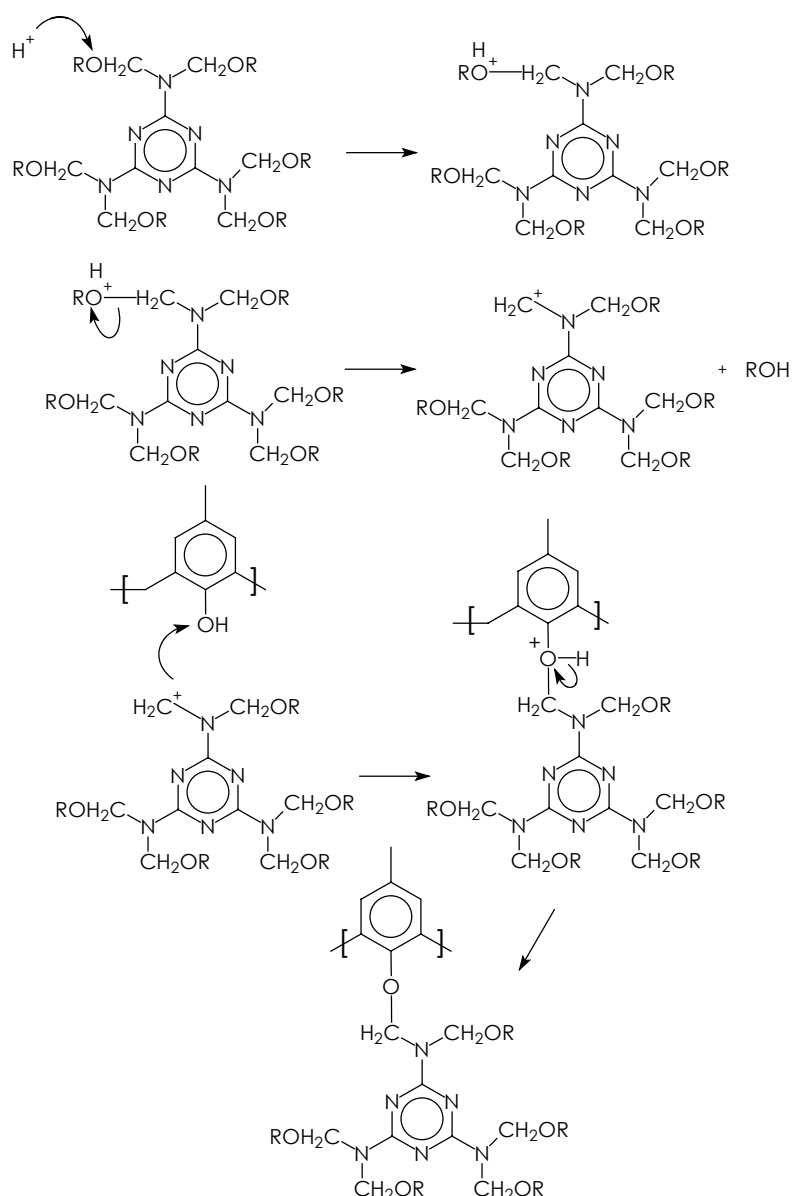
**Σχήμα 2.8** Χημεία αρνητικού τόνου με οξεοκαταλυόμενη αντίδραση κατιοντικού πολυμερισμού μεταξύ των εποξειδικών δακτυλίων του εποξειδωμένου πολυμερούς κρεσόλης-φορμαλδεΰδης.

Με τα εποξειδικά υλικά επιτυγχάνεται καλή πρόσφυση, μείωση της συρρίκνωσης του υμενίου και της διόγκωσης κατά την εμφάνιση με διαλύτες, εξαιρετική θερμική σταθερότητα και καλή ευαισθησία. Τα εποξειδικά πολυμερή, αλειφατικά ή αρωματικά λειτουργούν ως συστήματα αρνητικού τόνου. Τα αλειφατικά υλικά μειονεκτούν, λόγω της μη επαρκούς θερμικής τους σταθερότητας. Επιπλέον τα αρωματικά παρουσιάζουν ισχυρή αντίσταση στην εγχάραξη με πλάσμα, λόγω των αρωματικών δακτυλίων του πολυμερούς. Σημειώνεται ότι, γενικά η αντίσταση στην εγχάραξη αυξάνει με την αύξηση της περιεκτικότητας σε άνθρακα και την μείωση της περιεκτικότητας σε οξυγόνο. Η μέθοδος του κατιοντικού πολυμερισμού που καταλύεται από οξύ είναι ιδιαίτερα προσιτή για το σχεδιασμό υλικών αφενός, λόγω της εξαιρετικής ευαισθησίας της και αφετέρου λόγω της περιβαλλοντικής σταθερότητας που επιδεικνύουν τα υλικά έναντι του οξυγόνου που επιδρά στο υμένιο.

Ο μηχανισμός συμπύκνωσης συναντάται στο σχεδιασμό αρνητικού τόνου συστημάτων τα οποία αποτελούνται κυρίως από τα εξής συστατικά: ένα πολυμερές με δραστικά κέντρα για αντιδράσεις διασταύρωσης, φωτοευαισθητοποιητή για παραγωγή οξέος και ένα μέσο διασταύρωσης που ενεργοποιείται με οξύ (π.χ. παράγωγα μελαμίνης και βενζυλικής αλκοόλης). Το οξύ καταλύει την αντίδραση ανάμεσα στο πολυμερές και το μέσο διασταύρωσης σχηματίζοντας πολυμερικό

δίκτυο το οποίο είναι σε σημαντικό βαθμό αδιάλυτο συγκρινόμενο με το πολυμερές που δεν έχει αντιδράσει (σχήμα 2.9).

Στο στάδιο της θέρμανσης μετά την έκθεση η αντίδραση συμπύκνωσης ολοκληρώνεται αυξάνοντας την απόδοση σε πολυμερικό δίκτυο. Με τον τρόπο αυτό αυξάνει η ευαισθησία και βελτιώνεται η αντίθεση της απεικόνισης. Το στάδιο της θέρμανσης είναι επιπλέον απαραίτητο, διότι η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης συμπύκνωσης είναι αρκετά μεγάλη.

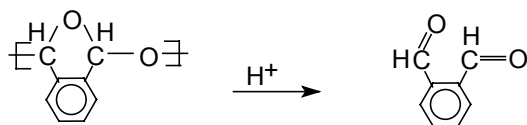


**Σχήμα 2.9** Μηχανισμός δημιουργίας σταυροδεσμών στις περιοχές που εκτέθηκαν στην ακτινοβολία. Το βασικό πολυμερές είναι νεολάκκα. Το ευαίσθητο σε οξέα συστατικό του φωτοπολυμερούς είναι ένα παράγωγο της μελαμίνης. Πρόκειται για μεταίθεροποίηση του παραγώγου της μελαμίνης, δηλαδή αντικατάσταση του αλκυλίου, R, της μελαμίνης από τη νεολάκκα.

## II. Μηχανισμός αποπολυμερισμού

Τα φωτοπολυμερικά υλικά χημικής ενίσχυσης που αντιδρούν μέσω του μηχανισμού αποπολυμερισμού διακρίνονται σε δύο κατηγορίες: σε αυτά που βασίζονται σε θερμοδυναμική έναρξη του μηχανισμού και σε αυτά που απαιτούν καταλυτικό σπάσιμο της πολυμερικής αλυσίδας. Η τελευταία διεργασία βασίζεται στη χρήση πολυμερών που έχουν μικρό ανώτερο όριο θέρμανσης και έχουν σταθεροποιηθεί με κατάλληλες τελικές ομάδες. Με την εισαγωγή μιας ομάδας -είτε σε άκρο της κύριας αλυσίδας είτε κατά μήκος αυτής- που διασπάται εύκολα με ακτινοβολία, επιτρέπει τον αποπολυμερισμό μετά την έκθεση και με ήπια θέρμανση του υμενίου.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα τέτοιου λιθογραφικού συστήματος είναι η πολυφθαλική αλδεΰδη (σχήμα 2.10). Στο συγκεκριμένο λιθογραφικό σύστημα η διάσπαση της αλυσίδας της πολυφθαλικής αλδεΰδης καταλύεται από το οξύ που παράγεται από το φωτοευαισθητοποιητή, όπως και στην περίπτωση του εποξειδωμένου πολυμερούς κρεσόλης-φορμαλδεΰδης.



**Σχήμα 2.10** Χημεία θετικού τόνου με οξεοκαταλύομενη διάσπαση της κύριας αλυσίδας της πολυφθαλικής αλδεΰδης.

## III. Μηχανισμός αποπροστασίας

Σύμφωνα με το μηχανισμό αυτό η ακτινοβόληση του υμενίου έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή οξέος, το οποίο με θέρμανση καταλύει το σπάσιμο της προστατευτικής ομάδας του πολυμερούς. Η απομάκρυνση της προστατευτικής ομάδας συνεπάγεται μεγάλη αλλαγή στην πολικότητα της αλυσίδας στις εκτεθειμένες περιοχές του υλικού. Η αλλαγή πολικότητας επιτρέπει το σχηματισμό θετικού ή αρνητικού τόνου απεικονίσεων ανάλογα με το διαλύτη εμφάνισης.

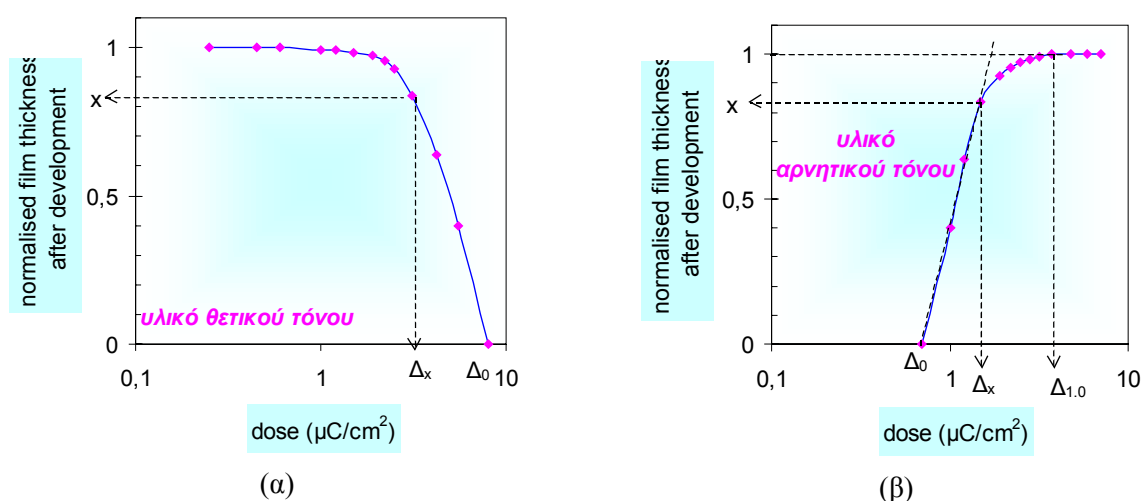
Παλαιότερα είχε ευρεία χρήση το φωτοπολυμερές χημικής ενίσχυσης γνωστό ως “tBOC υλικό”. Το υλικό αυτό ήταν θετικού τόνου, αποτελούμενο από το ομοπολυμερές – και αργότερα συμπολυμερές – του πολυ(*t*-βουτοξυκαρβονυλοξυστυρολίου), (tBOCST) και ένα φωτοπαραγωγό οξέος ως



λαμβάνει χώρα αυθόρμητα σε θερμοκρασία δωματίου -χωρίς θέρμανση μετά την έκθεση- μέσω της καταλυτικής συνεισφοράς του φωτοχημικώς παραγόμενου οξέος.

#### Δ. ΚΑΜΠΥΛΗ ΕΥΑΙΣΘΗΣΙΑΣ ΦΩΤΟΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Η συμπεριφορά των λιθογραφικών υλικών χαρακτηρίζεται με τις **καμπύλες ευαισθησίας** ή **καμπύλες αντίθεσης**. Τέτοιες καμπύλες για υλικά θετικού και αρνητικού τόνου παρουσιάζονται στο σχήμα 2.12 (α) και (β) αντίστοιχα. Η καμπύλη ευαισθησίας ορίζεται ως η καμπύλη του κανονικοποιημένου πάχους του υμενίου συναρτήσει της δόσης έκθεσης, ο άξονας της οποίας βρίσκεται στη λογαριθμική κλίμακα (σχ. 2.12). Το κανονικοποιημένο πάχος λαμβάνεται αν το πάχος του υμενίου σε διάφορες δόσης έκθεσης μετά την εμφάνιση διαιρεθεί με το αρχικό πάχος αυτού πριν την έκθεση. Είναι ευνόητο ότι το κανονικοποιημένο πάχος είναι πάντα μικρότερο από τη μονάδα. Αν παρατηρηθεί το αντίθετο τότε αποδίδεται σε πιθανή διόγκωση του υμενίου από το διαλύτη εμφάνισης.



**Σχήμα 2.12** Καμπύλες αντίθεσης για το χαρακτηρισμό λιθογραφικών υλικών: (α) θετικού τόνου και (β) αρνητικού τόνου. (Οι συγκεκριμένες καμπύλες αντίθεσης αναφέρονται σε έκθεση με ηλεκτρονική δέσμη. Η δόση έκθεσης μετράται σε  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ).

Στα υλικά θετικού τόνου μέτρο χαρακτηρισμού της ευαισθησίας του υλικού είναι η δόση που απαιτείται για να καταστήσει το υλικό πλήρως διαλυτό. Η τιμή αυτή συχνά συμβολίζεται ως «**δόση καθαρισμού**» ( $\Delta_k$ ). Συχνότερα όμως αναφέρονται οι διάφορες δόσεις ακτινοβολίας που προκαλούν μερική έστω διαλυτοποίηση του υλικού, ως  $\Delta_x$ , όπου x το ποσοστό του υλικού που παραμένει αδιάλυτο. Το ποσοστό

αυτό συμβολίζεται ως  $T / T_0$ , όπου  $T_0$  το αρχικό πάχος του φιλμ και  $T$  το πάχος του φιλμ μετά την εμφάνιση. Έτσι στα υλικά θετικού τόνου με αυτό το συμβολισμό, η  $\Delta_c$  γράφεται και  $\Delta_0$ .

Σε αντιστοιχία με τα υλικά θετικού τόνου, στα υλικά αρνητικού τόνου μέτρο χαρακτηρισμού της ευαισθησίας του υλικού είναι η δόση που απαιτείται για να καταστήσει το υλικό πλήρως αδιάλυτο – συμβολίζεται ως  $\Delta_{1.0}$  σύμφωνα με την προηγούμενη ορολογία – καθώς και η δόση που σηματοδοτεί την έναρξη αδιαλυτοποίησης του υλικού ( $\Delta_0$ ). Πρακτική σημασία έχουν και οι δόσεις που προκαλούν αδιαλυτοποίηση του υλικού σε σημαντικά ποσοστά (70% ή 90%), δηλαδή οι δόσεις  $\Delta_{0.7}$  και  $\Delta_{0.9}$ .

Εκτός από τις τιμές των δόσεων ιδιαίτερα σημαντικό μέτρο χαρακτηρισμού τις ευαισθησίας και για τα δύο κατηγορίες υλικών είναι η τιμή της **αντίθεσης,  $\gamma$** . Ως αντίθεση,  $\gamma$ , ορίζεται η κλίση της καμπύλης ευαισθησίας:

$$\gamma = \frac{x}{\log \frac{\Delta_0}{\Delta_x}} \quad (\text{για υλικά θετικού τόνου}) \quad \text{και} \quad \gamma = \frac{x}{\log \frac{\Delta_x}{\Delta_0}} \quad (\text{για υλικά αρνητικού τόνου})$$

Μεγάλη τιμή αντίθεσης σημαίνει π.χ. για ένα υλικό θετικού τόνου, ότι μια μικρή διαφορά στην ενέργεια έκθεσης δυο γειτονικών περιοχών προκαλεί απότομη αλλαγή στη διαλυτότητα του υλικού με αποτέλεσμα την αποτύπωση δομών μικρών διαστάσεων, αύξηση δηλαδή της διακριτικής ικανότητας. Επίσης με τον τρόπο αυτό ελαχιστοποιούνται οι ατέλειες λόγω περίθλασης, κατά την οπτική μεταφορά του σχεδίου από τη μάσκα στο πολυμερικό υλικό.

Επειδή τις περισσότερες φορές η κλίση της καμπύλης δεν είναι σταθερή, ο υπολογισμός της γίνεται σε τμήμα της καμπύλης που αντιστοιχεί σε μικρότερα πάχη. **Μεγάλη τιμή της αντίθεσης,  $\gamma$ , δηλαδή απότομη αλλαγή της διαλυτότητας του υλικού είναι επιθυμητή για την επίτευξη υψηλής διακριτικής ικανότητας.**

Γενικά, στη λιθογραφία προτιμώνται τα λιθογραφικά υλικά που επιδεικνύουν μεγάλες τιμές αντίθεσης, οι οποίες συνήθως είναι ενδείξεις υψηλής διακριτικής ικανότητας.

Στην περίπτωση αυτή το ζητούμενο είναι η ύπαρξη πλήρως διαλυτοποιημένων ή πλήρως αδιάλυτων περιοχών.

## Βιβλιογραφία

1. A. Reiser, «*Photoreactive polymers - The science and technology of resists*», Wiley, New York, 1989.
2. “Nanostructures Technology, Research and Applications” James M. Carter, Robert C. Fleming, Dr. Ralf Heilmann, Mark. K. Mondol, Dr. Mark L. Schattenburg, Professor Henry I. Smith. 2003 Materials Research at MIT.
3. “Πολυμερή στη Μικροηλεκτρονική” Παναγιώτης Αργεΐτης. Σημειώσεις στα πλαίσια του προγράμματος μεταπτυχιακών σπουδών “Επιστήμη Πολυμερών και Εφαρμογές της”.
4. “Microlithography Fundamentals in Semiconductor Devices and Fabrication Technology” Saburo Nonogaki, Takumi Ueno, Toshio Ito. Marcel Dekker Inc. 1998.
5. Photoreactive Polymers; the science and technology of resists” Arnost Reiser. Wiley-Interscience Publications.
6. “Photolithography (II)” Microfabrication Laboratory and Advanced Topics in Fabrication and Microengineering. Fall 2003 © A.G. Andreou and J. Wang
7. “Microlithography Science & Technology” James R. Sheats & Bruce W. Smith – Chapter 7 X-Ray Lithography.
8. “X-ray and E-beam Lithography” Maggie Snowel, Nima Ghalichechian
9. “Introduction to Electron Beam lithography & Nanofabrication Technology” E.H. Anderson, J.A. Liddle.
10. “Electrochemical AFM “Dip-Pen” Nanolithography” Yan Li, Benjamin W. Maynor, and Jie Liu. *Department of Chemistry, Duke University Durham, North Carolina. 2000.*
11. “Dip-Pen” Nanolithography” Richard D. Piner, Jin Zhu, Feng Xu, Seunghun Hong, Chad A. Mirkin
12. “Application Of Nanografting to Differential Measurements of Organic Surface Properties” Ying Hu, Giacinto Scoles, Kyle Vanderlick
13. “Zone-Plate-Array Lithography (ZPAL) and Microscopy (ZPAM)” D. J. D. Carter, D. Gil, R. Menon, X. Tang, and H. I. Smith
14. “Interference Lithography” Michael Walsh, James M. Carter, Robert C. Fleming, Timothy A. Savas, Dr. Mark L.Schattenburg, and Professor Henry I. Smith



15. “EUV Lithography—The Successor to Optical Lithography?” John E. Bjorkholm, Advanced Lithography Department, Technology and Manufacturing Group, Santa Clara, CA., Intel Corp.
16. “SOFT LITHOGRAPHY” George M. Whitesides Department of Chemistry and Chemical Biology Harvard University
17. [www.amo.de/amica/nanoimprint.html](http://www.amo.de/amica/nanoimprint.html)
18. [www.physik.uni-wuerzburg.de/TEP/Website/groups/nanodevices/imprint/alignment.htm](http://www.physik.uni-wuerzburg.de/TEP/Website/groups/nanodevices/imprint/alignment.htm)
19. [www.ece.pdx.edu/~jeske/liho/](http://www.ece.pdx.edu/~jeske/liho/)
20. [www.xraylitho.com/](http://www.xraylitho.com/)
21. W. M. Moreau, “Semiconductor Lithography: Principles, Practices and materials”, Plenum Press, New York (1990).
22. M. Madou, “Fundamentals of Microfabrication”, CRC Press LLC, Florida, USA, 1997.
23. Μ. Χατζάκης, «Πιθανότητες εφαρμογής Μικροηλεκτρονικής στην Ελλάδα», Επιθεώρηση Φυσικής, **21**, (1992)
24. S. Nonogaki, T. Ueno and T. Ito, “Microlithography Fundamentals in Semiconductor Devices and Fabrication Technology, Marcel Dekker”, Inc., New York (1998).

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

## “ΠΥΤΙΤΙΩΣΗ & ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ”



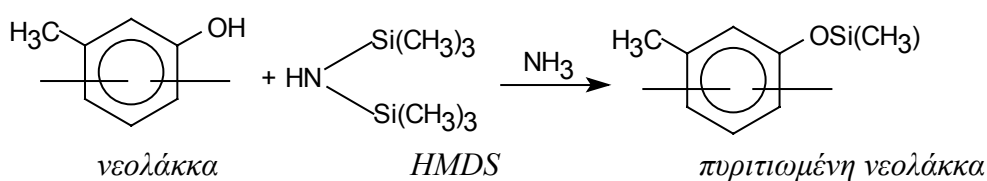
## Πυριτίωση

### A. Εισαγωγή

Με τον όρο «**πυριτίωση**» (silylation) εννοούμε την αντικατάσταση του ενεργού υδρογόνου της υδροξυλομάδας (-OH), αμινομάδας (-NH) ή σουλφυδρυλομάδας (-SH) μιας ένωσης από ένα υποκατεστημένο άτομο πυριτίου. Η πυριτίωση των οργανικών ενώσεων είναι γνωστή από το 1944, χρησιμοποιείται δε κυρίως για τους εξής σκοπούς:

- για την προστασία πλευρικών ομάδων σε εφαρμογές σύνθεσης,
- για την παρασκευή πτητικών παραγώγων για χρήση σε αέριες χρωματογραφικές μεθόδους,
- για την τροποποίηση επιφανειακών ιδιοτήτων ενώσεων, όπως η διαβροχή, η υδροφιλικότητα, η δραστηκότητα κ.α.

Η αντίδραση της πυριτίωσης αρχικά χρησιμοποιήθηκε το 1977 από τους L. Romankiw και A. Pfeiffer με σκοπό την τροποποίηση της επιφάνειας φωτοπολυμερών τύπου νεολάκκας. Το αντιδραστήριο που χρησιμοποιήθηκε ως μέσο πυριτίωσης ήταν μια εξαμεθυλοδισιλαμίνη (hexamethyldisilazane, HMDS) σε υγρή και σε αέρια φάση. Η αντίδραση της πυριτίωσης μεταξύ της νεολάκκας και της HMDS φαίνεται στο σχήμα 3.1:



Σχήμα 3.1

Η ιδιότητα που τροποποιήθηκε με αυτή την αντίδραση ήταν η διαλυτότητα της επιφάνειας του πυριτιωμένου προϊόντος που προέκυψε. Σε σχέση με τη νεολάκκα, η πυριτιωμένη νεολάκκα είναι λιγότερο διαλυτή στον εμφανιστή (υδατικό διάλυμα βάσης), συνεπώς το πυριτιωμένο προϊόν διαλύεται επιφανειακά πιο αργά από το υποκείμενο στρώμα του πολυμερούς.

Μπορεί η πυριτίωση να χρησιμοποιήθηκε αρχικά για την επιβράδυνση της ταχύτητας εμφάνισης του φωτοπολυμερούς επιφανειακά, η κύρια εφαρμογή της όμως στη Μικροηλεκτρονική ήταν η αύξηση - λόγω της εισαγωγής του πυριτίου στο φιλμ των φωτοπολυμερών - της αντοχής στην εγχάραξη με πλάσμα οξυγόνου. Ο G. Taylor στα Bell Labs είχε την ιδέα να εισάγει ανόργανα στοιχεία στα φιλμ των πολυμερών για να τα κάνει πιο ανθεκτικά στην εγχάραξη με το πλάσμα. Κατά την εγχάραξη, τα ανόργανα στοιχεία δεν εγχαράσσονται αλλά σχηματίζουν μη πτητικά οξειδία αυξάνοντας έτσι την αντοχή στην εγχάραξη με πλάσμα.

Η ιδέα των **οργανοπυριτικών πολυμερών** ως υπερκείμενων λεπτών στρωμάτων στη λιθογραφία πολλαπλών στρωμάτων, που παρέχουν την επιθυμητή αντοχή στο πλάσμα, πρωτοεμφανίστηκε από το M. Χατζάκη και τους συνεργάτες του στην IBM το 1981. Μετά την υγρή εμφάνιση του υπερκείμενου οργανοπυριτικού στρώματος, ακολουθούσε πλάσμα οξυγόνου για την εγχάραξη του υποκείμενου φιλμ.

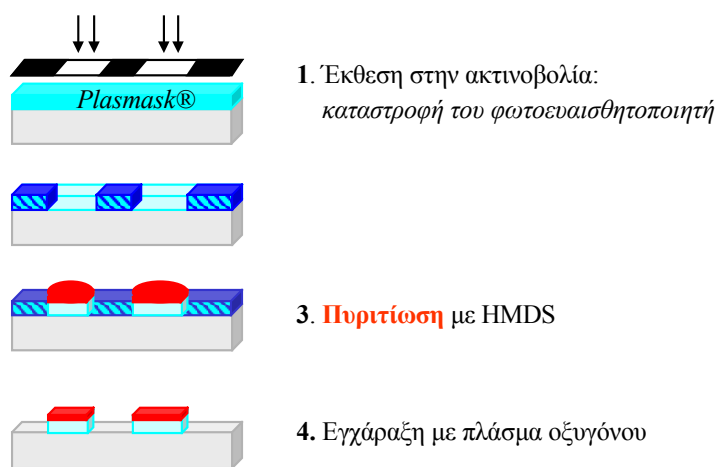
Αντί όμως να χρησιμοποιούνται δύο στρώματα πολυμερών, θα ήταν ίσως πιο εύκολο να χρησιμοποιείται ένα στρώμα εισάγοντας το πυρίτιο εκλεκτικά στις φωτισμένες ή στις αφώτιστες περιοχές του μετά από κατάλληλη αντίδραση πυριτίωσης (**διεργασία πυριτίωσης**, αρνητικού ή θετικού τόνου αντίστοιχα). Έτσι, το 1984 ο Taylor και οι συνεργάτες του πέτυχαν να ενσωματώσουν εκλεκτικά πυρίτιο σε φιλμ φωτοπολυμερούς βασιζόμενοι στη διαφορετική διάχυση του μέσου πυριτίωσης ( $\text{SiCl}_4$ ) ανάμεσα σε διασταυρωμένες και μη περιοχές του φωτοπολυμερούς.

Την ίδια περίοδο, ο McDonald και οι συνεργάτες του παρήγαγαν υδροξυλομάδες μετά την έκθεση στις φωτισμένες περιοχές που στη συνέχεια αντέδρασαν με μια σιλαμίνη στην αέρια φάση (διεργασία πυριτίωσης αρνητικού τόνου). Σε αυτή την περίπτωση, λαμβάνει χώρα **αντίδραση** μεταξύ των υδροξυλομάδων και του μέσου πυριτίωσης και η εκλεκτικότητα της πυριτίωσης είναι μεγάλη, σχεδόν άπειρη.

Παράδειγμα αυτού του είδους της πυριτίωσης είναι η Top CARL, τροποποίηση της διεργασίας CARL (βλ. κεφ. 1), που επιτυγχάνει πυριτίωση στις φωτισμένες περιοχές με αντίδραση ανάμεσα στις ομάδες ανυδρίτη του φωτοπολυμερούς και αμινούχες σιλκόνες. Αντίθετα, η πυριτίωση που στηρίζεται στη **διαφορά διάχυσης** του μέσου πυριτίωσης ανάμεσα σε διασταυρωμένες και μη διασταυρωμένες περιοχές του φωτοπολυμερούς δίνει διεργασία θετικού τόνου με μεγάλη αλλά πεπερασμένη τιμή εκλεκτικότητας.

Η εκλεκτική εισαγωγή του πυριτίου που στηρίζεται στη διαφορά διάχυσης του μέσου πυριτίωσης έγινε ευρέως γνωστή με τη **διεργασία DESIRE** (Diffusion Enhanced

Silylated REsist) από τον F. Coormans και τους συνεργάτες του (1986). Το μέσο πυριτίωσης που χρησιμοποιήθηκε αρχικά σε αυτή τη διεργασία ήταν ατμοί εξαμεθυλοδισιλαμίνης (HMDS) σε υψηλές θερμοκρασίες και το φωτοπολυμερές ήταν μια νεολάκκα που περιείχε διαζωναφθοκινόνη ως φωτοευαισθητοποιητή (φωτοπολυμερικό υλικό Plasmask, εταιρία: UCB Electronics). Με την έκθεση στην ακτινοβολία, η πυριτίωση λαμβάνει χώρα εκλεκτικά στις φωτισμένες περιοχές, αφού στις αφώτιστες έχουν σχηματιστεί σταυροδεσμοί θερμικά μεταξύ του φωτοευαισθητοποιητή και της νεολάκκας με ένα βήμα θέρμανσης που προηγείται της πυριτίωσης (σχήμα 3.2). Στην εγχάραξη που ακολουθεί, οι αφώτιστες περιοχές εγχάρασσονται, ενώ οι φωτισμένες και πυριτιωμένες περιοχές παραμένουν (διεργασία αρνητικού τόνου). Έτσι κατασκευάστηκαν δομές 0.5 μm με ακτινοβολία μήκους κύματος 436 nm και 0.4 μm με ακτινοβολία μήκους κύματος 365 nm. Εκτός από τη διεργασία αρνητικού τόνου που περιγράφηκε, τροποποίηση της διεργασίας είναι δυνατό να καταλήξει σε δομές θετικού τόνου.



**Σχήμα 3.2** Η διεργασία DESIRE (διεργασία αρνητικού τόνου), όπως προτάθηκε από τον F. Coormans και τους συνεργάτες του το 1986. Η έκθεση στην ακτινοβολία μετατρέπει το φωτοευαισθητοποιητή σε ινδενοκαρβοξυλικό οξύ, καταστρέφοντας την ικανότητά του στις φωτισμένες περιοχές να καταλύει το θερμικό σχηματισμό σταυροδεσμών με τη νεολάκκα.

Από τότε ξεκίνησε έντονη δραστηριότητα στο χώρο με στόχο τη βελτιστοποίηση τόσο της αντίδρασης της πυριτίωσης όσο και της ξηρή εμφάνισης με το πλάσμα. Έτσι η διεργασία της πυριτίωσης βρήκε εφαρμογή:

**1. στην οπτική λιθογραφία (I-line):** Αντί της HMDS που προκαλεί πλευρική

διόγκωση των δομών του φωτοπολυμερούς και απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες για την πυριτίωση, χρησιμοποιήθηκαν εναλλακτικά μονοδραστικές και πολυδραστικές σιλαμίνες και σιλάνια. Η εκλεκτικότητα της πυριτίωσης, η τραχύτητα της επιφάνειας και η πλευρική διόγκωση ήταν παράμετροι που συζητήθηκαν και συσχετίστηκαν με τα μέσα πυριτίωσης,

2. στη λιθογραφία βαθέος υπεριώδους (DUV). Ερευνητές από την Texas Instruments, Inc. απέδειξαν ότι στις περιπτώσεις κλασικής λιθογραφίας που η τοπογραφία δημιουργεί προβλήματα, η προτιμότερη τεχνική είναι η διεργασία της πυριτίωσης. Με αυτή την τεχνική κατασκευάστηκαν δομές 0.35  $\mu\text{m}$ ,

3. DUV και 193nm: Σε αυτή την περίπτωση η διεργασία της επιφανειακής πυριτίωσης καταλήγει σε διεργασία θετικού τόνου λόγω άμεσου σχηματισμού σταυροδεσμών μετά την έκθεση στην ισχυρή ακτινοβολία μήκους κύματος 248 nm και 193 nm,

και

4. στη λιθογραφία υπεριώδους κενού και ακτίνων X.

Στη συνέχεια εμφανίστηκαν πολλές διαφορετικές εφαρμογές της αρχικής ιδέας της πυριτίωσης που περιλάμβανε διαφοροποίηση φωτισμένων - αφώτιστων περιοχών, έκθεση του φωτοπολυμερούς στους ατμούς του μέσου πυριτίωσης και ξηρή εμφάνιση με πλάσμα οξυγόνου. Στον πίνακα 1 παρατίθενται οι πιο σημαντικές από αυτές.

**Πίνακας 1.** Διεργασίες πυριτίωσης

<i>Ακρωνόμιο</i>	<i>Πλήρης ονομασία</i>	<i>Έτος εμφάνισης</i>	<i>Αναφορά</i>
DESIRE	Diffusion Enhanced Silylation of REsist	1985	18
SABRE	Silicon Added Bilayer Resist	1987	30
SUPER	SUBmicron Positive dry Etch Resist	1989	31
PRIME	Positive Resist IMage by dry Etching	1989	32
SHAR	Silylated acid HARDened Resist	1989	33
SIMPLE	Silylating resist using chemical aMPLification for Electron beam	1989	34

Τέλος, το 1991 προτάθηκε η ιδέα της **κατεξοχήν επιφανειακής απεικόνισης (true surface imaging, TSI)**, όπου φιλμ νεολάκκας (1-2  $\mu\text{m}$ ) εκτίθεται σε δόσεις μικρότερες από τις λιθογραφικά χρήσιμες, οπότε ένα πολύ λεπτό επιφανειακό στρώμα του φωτοπολυμερούς τροποποιείται μέσω της ακτινοβολίας. Κατόπιν, στο

φιλμ του τροποποιημένου φωτοπολυμερούς γίνεται εκλεκτική επιμετάλλωση. Στις περισσότερες από τις περιπτώσεις που αναφέρθηκαν παραπάνω, η εισαγωγή του πυριτίου στο φωτοπολυμερές γίνεται με διάχυση του μέσου πυριτίωσης από την αέρια φάση (*πυριτίωση αέριας φάσης, gas phase silylation*) σε ειδικά κατασκευασμένους θαλάμους που ρυθμίζουν τις κυριότερες παραμέτρους της πυριτίωσης, όπως θερμοκρασία και πίεση. Το 1989, η *J.M. Shaw* και οι συνεργάτες της παρουσίασαν μια απλή μέθοδο που χρησιμοποιούσε αντίδραση πυριτίωσης *υγρής φάσης*. Το φωτοπολυμερές που χρησιμοποιήθηκε για την αντίδραση ήταν μια νεολάκκα ως το λεπτό υπερκείμενο στρώμα φωτοπολυμερούς (σε λιθογραφία δύο στρωμάτων) πάνω σε παχύ φιλμ πολυϊμιδίου. Το μέσο πυριτίωσης ήταν εξαμεθυλοκυκλοτρισιλαμίνη (διδραστικό μέσο πυριτίωσης) διαλυμένη σε ξυλένιο. Έτσι το πυριτωμένο φωτοπολυμερές γινόταν ανθεκτικό στο πλάσμα οξυγόνου.

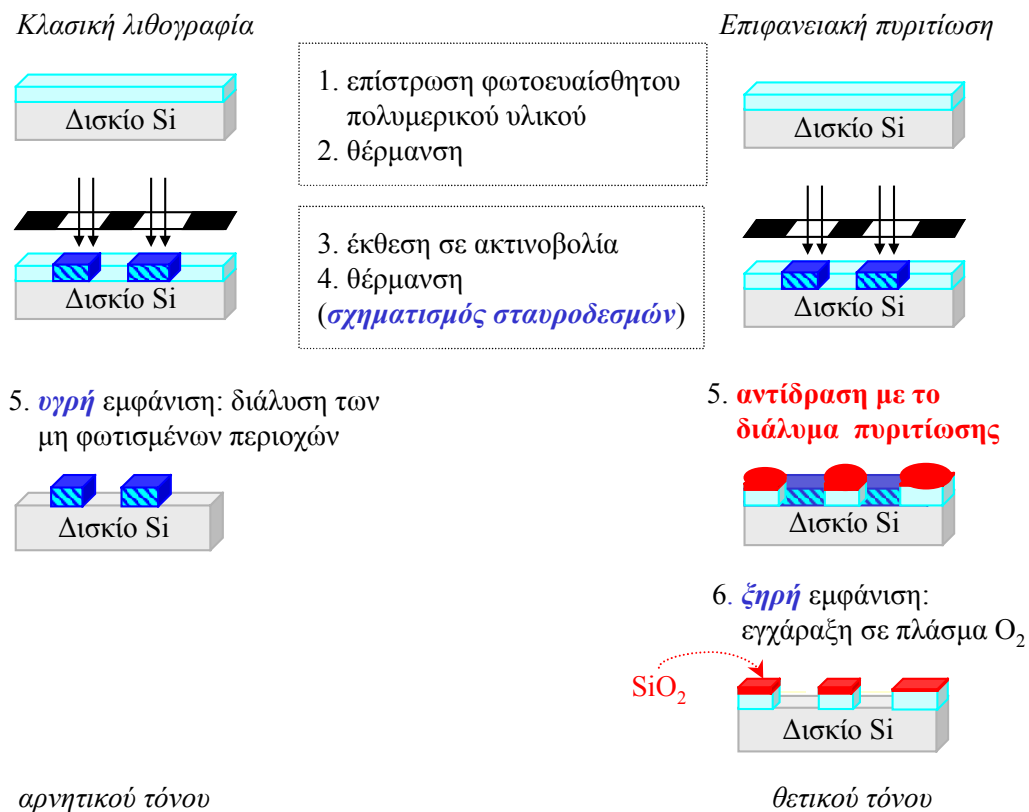
Ο D.C. La Tulipe με τους συνεργάτες του καθώς και ο E. Γογγολίδης με την ομάδα του Ινστιτούτου Μικροηλεκτρονικής στο Ε.ΚΕΦΕ «Δημόκριτος», εφάρμοσαν την ιδέα αυτή σε εμπορικά φωτοπολυμερικά συστήματα νεολάκκας.

Με την εισαγωγή της **πυριτίωσης υγρής φάσης (liquid phase silylation)** ξεκίνησαν συγκριτικές εργασίες ανάμεσα στην πυριτίωση υγρής και αέριας φάσης. Το αποτέλεσμα της σύγκρισης έδειξε ότι σε σύγκριση με την αέρια, η πυριτίωση υγρής φάσης πλεονεκτεί σε θέματα ευαισθησίας, διακριτικής ικανότητας, τραχύτητας της επιφάνειας, πλευρικής διόγκωσης των δομών, εκλεκτικότητας, εισαγωγής ικανού ποσού πυριτίου κ.α. Όμως, αν και οι απαιτήσεις σε εξοπλισμό είναι μικρότερες στην πυριτίωση υγρής φάσης, αφού δε χρειάζεται ειδική συσκευή, το λειτουργικό κόστος είναι αρκετές φορές μεγαλύτερο. Ακόμα, στην περίπτωση χρήσης μέσων πυριτίωσης ευαίσθητων στην υγρασία, η υγρή πυριτίωση μειονεκτεί και σε θέματα ευαισθησίας στις περιβαλλοντικές συνθήκες.



## Β. ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΤΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΠΥΡΙΤΙΩΣΗΣ: ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕ ΚΛΑΣΙΚΗ ΛΙΘΟΓΡΑΦΙΑ

Στο σχήμα 3.3 φαίνεται συγκριτικά η τεχνική της επιφανειακής πυριτίωσης σε σχέση με την κλασική λιθογραφία για ένα φωτοπολυμερικό υλικό αρνητικού τόνου. Η διαφοροποίηση φωτισμένων – αφώτιστων περιοχών οφείλεται στο σχηματισμό σταυροδεσμών μετά την έκθεση και τη θέρμανση. Σε αυτή την περίπτωση ειδικά, η επιφανειακή πυριτίωση προσφέρει το πλεονέκτημα της *αλλαγής τόνου* του υλικού, δηλαδή ένα υλικό αρνητικού τόνου με κλασική λιθογραφία, δίνει με επιφανειακή πυριτίωση δομές θετικού τόνου. Στη συνέχεια παρατίθενται αναλυτικά τα πλεονεκτήματα της διεργασίας της επιφανειακής πυριτίωσης και ξηρής εμφάνισης με πλάσμα.



**Σχήμα 3.3** Σύγκριση της κλασικής λιθογραφίας με τη διεργασία της επιφανειακής πυριτίωσης και ξηρής εμφάνισης με πλάσμα.

$I$  Για να εκτίθεται το φωτοπολυμερές σε όλο του το βάθος, πρέπει η ισχύς της ακτινοβολίας που φτάνει στο υπόστρωμα,  $I$ , να είναι τουλάχιστον το 35% της ισχύος της ακτινοβολίας που προσπίπτει στην επιφάνεια του φιλμ,  $I_0$ , δηλαδή  $I=0.35 \cdot I_0$ . Συνεπώς, η ανώτατη επιτρεπτή τιμή της απορρόφησης,  $A$  ( $A=\log(I_0/I)$ ), δεν μπορεί να είναι μεγαλύτερη από 0.45.

## B.1 Επιφανειακή απεικόνιση

Η σμίκρυνση των διαστάσεων των ολοκληρωμένων κυκλωμάτων απαιτεί την εξέλιξη των οπτικών συστημάτων, δηλαδή την κατασκευή νέων συστημάτων λιθογραφίας με ειδικούς φακούς και με λέιζερ για έκθεση σε ακτινοβολία βαθέος υπεριώδους μήκους κύματος 248 ή 193 nm. Παράλληλα, πρέπει να χρησιμοποιηθούν νέα φωτοπολυμερικά υλικά με μικρότερη απορρόφηση στην υπεριώδη ακτινοβολία<sup>4</sup> ή να αναπτυχθούν νέες διεργασίες για τα ήδη υπάρχοντα φωτοπολυμερικά υλικά.

*Το πρόβλημα της μεγάλης απορρόφησης των συμβατικών αρωματικών φωτοπολυμερικών υλικών.*

Τα ήδη υπάρχοντα φωτοπολυμερικά υλικά παρουσιάζουν μεγάλη απορρόφηση σε μήκος κύματος 193 nm, λόγω του αρωματικού δακτυλίου που περιέχουν στο μόριο τους. Είναι γνωστό ότι οι αρωματικές ενώσεις απορροφούν στην περιοχή του υπεριώδους λόγω των  $\pi \rightarrow \pi^*$  ηλεκτρονικών μεταπτώσεων του βενζολικού δακτυλίου στην περιοχή των 200 – 300 nm. Για παράδειγμα, συμβατικά αρωματικά φωτοπολυμερικά υλικά του τύπου νεολάκκας ή πολυ(βινυλοφαινόλης) έχουν συντελεστή απορρόφησης μεγαλύτερο από  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  (ή  $10 \mu\text{m}^{-1}$ ), ενώ ο πολυμεθακρυλικός μεθυλεστέρας, που δεν περιέχει αρωματικούς δακτυλίους στο μόριο του, έχει πολύ μικρότερο συντελεστή απορρόφησης (αρκετά μικρότερο από  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  ή  $1 \mu\text{m}^{-1}$ ).

Από την άλλη, τα αλειφατικά φωτοπολυμερικά υλικά, που παρουσιάζουν κατάλληλη απορρόφηση, δεν έχουν ικανοποιητική αντοχή στην εγχάραξη με το πλάσμα ακριβώς λόγω της απουσίας του βενζολικού δακτυλίου στη δομή τους, που στις διεργασίες πλάσματος προσδίδει την αυξημένη αντοχή<sup>5</sup>.

Η διεργασία της επιφανειακής πυριτίωσης παρουσιάζει το πλεονέκτημα ότι δεν απαιτεί υλικά μικρής απορρόφησης επειδή η δημιουργία εικόνας μπορεί να γίνει σε ένα λεπτό στρώμα και όχι σε μεγάλο βάθος. Το πλεονέκτημα της **επιφανειακής απεικόνισης** παρακάμπτει το πρόβλημα της μεγάλης απορρόφησης των αρωματικών πολυμερών και η επιφανειακή πυριτίωση βρίσκει εφαρμογή στη μικρολιθογραφία με

---

4 Για να εκτίθεται το φωτοπολυμερές σε όλο του το βάθος, πρέπει η ισχύς της ακτινοβολίας που φτάνει στο υπόστρωμα,  $I$ , να είναι τουλάχιστον το 35% της ισχύος της ακτινοβολίας που προσπίπτει στην επιφάνεια του φιλμ,  $I_0$ , δηλαδή  $I=0.35 \cdot I_0$ . Συνεπώς, η ανώτατη επιτρεπτή τιμή της απορρόφησης,  $A$  ( $A=\log(I_0/I)$ ), δεν μπορεί να είναι μεγαλύτερη από 0.45.

5 Η αναζήτηση νέων φωτοπολυμερικών υλικών με κατάλληλη απορρόφηση στα 193 nm και ταυτόχρονα αντοχή στις διεργασίες πλάσματος συζητείται στο κεφάλαιο 5.

έκθεση στα 193 nm, στη λιθογραφία ηλεκτρονικής δέσμης χαμηλής ενέργειας και γενικά όπου η ακτινοβολία προχωρεί σε μικρό βάθος.

Ως άμεση συνέπεια της επιφανειακής απεικόνισης εμφανίζεται και το εξής πλεονέκτημα: Δεν απαιτείται η φωτεινή δέσμη να μένει εστιασμένη σε όλο το βάθος έκθεσης παρά μόνο σε ένα μικρό βάθος που αρκεί για την επιφανειακή απεικόνιση. Συνεπώς το «παράθυρο» του βάθους εστίασης της δέσμης (depth of focus, DOF) αυξάνει σε σχέση με την κλασική λιθογραφία που η απώλεια εστίασης της δέσμης εμφανίζεται πιο συχνά.

Πρέπει να σημειωθεί ότι η επιφανειακή πυριτίωση μπορεί ακόμα να βρει εφαρμογή και στη Μικρομηχανική, όπου το πάχος του φιλμ των φωτοπολυμερών είναι μεγάλο (50-500 μm). Λόγω του μεγάλου πάχους, συχνά παρουσιάζεται πρόβλημα ανομοιομορφίας της έκθεσης σε όλο το βάθος του φιλμ. Το πρόβλημα μειώνεται σημαντικά με τη διεργασία της επιφανειακής πυριτίωσης.

## **B.2 Μεγάλη διακριτική ικανότητα**

Με την εφαρμογή της επιφανειακής πυριτίωσης επιτυγχάνεται μεγαλύτερη διακριτική ικανότητα διότι είναι ευκολότερο να κατασκευαστούν επιφανειακές δομές και να μεταφερθεί το σχήμα στο υπόλοιπο στρώμα του φωτοπολυμερούς με ξηρή εμφάνιση με πλάσμα το οποίο προσφέρει μεγάλη ανισοτροπία. Με αυτό τον τρόπο, το σχήμα της μάσκας αναπαράγεται πιο αποτελεσματικά. Ακόμα, προβλήματα της υγρής λιθογραφίας, που μειώνουν τη διακριτική ικανότητα, όπως η ύπαρξη τοπογραφίας και η ανακλαστικότητα του υποστρώματος, αντιμετωπίζονται με επιτυχία. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι κατασκευάστηκαν δομές 0.25 μm σε φιλμ πάχους 1.25 μm με τη διεργασία DESIRE και με οπτική λιθογραφία με excimer λέιζερ KrF (248 nm). Επίσης σε συγκριτική μελέτη της διακριτικής ικανότητας που επιτυγχάνεται για το ίδιο φωτοπολυμερικό υλικό (AZ 5214<sup>TM</sup>) με εκθέσεις σε τρία διαφορετικά μήκη κύματος (H line, I line, 248 nm) με χρήση stepper και με διεργασία επιφανειακής πυριτίωσης δείχθηκε ότι επιτυγχάνεται σημαντική αύξηση της διακριτικής ικανότητας, αφού ο παράγοντας K (βλ. *Συστήματα εκτύπωσης με προβολή*, κεφ.2) μειώνεται από 0.8 (τιμή για τη ρητίνη AZ 5214<sup>TM</sup> για λιθογραφία ενός στρώματος) σε 0.4 για τη διεργασία της επιφανειακής πυριτίωσης. Συγκεκριμένα με λιθογραφία βαθέος υπεριώδους κατασκευάστηκαν δομές διάστασης 0.22 μm.

### **B.3 Διεργασία φιλική στο περιβάλλον**

Με την εφαρμογή της επιφανειακής πυριτίωσης εισάγεται μια διεργασία φιλική στο περιβάλλον λόγω της χρήσης σημαντικά μικρότερων ποσοτήτων οργανικών διαλυτών, αφού η εμφάνιση γίνεται με το πλάσμα και όχι με εμβάπτιση σε κατάλληλο διαλύτη, όπως στην κλασική λιθογραφία.

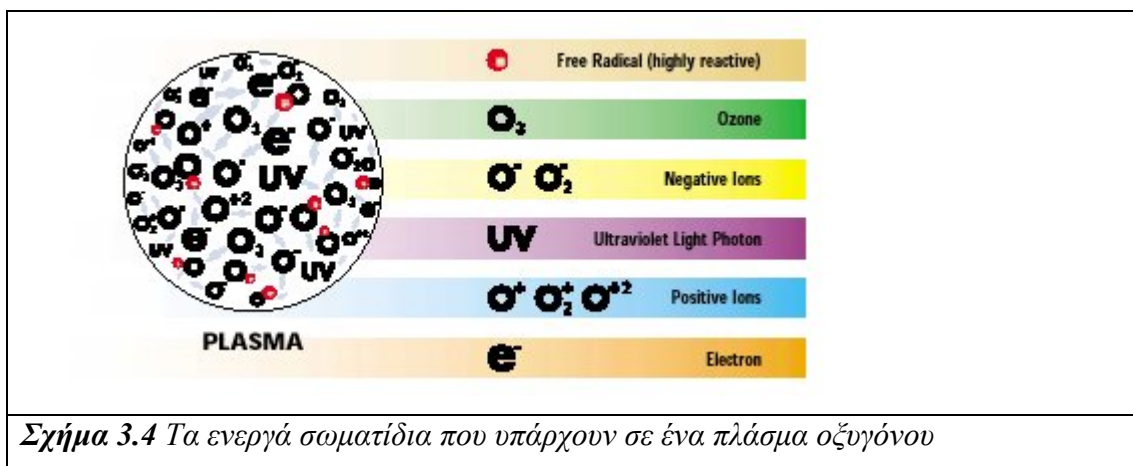
- Για τους παραπάνω λόγους και κυρίως για το πλεονέκτημα της μεγάλης διακριτικής ικανότητας, η διεργασία της επιφανειακής πυριτίωσης χρησιμοποιείται ευρέως για ερευνητικούς σκοπούς. Όμως, η σχετική πολυπλοκότητα της μεθόδου - απαιτείται ένα επιπλέον βήμα σε σχέση με την κλασική λιθογραφία (βλ. σχ. 3.3) - δεν έχει επιτρέψει μέχρι σήμερα την εφαρμογή της στη βιομηχανία ( $\lambda=248$  nm), τουλάχιστο σε ευρεία κλίμακα. Εξαίρεση αποτελεί η διεργασία CARL, που εφαρμόζεται σήμερα δοκιμαστικά στην εταιρία Siemens.

## ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ ΓΙΑ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΥΛΙΚΩΝ

### A. Πλάσμα

Ο όρος ‘πλάσμα’ συνηθίζεται να αναφέρεται στην τέταρτη κατάσταση της ύλης. Είμαστε εξοικειωμένοι με τις τρεις πρώτες καταστάσεις, τη στερεά, την υγρή και την αέρια, επειδή βρίσκονται σε αφθονία γύρω μας, αλλά το πλάσμα, αν και βρίσκεται σε αφθονία στο σύμπαν, εμφανίζεται στη γη μόνο κάτω υπό ορισμένες συνθήκες. Για παράδειγμα, στη γη φυσικές καταστάσεις πλάσματος είναι η αστραπή και το βόρειο σέλας, ενώ ένα παράδειγμα πλάσματος ανθρώπινης κατασκευής είναι οι φωτεινές πινακίδες νέου.

Το πλάσμα δημιουργείται κατά την εφαρμογή υψηλής τάσης, συνήθως στην περιοχή των ραδιοσυχνοτήτων (RF Power), μέσα σε ένα αέριο που βρίσκεται σε θάλαμο υπό κενό, με ηλεκτρική εκκένωση. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να δημιουργηθεί μέσα στο θάλαμο ένα ηλεκτρικά ουδέτερο μίγμα από ηλεκτρόνια, ιόντα, φωτόνια, προϊόντα επανασύνδεσης και ουδέτερα σωματίδια (ελεύθερες ρίζες, άτομα) με την ταυτόχρονη εκπομπή λάμψης (Σχήμα 3.4). Από τα προϊόντα αυτά, τα ελεύθερα ηλεκτρόνια είναι αυτά που ξεκινούν τη διαδικασία του πλάσματος επειδή με την κινητική ενέργεια που αποκτούν και σε συνδυασμό με το γεγονός ότι είναι αρκετά ελαφρά, συγκρούονται συνεχώς με άλλα άτομα ή μόρια και αποκτούν μια υψηλή μέση ενέργεια πολλών eV (electron Volts) που αντιστοιχούν σε δεκάδες χιλιάδες βαθμούς πάνω από τη θερμοκρασία του αερίου, η οποία είναι συνήθως λίγο υψηλότερη από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος.



Σχήμα 3.4 Τα ενεργά σωματίδια που υπάρχουν σε ένα πλάσμα οξυγόνου

Η υψηλή θερμοκρασία των ηλεκτρονίων επιτρέπει στις συγκρούσεις ηλεκτρονίων-μορίων να προκαλούν αντιδράσεις υψηλής θερμοκρασίας που δημιουργούν ελεύθερες ρίζες, ιόντα και άλλα ηλεκτρόνια, λόγω ιονισμού μέσα στο χαμηλής θερμοκρασίας ουδέτερο αέριο. Δημιουργώντας τα ίδια αντιδρώντα στοιχεία χωρίς πλάσμα θα απαιτούσε θερμοκρασίες στην περιοχή μεταξύ  $\sim 10^3 - 10^4$  °K που θα κατέστρεφε τα οργανικά πολυμερή και πολλά ανόργανα υμένα. Η συνύπαρξη ενός ψυχρού αερίου (από εκεί προκύπτει και ο όρος 'ψυχρό πλάσμα' που συχνά χρησιμοποιείται) και των θερμών ηλεκτρονίων είναι αυτό που διαφοροποιεί τον αντιδραστήρα του πλάσματος από μια συμβατική θερμική διεργασία.

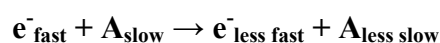
Είναι σωστή προσέγγιση να θεωρούμε ότι τα περισσότερα ουδέτερα σωματίδια έχουν μία κοινή θερμοκρασία ή μέση ενέργεια. Συνηθίζεται να αναφερόμαστε σε μια ξεχωριστή θερμοκρασία για κάθε είδος σωματιδίου (π.χ.  $T_i$  για το σωματίδιο  $i$ ). Η θερμοκρασία μπορεί να οριστεί σε σχέση με τη μέση ενέργεια,  $\epsilon_i$ , των σωματιδίων:

$$\epsilon_i = \frac{3}{2} kT_i,$$

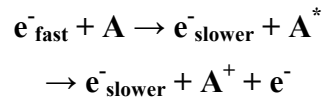
όπου  $k$  είναι η σταθερά Boltzman ίση με  $1.38 \times 10^{-23} \text{ J}^\circ\text{K}^{-1}$  ή  $8.62 \times 10^{-5} \text{ eV}^\circ\text{K}^{-1}$ . Έτσι η θερμοκρασία και η μέση ενέργεια αναλογούν στο ίδιο πράγμα. Τυπικές τιμές θερμοκρασίας είναι 0.05–100 eV για τα ιόντα, 0.025 eV για τα ουδέτερα και 1-10eV για τα ηλεκτρόνια.

Οι συγκρούσεις που γίνονται μέσα στο πλάσμα μπορεί να είναι ελαστικές ή ανελαστικές. Στις ελαστικές συγκρούσεις, που συνήθως αποτελούν και τη πλειοψηφία των συγκρούσεων μεταξύ ηλεκτρονίων και ατόμων ή μορίων, τα σωματίδια ανταλλάσσουν ορμή και κινητική ενέργεια χωρίς να επηρεάζονται οι εσωτερικές τους καταστάσεις. Στις ανελαστικές συγκρούσεις αλλάζουν οι εσωτερικές καταστάσεις και τα σωματίδια που συμμετέχουν τοποθετούνται συνήθως σε διεγερμένες καταστάσεις. Αν η μέση ενέργεια των ηλεκτρονίων είναι μικρή για να προκαλέσει διέγερση, οι πιο πολλές συγκρούσεις ηλεκτρονίων-μορίων θα είναι ελαστικές και αυτό συμβαίνει συνήθως με τα ευγενή αέρια ενώ αντίθετα στα μοριακά αέρια ένα μεγαλύτερο μέρος των συγκρούσεων είναι ανελαστικές.

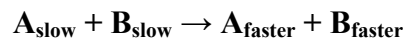
Ελαστική σύγκρουση:



Ανελαστική σύγκρουση που οδηγεί σε διέγερση ή ιονισμό:



Σούπερ-ελαστική σύγκρουση όπου ένα διεγερμένο άτομο αποδιεγείρεται από τη σύγκρουση αυξάνοντας το άθροισμα των κινητικών ενεργειών:



Θα πρέπει να σημειωθεί πως οι συγκρούσεις των σωματιδίων μέσα στο πλάσμα γίνονται από απόσταση. Το κάθε σωματίδιο έχει το δικό του ηλεκτρικό πεδίο και επηρεάζει την κίνηση των μακρινών σωματιδίων και αυτή η συμπεριφορά είναι που δίνει στο πλάσμα τα μοναδικά του χαρακτηριστικά. Επειδή το κάθε σωματίδιο επηρεάζεται από τα ηλεκτρικά και μαγνητικά πεδία πολλών σωματιδίων, ο όρος που χρησιμοποιείται για να χαρακτηρίσει την κινητική μέσα στο πλάσμα είναι ‘συλλογική κίνηση’.

Το πλάσμα φορτίζεται θετικά σε σχέση με τα τοιχώματα του αντιδραστήρα και το δισκίο και τα θετικά στοιχεία (ιόντα) επιταχύνονται από το πλάσμα σε μια κατεύθυνση κάθετη προς αυτές τις επιφάνειες. Με αυτόν τον τρόπο τελικά τα ιόντα ταξιδεύουν σε όλες τις οριζόντιες επιφάνειες περιλαμβανομένων και αυτών που βρίσκονται στο πυθμένα των δομών. Σε αντίθεση τα ηλεκτρόνια διαχέονται έξω από το πλάσμα όταν η ενέργεια κάθε ηλεκτρονίου ξεχωριστά ξεπεράσει το δυναμικό του πλάσματος σε σχέση με την επιφάνεια. Συγκεκριμένα όταν μία πολωμένη επιφάνεια (π.χ. ένα δισκίο πυριτίου) πλησιάσει το δυναμικό του πλάσματος, μία ροή από θερμικά (10000-50000 K) ηλεκτρόνια διαχέεται ισοτροπικά στην επιφάνεια. Η πλειοψηφία αυτών των ηλεκτρονίων απορροφούνται στην πάνω επιφάνεια των δομών που βρίσκονται στο δισκίο. Τα αρνητικά ιόντα τα οποία βρίσκονται σε μία πολύ χαμηλότερη θερμοκρασία και διαχέονται πιο δύσκολα είναι γενικά ανίκανα να διαφύγουν το πλάσμα και χάνονται αντίθετα σε συγκρούσεις επανασύνδεσης και απόσπασης.

Οι ρίζες που σχηματίζονται μέσα στο πλάσμα αντιδρούν με την επιφάνεια του στρώματος με χημικό τρόπο ενώ τα ιόντα επιδρούν με μηχανικό τρόπο, μέσω της ιονοβολής. Η οπτική εκπομπή που παρατηρείται μέσα σε ένα πλάσμα είναι αποτέλεσμα των διεγερμένων ατόμων και μορίων που σχηματίζονται στο πλάσμα καθώς χάνουν την επιπλέον ενέργειά τους. Το μήκος κύματος της εκπομπής του

φωτός είναι ικανό να σπάει και τους χημικούς δεσμούς και μπορεί να είναι χρήσιμο στην τροποποίηση κατά την επεξεργασία πολυμερικών υλικών.

Για τις περισσότερες καταστάσεις πλάσματος που έχουν ενδιαφέρον στην εγχάραξη ο βαθμός ιονισμού είναι πολύ μικρός. Τυπικά υπάρχει μόνο ένα φορτισμένο σωματίδιο ανά  $100,000 - 1,000,000,000$  ουδέτερα άτομα και μόρια. Το θετικό φορτίο είναι κυρίως στη μορφή μονών ιονισμένων σωματιδίων από τα οποία ένα μόνο ηλεκτρόνιο έχει αφαιρεθεί (π.χ.  $Ar^+$ ,  $CF_3^+$ ,  $SF_5^+$ ). Η πλειονότητα των αρνητικά φορτισμένων σωματιδίων είναι συνήθως τα ελεύθερα ηλεκτρόνια παρόλο που σε πολύ ηλεκτροαρνητικά αέρια όπως το  $Cl_2$ , τα αρνητικά ιόντα μπορεί να πλεονάζουν ( $Cl^-$ ). Ένα σημαντικός παράγοντας που χαρακτηρίζει το πλάσμα είναι το μήκος Debye (Debye length) που καθορίζει τα μέγεθος μιας περιοχής που προφυλάσσεται από το φορτίο χώρου (space charge) και μέσα στην οποία δεν μπορούν να επιδράσουν εξωτερικές ηλεκτρικές διαταραχές. Το μέγεθος του μήκους Debye που προκύπτει καθορίζει πολλές ιδιότητες του πλάσματος που είναι σχετικές με τις διεργασίες μέσα στον αντιδραστήρα όπως για παράδειγμα το φράχτη δυναμικού (plasma (Debye) sheath).

Παρόλο που αρχικά υπάρχουν ίσοι αριθμοί αρνητικών και θετικών φορτισμένων σωματιδίων σε ένα πλάσμα, η διάχυση ή φόρτιση στα τοιχώματα και η επανασύνδεση στις οριακές επιφάνειες του πλάσματος τείνουν να εξαντλήσουν το φορτίο στη γειτονική αέρια φάση, δημιουργώντας ένα λεπτό οριακό στρώμα που λέγεται φράχτης ηλεκτρονίων ή δυναμικού (sheath). Αυτό συμβαίνει γιατί τα ηλεκτρόνια είναι ελαφρά και έχουν υψηλή ενέργεια με αποτέλεσμα να διαχέονται πιο γρήγορα και να αφήνουν ένα πλεόνασμα θετικού φορτίου και ένα δυναμικό πλάσματος που είναι θετικό σε σχέση με στα τοιχώματα. Η περιοχή του κυρίως πλάσματος αποτελεί έναν αρκετά καλό αγωγό και η μεγαλύτερη πτώση δυναμικού εμφανίζεται κατά μήκος του φράχτη δυναμικού (sheath).

Η τάση κατά μήκος του φράχτη δυναμικού κυμαίνεται από μερικά volts μέχρι χιλιάδες volts, γεγονός που εξαρτάται από διάφορες παραμέτρους. Η διαφορά δυναμικού κατά μήκος του φράχτη δυναμικού είναι αυτή που επιταχύνει τα ιόντα και τα κάνει να προσκρούουν στις επιφάνειες και στα τοιχώματα.

Η μείωση της πίεσης κάτω από τα  $\sim 0.05 - 0.1$  Torr έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση του φράχτη δυναμικού και η τάση κατά μήκος του αυξηθεί από μερικές δεκάδες volts σε εκατοντάδες ή περισσότερο. Συνεπώς σε αυτήν την περιοχή, καθώς η πίεση μειώνεται, το δυναμικό του πλάσματος αυξάνει, αυξάνοντας έτσι κατακόρυφα και



την ιοντική ενέργεια βομβαρδισμού του υποστρώματος. Αυτά τα αποτελέσματα είναι συνέπεια του μεγαλύτερου μέσου μήκους ελεύθερης διαδρομής και του μειωμένου ρυθμού συγκρούσεων μεταξύ ηλεκτρονίων και μορίων. Δηλαδή προκειμένου να αυξηθεί η πιθανότητα ιονισμού για να διατηρηθεί το πλάσμα, παρόλο το μικρότερο ρυθμό συγκρούσεων, αυξάνει η ενέργεια των ηλεκτρονίων και το δυναμικό του πλάσματος.

Στο κυρίως σώμα του πλάσματος η πυκνότητα του πλάσματος είναι κανονικά από  $10^9 - 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ . Οι τιμές αυτές προκύπτουν από θεμελιακά όρια. Δηλαδή όταν η πυκνότητα των ηλεκτρονίων είναι κάτω από  $\sim 10^9 \text{ cm}^{-3}$  η ηλεκτροστατική δύναμη είναι αρκετά αδύναμη για να χωρίσει το φορτίο κατά μήκος μιας αρκετά μεγάλης απόστασης και η ουδετερότητα δεν διατηρείται πια, ενώ πυκνότητες πλάσματος πάνω από  $\sim 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  αντιστοιχούν σε υψηλά ρεύματα και σημαντική θέρμανση του αερίου. Η υψηλή αυτή θερμοκρασία μπορεί να είναι επιβλαβής στο υλικό του υποστρώματος και οδηγεί σε αστάθεια του πλάσματος και ανομοιομορφία.

Οι διεργασίες που γίνονται με τεχνολογία πλάσματος χωρίζονται σε τρεις κύριες κατηγορίες:

- **Εγχάραξη** (αφαίρεση υλικού μέσω αντιδράσεων με ενεργά είδη που οδηγούν στην δημιουργία πτητικών προϊόντων)
- **Εναπόθεση** (δημιουργία νέων υλικών, υπό την μορφή λεπτών υμενίων που εναποτίθενται στις επιφάνειες)
- **Τροποποίηση** (χημική προσθήκη λειτουργικών ομάδων σε υλικά που εκτίθενται στο πλάσμα)

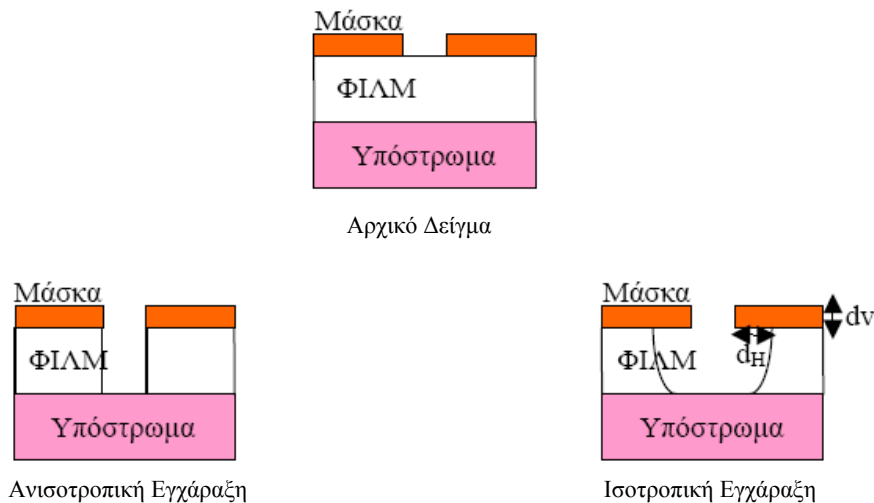
## **B. Εγχάραξη με πλάσμα**

Μία επιφάνεια σε επαφή με πλάσμα εκτίθεται σε ροές ουδετέρων ατόμων, μορίων, ιόντων, ηλεκτρονίων, και φωτονίων και υφίσταται κάποια τροποποίηση. Οι βασικοί μηχανισμοί που προκαλούν την εγχάραξη είναι η μηχανική αφαίρεση του υλικού από τα ιόντα του πλάσματος που ονομάζεται ιονβολή (sputtering), η χημική εγχάραξη (θερμική εγχάραξη) όπου σχηματίζονται πτητικά προϊόντα, και η χημική εγχάραξη υποβοηθούμενη από τα ιόντα (ion enhanced chemical etching) (Σχήμα 3.5).

Το πιο χαρακτηριστικό μέγεθος της εγχάραξης είναι η ποσότητα του υλικού που αφαιρείται συναρτήσει του χρόνου που πραγματοποιείται η εγχάραξη και ονομάζεται ρυθμός εγχάραξης. Η επιλεκτική εγχάραξη με τη χρήση μασκών στηρίζεται στο γεγονός ότι η μάσκα έχει πολύ μικρότερο ρυθμό εγχάραξης σε σχέση με το υλικό που βρίσκεται από κάτω με αποτέλεσμα να παραμένει πρακτικά αναλλοίωτη κατά τη διάρκεια της εγχάραξης ενώ το υλικό στις περιοχές που δεν καλύπτεται από τη μάσκα εγχάρασσεται με γρήγορους ρυθμούς. Ο λόγος ανάμεσα στους δύο αυτούς ρυθμούς εγχάραξης ονομάζεται επιλεκτικότητα (selectivity) και αποτελεί μια πολύ σημαντική παράμετρο. Συνήθως θέλουμε η επιλεκτικότητα του υποστρώματος προς τη μάσκα να είναι μεγάλη, ώστε να αφαιρείται πολύ υλικό ενώ η μάσκα να παραμένει πρακτικά αναλλοίωτη. Επίσης μια άλλη σημαντική παράμετρος είναι και η απόδοση εγχάραξης η οποία περιγράφει τον αριθμό των ατόμων της επιφανείας που αφαιρούνται ανά προσπίπτον ιόν μέσα στο πλάσμα και ορίζεται σαν το λόγο του ρυθμού εγχάραξης προς τη ροή των ιόντων.

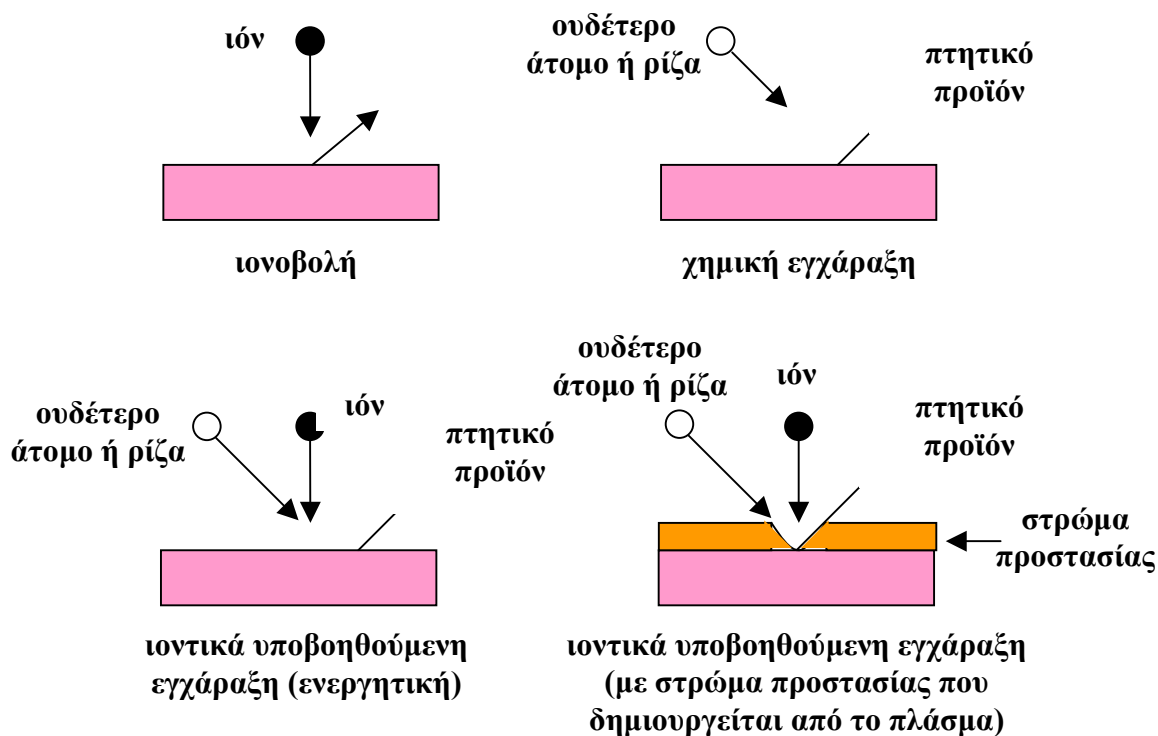
Ενώ η υγρή εγχάραξη πραγματοποιείται μέσα σε χημικά διαλύματα (π.χ. HF, KOH) και είναι κατά κύριο λόγο ισοτροπική, δηλαδή η ίδια ποσότητα υλικού αφαιρείται από όλες τις κατευθύνσεις η ξηρή εγχάραξη πραγματοποιείται με τη χρήση πλάσματος και μπορεί να είναι τόσο ισοτροπική όσο και ανισοτροπική, ανάλογα με τις συνθήκες (βλέπε σχήμα 3.5). Καθώς η ισοτροπική εγχάραξη προχωρά και στην κάθετη και στην οριζόντια διεύθυνση έχει το ανεπιθύμητο αποτέλεσμα ότι αφαιρείται και το υλικό κάτω από τη μάσκα, φαινόμενο το οποίο οδηγεί σε απώλεια των κρίσιμων διαστάσεων (undercutting). Αντίθετα στην ανισοτροπική εγχάραξη το υλικό αφαιρείται μόνο στην κάθετη διεύθυνση ενώ στην οριζόντια η εγχάραξη είναι αμελητέα και έτσι προκύπτουν τελικά κάθετα προφίλ εγχάραξης.

Επιπλέον η ξηρή εγχάραξη πλεονεκτεί έναντι της υγρής επειδή επιτρέπει τη χρήση αερίων που δεν είναι τοξικά όπως το  $O_2$  και το  $CF_4$ , έχει ευέλικτες διαδικασίες από πλευράς συνθηκών και παραμέτρων που μπορούν να μεταβληθούν, εύκολη αποβολή των απορριμμάτων και τη χρήση απλών αυτοματισμών στη διαδικασία της εγχάραξης.



**Σχήμα 3.5 - Ανισοτροπική – Ισοτροπική εγχάραξη**

Οι βασικοί μηχανισμοί που προκαλούν την εγχάραξη είναι η μηχανική αφαίρεση του υλικού από τα ιόντα του πλάσματος που ονομάζεται ιονοβολή (sputtering), η χημική εγχάραξη (θερμική εγχάραξη) και η χημική εγχάραξη υποβοηθούμενη από τα ιόντα (ion enhanced chemical etching). Η βασική διαφορά της ιονοβολής με τη χημική και τη χημική εγχάραξη υποβοηθούμενη από ιόντα είναι ότι στο sputtering έχουμε μηχανική αφαίρεση του υλικού ενώ στη δεύτερη περίπτωση το υλικό μετατρέπεται πρώτα σε χημική ένωση (π.χ. SiFX), που είναι αέριο προϊόν και κατόπιν εξαχνώνεται (βλέπε Σχήμα 3.6). Η χημική εγχάραξη έχει αρκετά μεγάλη επιλεκτικότητα καθώς εξαρτάται από τις διαφορές μεταξύ των δεσμών και στη χημική συνοχή του υποστρώματος. Αντίθετα η επιλεκτικότητα με την ιονοβολή είναι πολύ μικρή γιατί η εγχάραξη στην περίπτωση αυτή δεν εξαρτάται από τη χημική φύση των υλικών. Η καθαρά χημική εγχάραξη είναι συνήθως ισοτροπική διαδικασία ενώ η χημική εγχάραξη υποβοηθούμενη από ιόντα που διακρίνεται σε ιοντικά ενεργή (energetic ion) και σε εγχάραξη με στρώμα προστασίας (inhibitor induced), η οποία είναι γενικά ανισοτροπική.



**Σχήμα 3.6** Βασικοί μηχανισμοί εγχάραξης στο πλάσμα

Στην ιοντικά ενεργή εγχάραξη ένα ηλεκτρικό πεδίο επιταχύνει ιόντα που προσκρούουν κάθετα στην επιφάνεια και αυξάνουν τον αριθμό των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται. Έτσι ενώ μια επιφάνεια χωρίς ιοντικό βομβαρδισμό δεν θα μπορούσε να εγχαραχθεί με τη χρήση μόνο του αερίου, τώρα εγχαράσσεται. Στην εγχάραξη με στρώμα προστασίας υπάρχουν δύο ειδών σωματίδια, αυτά που εγχαράσσουν (etchants) και σε αυτά που προστατεύουν (παρεμποδιστές - inhibitors). Οι παρεμποδιστές σχηματίζουν ένα λεπτό στρώμα στα κάθετα τοιχώματα, που εμποδίζει τη δράση των στοιχείων εγχάραξης σε αυτήν την κατεύθυνση. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με το ότι οι κάθετες επιφάνειες δέχονται ελάχιστο ή καθόλου ιοντικό βομβαρδισμό έχει σαν αποτέλεσμα η εγχάραξη να είναι ανισοτροπική, αφού στις οριζόντιες επιφάνειες η παρεμπόδιση απομακρύνεται με ιόντα.

Η αλλαγή στην ιοντική ενέργεια τείνει να αλλάξει τη διαδικασία με την οποία αφαιρείται το υλικό. Για παράδειγμα σε υψηλότερες πιέσεις η χημική εγχάραξη από ρίζες υπερισχύει όταν η χημεία είναι κατάλληλη. Έπειτα σε χαμηλότερη πίεση η ιοντική ενέργεια αυξάνει, η πυκνότητα των αντιδρώντων ουδετέρων που βρίσκονται

στην αέρια φάση μειώνεται και οι μηχανισμοί επιφανειακής αλλοίωσης προκαλούμενοι από την ενέργεια είναι πιο σημαντικοί. Τελικά σε πολύ υψηλή ιοντική ενέργεια και χαμηλή πίεση αντίστοιχα κυριαρχεί η φυσική ιονβολή.

## **B.1 Απαιτήσεις και προβλήματα της εγχάραξης με πλάσμα**

Η εγχάραξη δεν έχει πάντα τα ίδια χαρακτηριστικά. Ανάλογα με τις συνθήκες τόσο της εγχάραξης όσο και του ίδιου του αντιδραστήρα μέσα στον οποίο πραγματοποιείται εμφανίζονται διάφορα προβλήματα που έχουν να κάνουν με τη μορφή των δομών και την ποιότητα των επιφανειών.

### **B.1.α Ομοιομορφία**

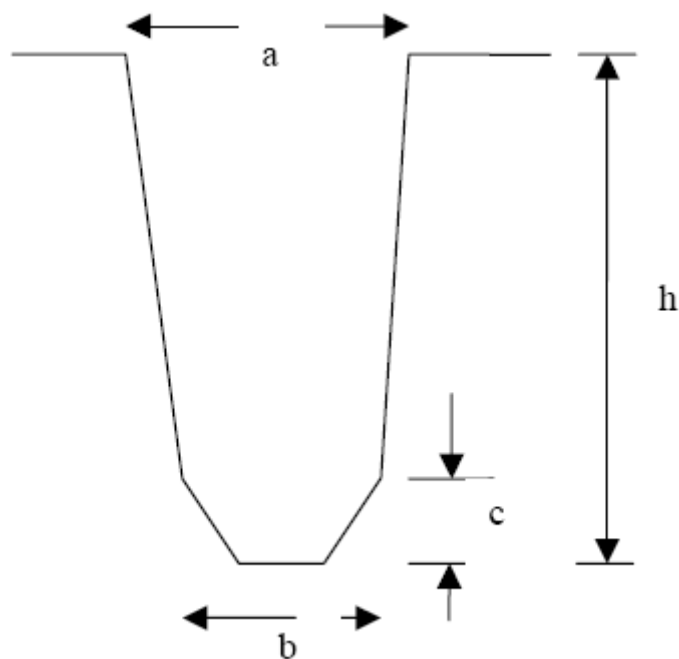
Μια βασική απαίτηση της εγχάραξης είναι να είναι ομοιόμορφη σε όλη την επιφάνεια του δείγματος, ένα χαρακτηριστικό που ονομάζεται ομοιομορφία (uniformity). Η ομοιομορφία εξαρτάται από τη διαδρομή του αερίου από τη στιγμή που εισέρχεται στον αντιδραστήρα μέχρι να φτάσει στην περιοχή του πλάσματος, από τη διαδρομή άντλησης μεταξύ της περιοχής του πλάσματος και της αντλίας κενού και από το μέγεθος της εγχαρασόμενης επιφάνειας. Άνιση εισαγωγή και άντληση των αερίων μπορεί να προκαλέσει ανομοιομορφίες.

Ο ρυθμός εγχάραξης κατά κανόνα μειώνεται με την αύξηση της επιφάνειας του υπό προς επεξεργασία δισκίου που εισέρχεται στον αντιδραστήρα. Αυτό είναι το loading effect και είναι αποτέλεσμα της ελάττωσης του αερίου προϊόντος που προκαλεί την εγχάραξη καθώς αντιδρά με το δισκίο. Ο ρυθμός εγχάραξης είναι ανάλογος της συγκέντρωσης των στοιχείων εγχάραξης και αν πρέπει να επεξεργαστεί μια μεγάλη επιφάνεια (π.χ. δισκίο 4'') ο ρυθμός μειώνεται ανάλογα με τη μείωση της συγκέντρωσης των στοιχείων εγχάραξης μέσα στο πλάσμα. Η χρήση ενός μεγάλου αντιδραστήρα ελαχιστοποιεί την ευαισθησία του ρυθμού εγχάραξης στην περιοχή του εγχαρασόμενου υλικού.

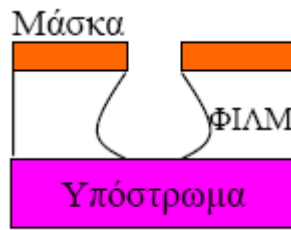
Η ομοιομορφία ευνοείται από τις χαμηλές πιέσεις επειδή η διάχυση μεταβάλλεται αντιστρόφως ανάλογα με την πίεση. Με αυτόν τον τρόπο αυξάνεται η διάχυση των αντιδρώντων ουδετέρων στην αέρια φάση μειώνοντας τις βαθμίδες συγκεντρώσεως στην αέρια φάση.

## B.1.β Ανισοτροπία

Ανισοτροπία είναι η ικανότητα να μπορούμε να ελέγχουμε την κλίση των πλευρικών τοιχωμάτων που είναι ένα από τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά στην βαθιά εγχάραξη πυριτίου (βλέπε σχήμα 3.7). Ο αδιάστατος ανισοτροπικός παράγοντας  $\alpha$  ορίζεται ως ο λόγος του βάθους του αυλακιού,  $h-c$  προς την απόλυτη τιμή της διαφοράς του πλάτους στην κορυφή συγκρινόμενο με αυτό σε ένα σημείο αναφοράς στο βάθος του αυλακιού, για παράδειγμα  $(h-c)/|a-b|$ . Το σημείο αυτό αναφοράς ορίζεται σαν αυτό όπου η κλίση του τοίχου αλλάζει από μία ευθεία γραμμή σε μία κυρτή γραμμή. Στις περισσότερες περιπτώσεις αυτό αναγνωρίζεται εύκολα. Αν όμως εμφανίζεται κάμψη (bowing) ή επιφανειακή ζημιά τότε το σημείο αυτό δεν μπορεί να αναγνωριστεί εύκολα (A.A. Ayon et al) (βλέπε σχήμα 3.8).



**Σχήμα 3.7** Εγχαραγμένη δομή ( η μάσκα δε φαίνεται), όπου φαίνονται ποιες διαστάσεις χρησιμοποιούνται για την ανισοτροπία (  $(h-c)/|a-b|$  )

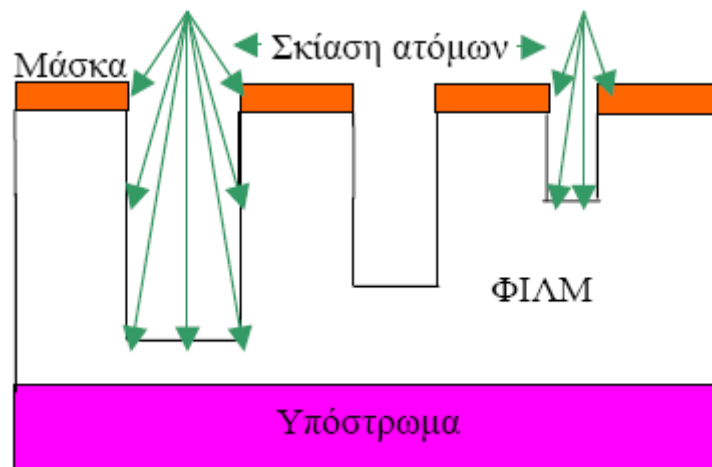


Σχήμα 3.8 Κάμψη

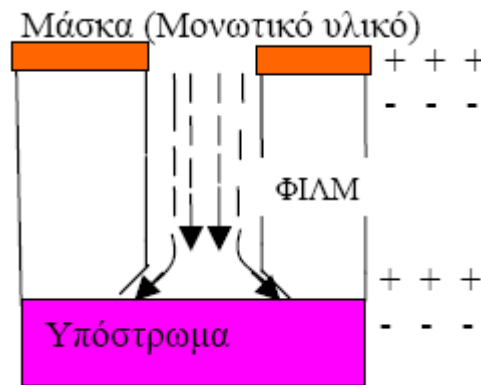
Η ανισοτροπία εξαρτάται από την εφαρμοζόμενη ισχύ ηλεκτροδίου και την πίεση του θαλάμου και αυξάνει καθώς η ισχύς αυξάνει. Η αύξηση της πίεσης αυξάνει αρχικά την ανισοτροπία καθώς πιο παχιά υμένα εναποτίθενται προστατεύοντας τα τοιχώματα. Παρόλα αυτά καθώς η πίεση αυξάνει περισσότερο η μείωση της μέσης ενέργειας των ιόντων καθώς και η αύξηση της γωνίας πρόσπτωσης τους συνδυάζονται ώστε να προκαλέσουν αρνητικά αποτελέσματα στην ανισοτροπία.

### Β.1.γ Υστέρηση της εγχάραξης (RIE lag) και εγχάραξη εξαρτώμενη από το λόγο ασυμμετρίας της δομής.

Το μειωμένο ρεύμα και η μειωμένη ενέργεια των ιόντων που φτάνουν στις κάτω επιφάνειες μιας δομής συνεισφέρουν σε ένα φαινόμενο που εξαρτάται από το λόγο ασυμμετρίας της δομής (ύψος / πλάτος δομής, aspect-ratio) και είναι γνωστό σαν υστέρηση εγχάραξης (RIE lag), κατά το οποίο μεγάλες δομές εγχαράσσονται με έναν μεγαλύτερο ρυθμό από τις πιο μικρές (βλέπε σχήμα 3.9).



Σχήμα 3.9 Υστέρηση εγχάραξης κατά την οποία μεγάλες δομές εγχαράσσονται με μεγαλύτερο ρυθμό από τις πιο μικρές καθώς στο πυθμένα των μεγαλύτερων δομών φτάνει μεγαλύτερη ροή ατόμων και ιόντων



**Σχήμα 3.10** Το notching (πλευρική εγκοπή) που σχηματίζεται καθώς τα ιόντα αποκλίνουν στα τοιχώματα. Η απόκλιση αυτή οδηγεί επίσης σε μείωση της ροής των ιόντων στον πυθμένα των δομών γεγονός που συνεισφέρει στο RIE lag.

Η υστέρηση εγχάραξης χειροτερεύει καθώς ο λόγος ασυμμετρίας των ολοκληρωμένων κυκλωμάτων αυξάνει. Μπορεί να ελαττωθεί μειώνοντας τη θερμοκρασία των ηλεκτρονίων,  $T_e$  ή μειώνοντας το λόγο  $T_e$  προς την ενέργεια των ιόντων. Επίσης είναι σημαντική και η επίδραση της ροής του  $SF_6$  καθώς η αύξηση της μειώνει το πρόβλημα.

Υπάρχουν τέσσερις βασικοί μηχανισμοί για πού περιγράφουν την ανισοτροπία και την υστέρηση (Buie et al):

α) Σκίαση ιόντων (Ion Shadowing). Οι συγκρούσεις μερικών ιόντων με μόρια του αερίου ελαττώνουν την καθετότητα των ιόντων, δίνοντάς τους και οριζόντια κίνηση, με συνέπεια να κτυπούν το τοίχωμα της δομής πριν φτάσουν στον πυθμένα (βλέπε σχήμα 3.10). Μειώνοντας την πίεση λειτουργίας μειώνονται αυτές οι συγκρούσεις, επιτρέποντας περισσότερα από τα εισερχόμενα ιόντα να φτάσουν τον πυθμένα των δομών, ενισχύοντας έτσι την ανισοτροπία.

β) Σκίαση ουδετέρων (Neutral shadowing). Τα ουδέτερα ούτως ή άλλως έχουν ισοτροπική κίνηση άρα δεν κινούνται μόνο προς τον πυθμένα. Συγκρούσεις είτε με άλλα σωματίδια είτε με τα τοιχώματα σταματούν τη ροή των αντιδρώντων ιόντων (π.χ. F) μέσα στις δομές. Έτσι εμποδίζεται η ροή των ουδετέρων στο βάθος των δομών που χρειάζεται για να απομακρύνει το εναποτιθέμενο πολυμερές και να δημιουργήσει πτητικά προϊόντα εγχάραξης. Η μείωση της πίεσης ελαττώνει αυτό το φαινόμενο.

γ) Σταδιακή οικοδόμηση φορτίου (charge buildup). Τα ηλεκτρόνια που διαχέονται πιο εύκολα, με τυχαία κατεύθυνση και μεγαλύτερο μέσο μήκος ελεύθερης διαδρομής,

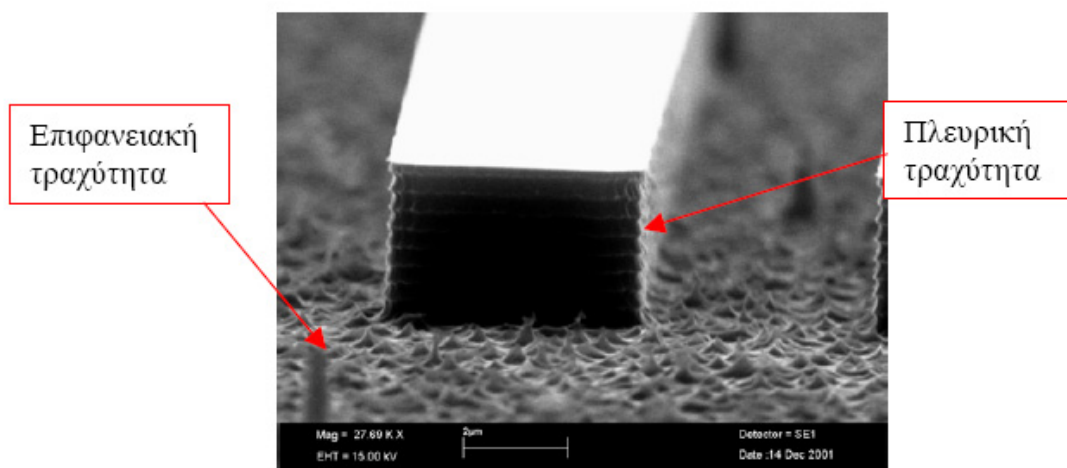


έχουν μια τάση να φορτίζουν τα πάνω τμήματα των δομών εγχάραξης και των περιοχών της μάσκας. Σαν αποτέλεσμα η κατεύθυνση των ιόντων καμπυλώνει προς τα πλευρικά τοιχώματα, το οποίο μπορεί να οδηγήσει σε μείωση της ροής στον πυθμένα, άρα σε υστέρηση. Για να εμποδιστεί αυτό το φαινόμενο μπορούν να γίνουν αλλαγές στη χημική σύνθεση του πλάσματος.

δ) Μεταφορά ουδετέρων προϊόντων. Η ροή των παρα-προϊόντων έξω από μια δομή μπορεί να συγκρουστεί με τα εισερχόμενα σωματίδια ή να εναποθετηθεί πάλι στο βάθος της δομής. Η μείωση της πίεσης λειτουργίας μειώνει αυτό το φαινόμενο, αυξάνοντας τη διάχυση και την πτητικότητα των παρα-προϊόντων εγχάραξης.

### B.1.δ Τραχύτητα

Η τραχύτητα εκφράζει την επιφανειακή αλλοίωση των επιφανειών μέσα στο πλάσμα και την απόκλισή τους από την ομαλή επιφάνεια και διαχωρίζεται στην επιφανειακή που έχει να κάνει με την ποιότητα της επιφάνειας και στην πλευρική που περιγράφει το πόσο τραχύ είναι το προφίλ των δομών. Στην παρακάτω εικόνα φαίνεται η επιφανειακή και πλευρική τραχύτητα:



*Εικόνα 3.11 Επιφανειακή και πλευρική τραχύτητα Si μετά από εγχάραξη με πλάσμα*

Στη μικρομηχανική συνήθως θέλουμε τόσο η επιφανειακή όσο και η πλευρική τραχύτητα να είναι μικρή. Για παράδειγμα συχνά θέλουμε να κατασκευάσουμε μικροοπτικές εφαρμογές όπως είναι οι μικροκαθρέφτες και οι μικροφακοί, που

χρησιμοποιούνται στις εφαρμογές laser και για τη κατασκευή οπτικών ινών. Για να ελαχιστοποιήσουμε τη σκέδαση του φωτός και να διατηρήσουμε την ευθυγράμμιση της δέσμης (W. H. Juan and S.W. Pang) στις παραπάνω εφαρμογές πρέπει οι επιφάνειες να είναι ομαλές και τα προφίλ κάθετα, που σημαίνει ότι χρειαζόμαστε μικρή επιφανειακή και πλευρική τραχύτητα. Εκτός από τις οπτικές εφαρμογές η μικρή τραχύτητα είναι απαραίτητη για τη υλοποίηση αξιόπιστων και αποδοτικών μικρομηχανικών εφαρμογών και μικροσυστημάτων όπως είναι τα συστήματα μικρορρευστομηχανικών διατάξεων (microfluidics) και των μικρομηχανών (micromachines). Στην κατηγορία των μικρορρευστομηχανικών διατάξεων οι ομαλές και κάθετες επιφάνειες εξασφαλίζουν την ομαλή ροή του υγρού μέσα από τα κανάλια, ενώ στην περίπτωση των μικρομηχανών (π.χ. μικροαισθητήρες, μικροκινητήρες) βοηθάνε στη μηχανική σταθερότητα των συστημάτων.



*Εικόνα 3.12 Ένας μικρομηχανικός αισθητήρας. Οι ομαλές επιφάνειες και οι κάθετες δομές βελτιώνουν τη μηχανική σταθερότητα του αισθητήρα*

## Βιβλιογραφία

15. Ε. Γογγολίδης, «Τεχνολογίες αποτύπωσης σχήματος, Λιθογραφία και εγχάραξη, Σημειώσεις μέρους του μεταπτυχιακού μαθήματος «Διαδικασίες κατασκευής ολοκληρωμένων κυκλωμάτων», Αθήνα (1998).
16. D.M. Manos, D.L. Flamm, “Plasma Etching An Introduction (Plasma: materials interactions)”, Academic Press Inc. (1989).
17. M.A. Lieberman, A.J. Lichtenberg, “Principles of Plasma Discharges and Materials Processing”, John Wiley & sons Inc. (1994).
18. M. Sugawara, “Plasma Etching, Fundamentals and Applications”, Oxford science publications, (1998).
19. F.F. Chen, “Plasma Physics and Controlled Fusion Volume 1: Plasma Physics”, Plenum Press, New York, (1984).
20. Ε. Γογγολίδης, “Διεργασίες πλάσματος στη Μικροηλεκτρονική”, Επιθεώρηση Φυσικής, **21**, 43-53 (1992).
21. H. Jansen, H. Gardeniers, M. De Boer, M. Elwenspoek and J. Fluitman, “A survey on the reactive ion etching of silicon in microtechnology”, J. Micromech. Microeng. **6**, 14-28 (1996).
22. M. Alonso, E.J. Finn, “Θεμελιώδης Πανεπιστημιακή Φυσική, μέρος 3, Κύματα”, Addison-Wesley, 1967, μετάφραση Γ.Α. Φίλιππας, Λ.Κ. Ρεσβάνης.
23. G.A.L.M. Degiorgis, M.G.G. Calzavara, “High resolution imaging over severe metal topography using dyed image reversal resist”, Proc of SPIE **920**, 145-153 (1988).
24. G. Buhr, H. Lenz and S. Scheler, “Image reversal resist for g-line exposure: chemistry and lithographic evaluation”, Proc of SPIE **1086**, 117-128 (1989).
25. M.E. Rouhman-Huisken, C.M.J. Mutsaers, F.A. Vollenbroek and J.A.H.M. Moonen, “Towards an optimized image reversal process for half micron lithography”, Microelec. Eng. **9**, 551-556 (1989).
26. G. Buhr, R. Dammel and C.R. Lindley, “Non-ionic photoacid generating compounds”, Polym. Mat. Sci. Eng. **64**, 269-277, (1989).
27. Ε. Γογγολίδης, Δ. Τζεβελέκης, Χ. Μαριόλης και Μ. Χατζάκης, «Τα φωτοευαίσθητα πολυμερή συστήματα στην οπτική λιθογραφία για κατασκευή υπομικρονικών κυκλωμάτων. Επιφανειακή πυριτίωση και εμφάνισή τους σε

πλάσμα οξυγόνου», 3<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Συνέδριο Πολυμερών 56-63, Θεσσαλονίκη (1993).

28. E. Gogolides, D. Tzevelekis, E. Tsoi, M. Hatzakis, A.M. Goethals, K.H. Baik, and F. Van Roey, "Quarter-micron lithography with a wet-silylated and dry-developed commercial photoresist", J. Vac. Sci. Technol. B **12 (6)**, 3914-3918 (1994).
29. Κ.Π. Μπούκουρας, «Εγχάραξη Επιφανειών Πυριτίου σε Αντιδραστήρα Πλάσματος Υψηλής Πυκνότητας και Μελέτη της Επιφανειακής και Πλευρικής Τραχύτητας», Διπλωματική Εργασία, Αθήνα 2003.



# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

**“ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΚΛΑΣΙΚΗΣ  
ΛΙΘΟΓΡΑΦΙΚΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ  
ΜΕ ΥΓΡΗ ΕΜΦΑΝΙΣΗ  
ΓΙΑ ΤΗΝ  
ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΗ ΡΗΤΙΝΗ ΕΡΟΝ SU8”**



## **A. Υλικά**

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα υλικά:

### **A.1 Πολυμερή – Διαλύτες**

- Το εποξειδικό φωτοπολυμερές EPON® SU-8, της εταιρείας Shell.
- Το εμπορικό εποξειδικό φωτοπολυμερές SU-8, της εταιρείας IBM.
- Φωτοευαισθητοποιητής με την εμπορική ονομασία Degacure KI 85, της εταιρείας Degussa.
- Οξικός εστέρας της 1-μεθόξυ προπανόλης-2 (Propylene Glycol Methyl Ether Acetate, PGMEA), της εταιρείας Aldrich, ως διαλύτης του πολυμερούς και εμφανιστής.
- Δίχλωρο διμέθυλο σιλάνιο (DiMethyl DiChloro Silane, DMDCS) της εταιρείας Aldrich, ως μέσο πυριτίωσης.
- Κανονικό δεκάνιο (n-Decane) της εταιρείας Aldrich, ως μέσο έπλυσης και ως το τρίτο συστατικό στο σύστημα διαλύτης/ πολυμερές/ μη διαλύτης το οποίο χρησιμοποιείται για την πυριτίωση.
- Διαμινοσιλοξάνη (Tegomer A-Si 2120) της εταιρείας Aldrich, ως εναλλακτικό μέσο πυριτίωσης.
- Κυκλοπεντανόνη (Cyclopentanone), της εταιρείας Merck, ως εναλλακτικός εμφανιστής.
- Μοριακά κόσκινα (Molecular Sieves, 4A, 3.2 mm Pellets), της εταιρείας Merck.
- Ισοπροπανόλη.
- Ακετόνη.

### **A.2 Υποστρώματα:**

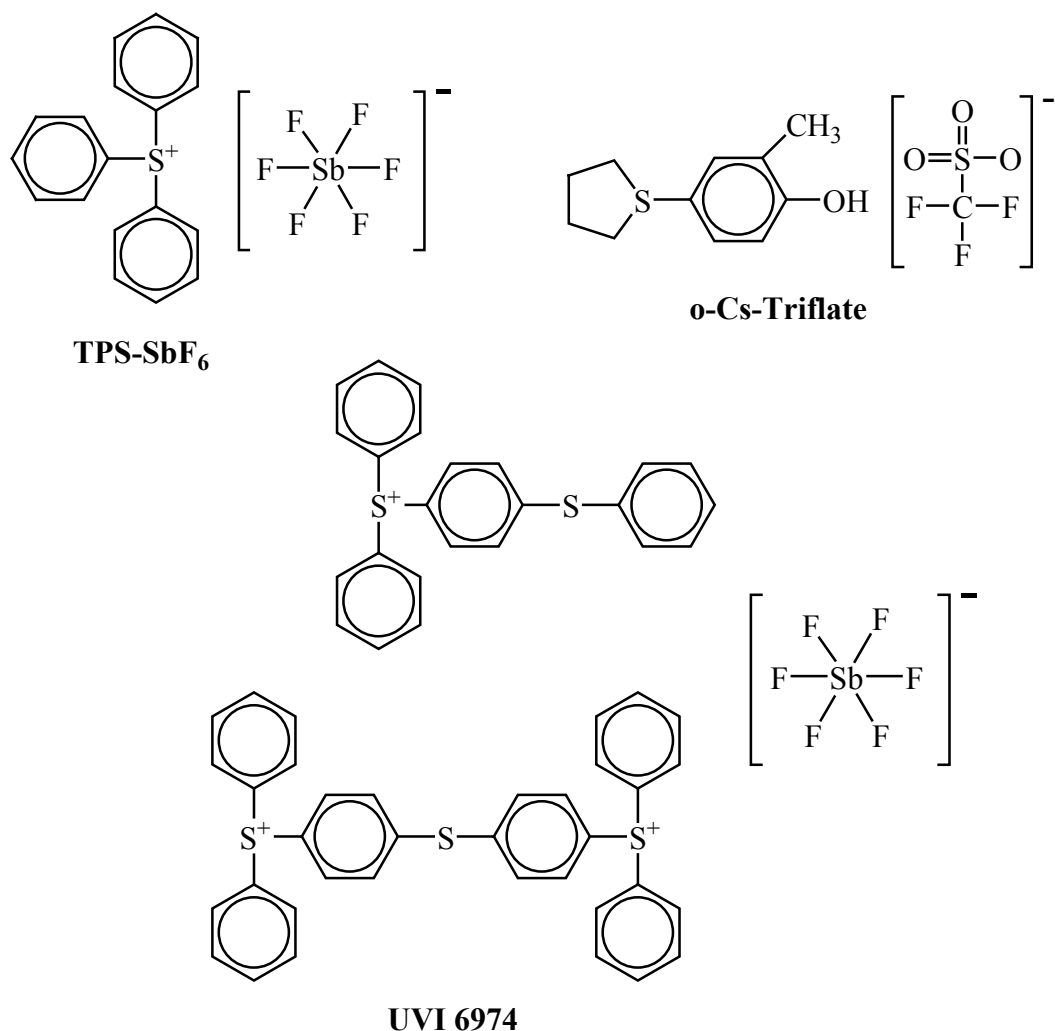
- Δισκία πυριτίου, της εταιρείας Montco, με μέγεθος 3 ίντσες και κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό <100>.
- Δισκία πυριτίας για τη λήψη φασμάτων απορρόφησης στο φασματοφωτόμετρο ορατού - υπεριώδους.



## B. Μελέτη φωτοπολυμερικού υλικού

### B.1 Επιλογή Φωτοεαισθητοποιητή

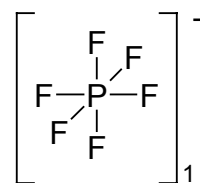
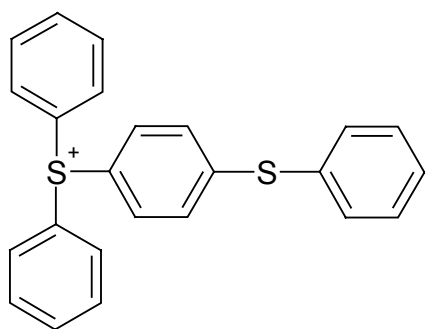
Τα υμένα τα οποία δημιουργούνται με εφάπλωση φωτοπολυμερικών υλικών που κυκλοφορούν στο εμπόριο (όπως το εμπορικό SU-8), εμφανίζουν προβλήματα κατά την εγχάραξη με πλάσμα οξυγόνου, καθώς παρατηρείται μεγάλη ποσότητα υπολειμμάτων ανάμεσα στις δομές (στην βιβλιογραφία αναφέρεται ως **grass**) και κάνουν δύσκολη την αποτύπωση σχήματος. Το γεγονός αυτό οφείλεται κυρίως στην χρήση φωτοεαισθητοποιητών οι οποίοι περιέχουν συνήθως Αντιμόνιο (Sb) ή Θείο (S) στο ανιόν τους. Οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενοι φωτοεαισθητοποιητές στο εμπόριο απεικονίζονται στο σχήμα 4.1.



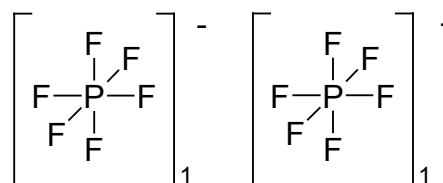
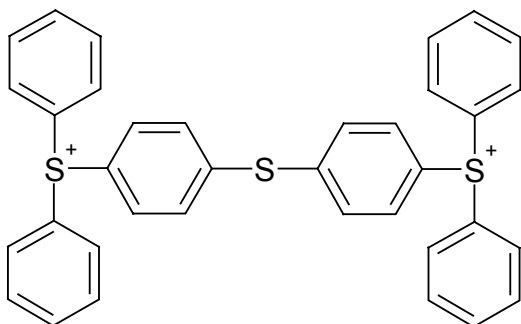
Σχήμα 4.1 Χημικοί τύποι φωτοεαισθητοποιητών με ευρεία χρήση στη λιθογραφία

Ο φωτοεαυσθητοποιητής που χρησιμοποιήθηκε στην σειρά των πειραμάτων της λιθογραφίας είναι ο Degacure KI 85 (της εταιρίας Degussa) (σχ. 4.2) και περιέχει στο ανιόν του Φωσφόρο (P) και εμφανίζει καλή συμπεριφορά στην εγχάραξη χωρίς να εμποδίζει την εξέλιξή της. Το μειονέκτημά του είναι η ηλεκτροαρνητικότητα των ιόντων, καθώς η βάση που δημιουργείται κατά την έκθεση είναι αρκετά ασθενέστερη από τις αντίστοιχες των άλλων φωτοεαυσθητοποιητών που χρησιμοποιούνται ευρέως στην λιθογραφία, οι οποίοι απεικονίζονται παραπάνω. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται μεγάλο ποσοστό του συγκεκριμένου φωτοεαυσθητοποιητή στο διάλυμα του πολυμερούς (5-10%) έτσι ώστε να καθίσταται σίγουρη η χημική τροποποίηση κατά την έκθεση των περιοχών στην ακτινοβολία UV.

**DEGACURE  
KI 85**



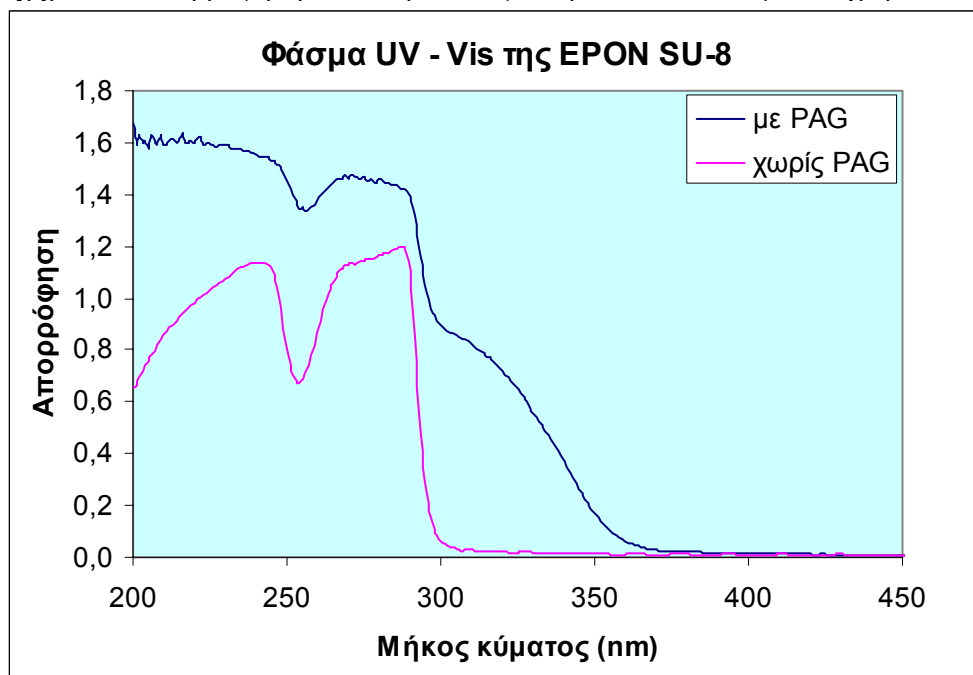
**DEGACURE  
KI 85  
2<sup>η</sup>Μορφή**



*Σχήμα 4.2 Χημικοί τύποι του KI 85*

Για να μελετηθεί η απορρόφηση που προσδίδει ο φωτοευαισθητοποιητής KI 85 στο υμένιο του EPON SU-8 πραγματοποιείται μέτρηση της απορρόφησης με φασματοσκοπία ορατού υπεριώδους (UV – Vis) υμενίου καθαρής ρητίνης και υμενίου ρητίνης με προσθήκη φωτοευαισθητοποιητή σε ποσοστό PAG (KI 85) 10 % κατά βάρος (επί του βάρους του πολυμερούς), για πάχος 0.5 μm. Τα φάσματα και απεικονίζονται στο σχήμα 4.3.

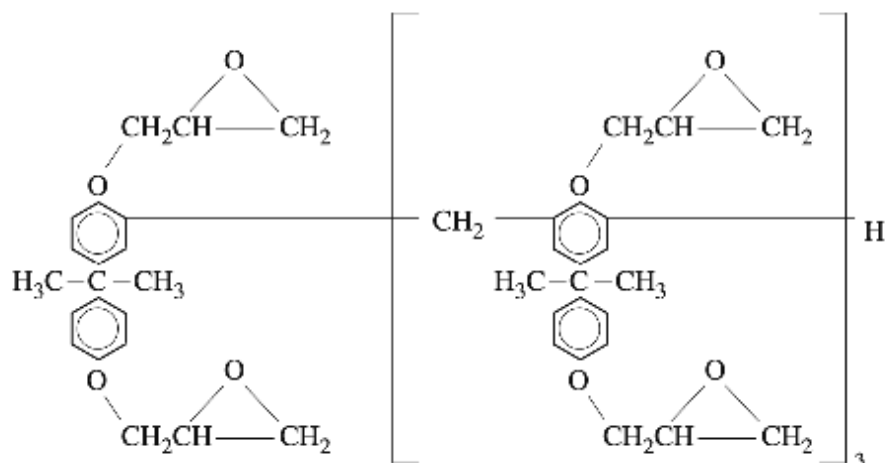
**Σχήμα 4.3** Απορρόφηση στο υπεριώδες για την EPON SU-8 με και χωρίς PAG



Από το φάσμα UV – Vis παρατηρούμε ότι στην περιοχή  $365 \pm 10$  nm παρουσιάζεται ικανοποιητική τιμή απορρόφησης στο υμένιο που περιέχει φωτοευαισθητοποιητή. Η περιοχή  $365 \pm 10$  nm είναι η περιοχή ενδιαφέροντος καθώς είναι η περιοχή του εύρους του φίλτρου κατά την έκθεση στην διεργασία της λιθογραφίας.

## B.2 EPON SU-8

Το πολυμερές EPON® SU-8 της Shell Chemical Company είναι ένα εποξειδικό υλικό το οποίο με την κατάλληλη προσθήκη φωτοευαίσθητοποιητή μετατρέπεται σε πολυμερές χημικής ενίσχυσης αρνητικού τόνου με υψηλό ποσοστό εποξειδικών δακτυλίων (οκτώ εποξειδικοί δακτύλιοι ανά μόριο πολυμερούς). Η διαλυτότητά του σε μια πλειάδα οργανικών διαλυτών επιτρέπει τη δημιουργία διαλυμάτων με υψηλή περιεκτικότητα σε στερεό, γεγονός που σημαίνει ότι ένα υπόστρωμα μπορεί να επιστρωθεί με ένα σχετικά παχύ υμένιο με μόνο μία διαδικασία επίστρωσης. Το πάχος των υμενίων που προσδίδει μπορεί να είναι μέχρι πάχους 2 mm και ο μέγιστος λόγος ύψος ως προς πλάτος (aspect ratio) είναι στη βιβλιογραφία η τιμή 25 για διεργασία κλασικής οπτικής λιθογραφίας υπεριώδους (365 nm).



Σχήμα 4.4 Χημική δομή του πολυμερούς EPON SU-8.

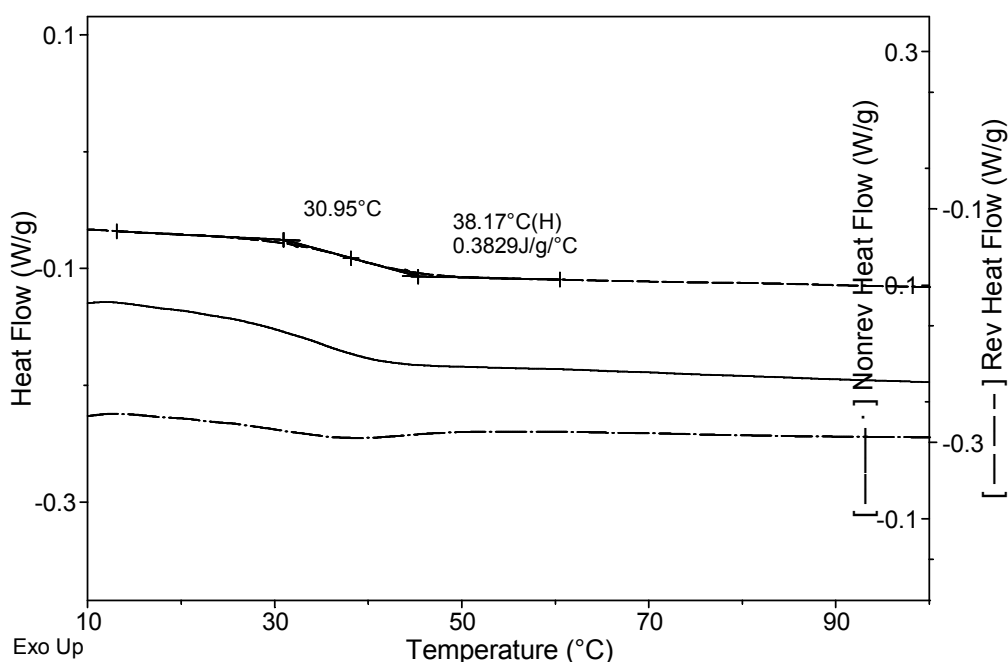
### B.2.α Υαλώδης Μετάπτωση

Αρχικά παρατίθεται μια σειρά πειραμάτων από τη βιβλιογραφία όσον αφορά τη συμπεριφορά της ρητίνης ως προς το σημείο υαλώδους μετάπτωσης  $T_g$  με τη βοήθεια της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (MDSC) και της καμπύλης αντίθεσης (ή καμπύλη ευαισθησίας). Για την μέτρηση της καμπύλης αντίθεσης χρησιμοποιήθηκε το εμπορικό SU-8 το οποίο είναι διάλυμα που αποτελείται από το αρχικό πολυμερές (EPON SU-8), το διαλύτη (κυκλοπεντανόνη), με προσθήκη κατάλληλου

φωτοευαισθητοποιητή (φωτοπαράγωγο οξύς) ο οποίος περιέχει Sb στο ανιόν του προσδίδει κατά την έκθεση στην υπεριώδη ακτινοβολία ένα ισχυρό οξύ HSbF<sub>6</sub> και σχηματίζει υψηλή πυκνότητα σταυροδεσμών κατά την έψηση μετά την έκθεση.

Λόγω της δομής του αναμένεται να παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά με το άλλα ίδιου τύπου πολυμερή όπως είναι το φωτοπολυμερές εποξειδωμένης νεολάκκας EPR.

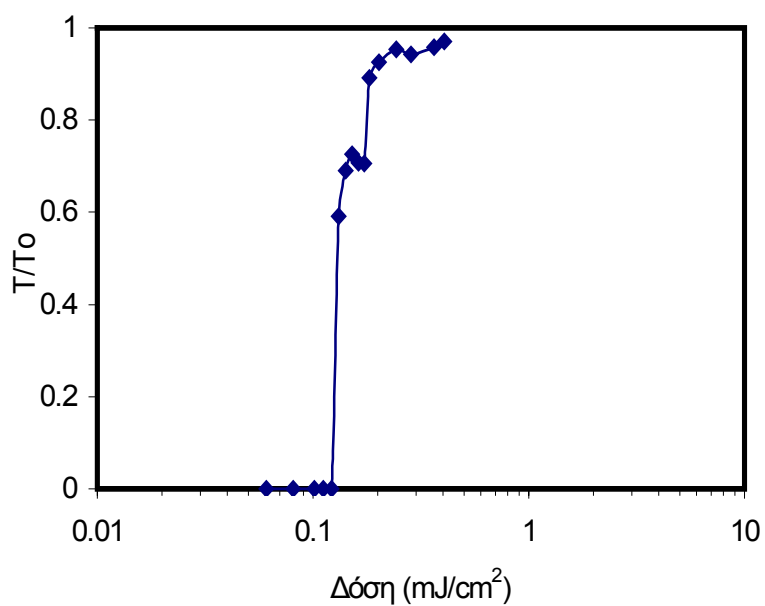
Στο σχήμα 4.5 δίνεται το θερμογράφημα MDSC του EPON SU-8. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του είναι 38 °C. Αν επομένως υποτεθεί ότι εφαρμόζεται θερμοκρασία έψησης μετά την έκθεση (PEB) στους 90 °C, η θερμοκρασιακή διαφορά από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης είναι 52 °C.

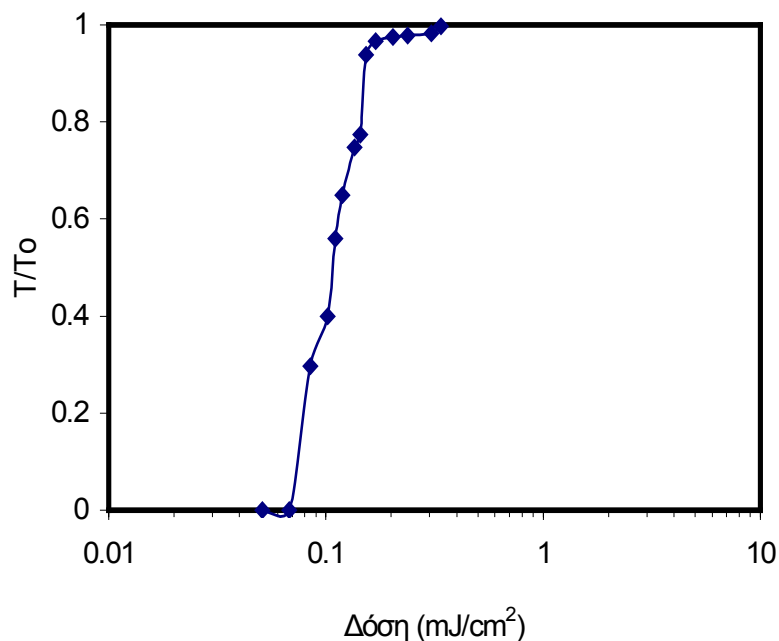


**Σχήμα 4.5** Θερμογράφημα MDSC του εποξειδικού φωτοπολυμερούς EPON SU-8.

Για το SU-8 κατασκευάστηκαν οι καμπύλες ευαισθησίας με έψηση μετά την επίστρωση PAB (Post Applied Bake) 120 °C και σε δύο θερμοκρασίες έψησης μετά την έκθεση (PEB): 90 (σχ. 4.6) και 110 °C (σχ. 4.7). Από το σχήμα 4.7 παρατηρείται ότι η ευαισθησία του υλικού είναι μεγαλύτερη με τη συγκεκριμένη θερμική διεργασία, δηλαδή δημιουργείται πιο εύκολα αδιάλυτο πλέγμα με μικρότερη δόση ακτινοβολίας, σε σύγκριση με την περίπτωση του σχήματος 4.6. Επίσης από το σχήμα 4.6 φαίνεται ότι ενώ το SU-8 έχει μεγαλύτερη αντίθεση ( $\gamma=13.76$ ) για PAB 120 °C και PEB 90 °C, σε μεγαλύτερη θερμοκρασία PEB 110 °C η αντίθεση μειώνεται ( $\gamma=2.65$ ), (σχ. 4.7). Σύμφωνα λοιπόν με τις παραπάνω παρατηρήσεις προκύπτει το συμπέρασμα ότι αν

η μεγαλύτερη θερμοκρασία PEB βοηθά να αρχίσει η μερική αδιαλυτοποίηση του υλικού σε μικρότερη δόση (αύξηση της ευαισθησίας), τότε η τιμή της αντίθεσης μειώνεται. Δηλαδή το σημείο όπου ξεκινά να σχηματίζεται αδιάλυτο υλικό (gel point), μετακινείται προς τα αριστερά ενώ αντίθετα η κλίση της καμπύλης (αντίθεση) μειώνεται.





*Σχήμα 4.7* Καμπύλη ευαισθησίας του φωτοπολυμερικού συστήματος SU-8. Οι συνθήκες θέρμανσης ήταν: PAB 120 °C, PEB 110 °C.

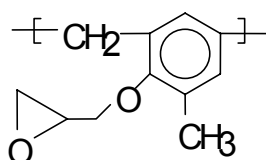
Μια άλλη ενδιαφέρουσα παρατήρηση, που προκύπτει μελετώντας το επάνω τμήμα της καμπύλης ευαισθησίας, είναι ότι **για μεγαλύτερη θερμοκρασία PEB** (σχ. 4.7), **η αντίδραση σχηματισμού χημικού δικτύου φαίνεται να ολοκληρώνεται αφού το εναπομένον πάχος προσεγγίζει την τιμή 1**. Δηλαδή το υλικό γίνεται πλήρως αδιάλυτο και το υμένιο διατηρεί το αρχικό του πάχος όπως μετρήθηκε μετά την πρώτη θέρμανση (PAB). Στην περίπτωση που το PEB γίνεται σε μικρότερη θερμοκρασία -90 °C- (σχ. 4.6) η καμπύλη ευαισθησίας τείνει προς τη μονάδα χωρίς ωστόσο να αποκτά αυτή την τιμή. Συνεπώς όσο υψηλότερο γίνεται το PEB τόσο είναι πιο εύκολο να ολοκληρωθεί η αντίδραση.





Δόση ακτινοβολίας (Δ.α.) (mJ/cm <sup>2</sup> )	T <sub>g</sub> υμενίου (°C) Μεσαίου κλάσματος EPR	T <sub>g</sub> υμενίου (°C) Υψηλού κλάσματος EPR	Δ.α. (mJ/cm <sup>2</sup> )	T <sub>g</sub> υμενίου (°C) SU-8
0.099	53	63	0.061	65
0.198	59	65	0.121	62
0.287	65	72	0.162	84
0.396	72	72	0.182	87
0.594	72	78	0.365	92
1.189	92	82	0.405	93

**Πίνακας 4.1** Σύγκριση της μεταβολής θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης για υμένια ~ 0.5μm του φωτοπολυμερικού συστήματος SU-8 με το μεσαίο και υψηλό κλάσμα της εποξειδωμένης νεολάκκας EPR. Οι συνθήκες θέρμανσης ήταν: PAB 120 °C, PEB 90 °C.



**Σχήμα 4.9** Χημική δομή του πολυμερούς EPR (Εποξειδωμένη νεολάκκα κρεσόλης-φορμαλδεΰδης)

Στην περίπτωση του SU-8, το χημικό δίκτυο σχηματίζεται πολύ γρήγορα με την ενσωμάτωση των μορίων στο πλέγμα. Επειδή το SU-8 έχει μεγαλύτερο ποσοστό εποξειδικών δακτυλίων υπάρχουν περισσότερα ενεργά κέντρα, δηλαδή δακτύλιοι που διασπώνται από το οξύ δημιουργώντας ενδιάμεσα καρβοκατιόντα που επιταχύνουν την αντίδραση σχηματισμού σταυροδεσμών. Συνεπώς **μικρότερη δόση ακτινοβολίας είναι ικανή να καταστήσει μεγαλύτερο μέρος του υλικού αδιάλυτο αυξάνοντας αισθητά τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης.**

Αντίστοιχα συγκρίνοντας τη μεταβολή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης στην περίπτωση που το PEB πραγματοποιηθεί στους 110 °C, προκύπτουν τα ίδια αποτελέσματα (Πίνακας 4.2). Επίσης από τους δύο πίνακες προκύπτει για το SU-8 ότι **αυξάνοντας τη θερμοκρασία του PEB η τιμή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης διαφέρει σημαντικά για συγκρίσιμη δόση ακτινοβολίας.**

(Δ.α.) (mJ/cm <sup>2</sup> )	T <sub>g</sub> υμενίου (°C) Μεσαίου κλάσματος EPR	(Δ.α.) (mJ/cm <sup>2</sup> )	T <sub>g</sub> υμενίου (°C) Υψηλού κλάσματος EPR	Δ.α. (mJ/cm <sup>2</sup> )	T <sub>g</sub> υμενίου (°C) SU-8
0.103	57	0.097	65	0.085	101
0.206	63	0.194	72	0.119	113
0.299	73	0.387	79	0.169	97
1.235	92	1.161	89	0.339	111

**Πίνακας 4.2** Σύγκριση της μεταβολής θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης για υμένια ~ 0.5μm του φωτοπολυμερικού συστήματος SU-8 με το μεσαίο και υψηλό κλάσμα της εποξειδωμένης νεολάκκας EPR. Οι συνθήκες θέρμανσης ήταν: PAB 120 °C, PEB 110 °C.

## B.2.β Ιδιότητες πολυμερούς

Λόγω της ευρείας χρήσης της EPON SU-8 (και της εμπορικής SU-8) συναντάται στην βιβλιογραφία ένα ευρύ φάσμα πληροφοριών όσον αφορά διάφορες ιδιότητες της ρητίνης αυτής. Οι σπουδαιότερες εξ' αυτών παραθέτονται στους πίνακες που ακολουθούν.

**Πίνακας 4.3** Μηχανικές ιδιότητες

Χαρακτηριστικά	Τιμή	Συνθήκες	Αναφορές
Μέτρο Ελαστικότητας E	4.02 GPa	Σε τάση, έψηση τους 95 °C, μηχανή εφελκυσμού	Lorenz97
	4.95 ± 0.42 GPa	Έψηση στους 200 °C, τεστ beam deflection	Dellmann97
	4.4 GPa	Έψηση στους 95 °C	SOTEC MICRO
Λόγος Poisson	0.22	Έψηση στους 95 °C	SOTEC MICRO
Τάση υμενίου	19 - 16 MPa	Για πάχος 0-400 μm σε υπόστρωμα Si 3" πάχους 375 μm, έψηση, έκθεση, δεύτερη έψηση στους 95 °C και σε θερμοκρασία δωματίου (20 °C)	Lorenz98c
Μέγιστη Καθαρότητα	0.09	Έψηση στους 200 °C, ανάλυση FEM	Dellmann97
Όριο πλαστικής περιοχής	Δεν έχει παρατηρηθεί πλαστική περιοχή	Έψηση στους 200 °C, δοκιμή μέχρι θραύση	Lorenz97
Συντελεστής Τριβής	0.19	Έψηση στους 95 °C, φορτίο 10g	Lorenz97

**Πίνακας 4.4 Φυσικές Ιδιότητες**

Χαρακτηριστικά	Τιμή	Συνθήκες	Αναφορές
Θερμοκρασία Υαλώδους μετάπτωσης Tg	~50C	Μη εκτεθειμένο υμένιο (μη πολυμερισμένο)	LaBianca95a
	>200C	Πλήρως διασταυρωμένο	LaBianca95a
	~55C	Πρίν από την έψηση μετά από έκθεση	MCC
Θερμοκρασία διάσπασης αλυσίδας Td	~380C	Πλήρως διασταυρωμένο	LaBianca95a
Συντελεστής Θερμικής διαστολής CTE	52.0 +/- 5.1 ppm/K	Έψηση στους 95 °C, τέρστ θερμικού κύκλου σε υπόστρωμα Si	Lorenz98c
	30 ppm/K	SM2050 με 50% filler στο μείγμα	SOTEC MICRO
	21 ppm/K	SM2070 με 70% filler στο μείγμα	
Συρρίκνωση πολυμερούς	7.5%	Έψηση στους 95 °C	Guerin97
Κινηματικό ιξώδες	265 cSt	SU-8 5 (52% στερεό), πυκνότητα 1.1641, 20°C	MCC
	989 cSt	SU-8 10 (59% στερεό)	
	2646 cSt	SU-8 25 (63% στερεό)	
	14953 cSt	SU-8 50 (69% στερεό)	
	52407 cSt	SU-8 100 (73% στερεό)	
Ιξώδες	15 Pa.s	SM1070 (70% στερεό +GBL)	Lorenz97 SOTEC MICRO
	1.5 Pa.s	SM1060 (60% στερεό +GBL) DIN 53 019	
	0.059 Pa.s	SM1040 (40% στερεό +GBL)	

**Πίνακας 4.5 Ηλεκτρομαγνητικές Ιδιότητες**

Χαρακτηριστικά	Τιμή	Συνθήκες	Αναφορές
Δείκτης Διάθλασης n	1.67	Στα 365 nm, μη διασταυρωμένο	MCC
	1.67	Στα 408 nm	
	1.596	Στα 633 nm, διασταυρωμένο μετά από έκθεση σε δέσμη πρωτονίων, (τεχνική prism-coupling)	Sum03
	1.575	Στα 1550 nm	
	1.7	Στα 1.6 THz, έψηση 100 °C (+8 hours στους 65 °C σε KOH), THz time domain φασματοσκοπία	Arscott99
	1.8	στα 100 GHz	
Συντελεστής Απορρόφησης α	~2 cm <sup>-1</sup>	Στα 1.6 THz, έψηση 100 °C (+8 hours στους 65 °C σε KOH), THz time domain φασματοσκοπία	Arscott99
	~40 cm <sup>-1</sup>	Στα 1.6 THz	
Σχετική Διηλεκτρική Σταθερά ε <sub>r</sub>	4	Στα 10 MHz, έψηση στους 100 °C, μπορεί να ισχύει μεταξύ 20 και 40 GHz	Thorpe98
	4.5	Στα 10 MHz	James Thorpe
	4.2	Στα 10 MHz	James Thorpe
	3	Στα 10 MHz, έψηση στους 95 °C, SM μείγμα	SOTEC MICRO
Τάση Κατάρρευσης	1.1 10 <sup>5</sup> V/m	Ηλεκτρική κατάρρευση 1.2V για πάχος 11 μm SU8(10) υμένιο	James Thorpe

Από την μελέτη των ιδιοτήτων της ρητίνης EPON SU-8, κατανοούμε την πολύ καλή συμπεριφορά του ως προς την χρήση στην λιθογραφία για την κατασκευή μικρομηχανικών δομών. **Για το λόγο αυτό το EPON SU-8 επιλέγεται ως το φωτοπολυμερές που αποτελεί τη βάση των υμενίων για δημιουργία μικρομηχανικών δομών στην συγκεκριμένη εργασία.**

### **B.3 Επιλογή Κατάλληλου Διαλύτη**

Λόγω του γεγονότος ότι το φωτοπολυμερές EPON SU-8 εμφανίζει διαλυτότητα του σε μια πλειάδα οργανικών διαλυτών αρχικά για τη δημιουργία διαλύματος επίστρωσης υμενίων επιλέχτηκε το PGMEA (σχετικά αυθαίρετα) βασιζόμενα μόνο στο ότι ο διαλύτης αυτός είναι αρκετά ισχυρός και χρησιμοποιείται ευρέως στην εργαστηριακή, αλλά και στη βιομηχανική λιθογραφία. Η διαλυτότητα του EPON SU-8 σε αυτόν τον διαλύτη ήταν άριστη. Θεωρητικά θα μπορούσε να προκύψει πρόβλημα κατά τη διαδικασία της υγρής εμφάνισης, καθώς ο καταλληλότερος εμφανιστής της EPON SU-8 σύμφωνα με την βιβλιογραφία είναι το PGMEA. Όμως το διάλυμα, καθώς και το υμένιο που παράγεται από αυτό, δεν παρουσίασαν κάποιο πρόβλημα σε καμία φάση των λιθογραφικών διεργασιών στις οποίες έλαβε μέρος.

Στην βιβλιογραφία ως ένας από τους καταλληλότερους διαλύτες παρουσιάζεται η κυκλοπεντανόνη. Έγινε χρήση της για τη δημιουργία διαλυμάτων μεγάλης συγκέντρωσης σε φωτοπολυμερές, αλλά η διαλυτότητα που παρουσίασε ήταν σαφώς χειρότερη από αυτή του PGMEA, γεγονός που καθιστούσε την διαδικασία πολύ χρονοβόρα. Για το λόγο αυτό η ιδέα της χρησιμοποίησης της κυκλοπεντανόνης ως διαλύτη για τη δημιουργία διαλύματος επίστρωσης εγκαταλείφθηκε.

## Γ. Κλασική λιθογραφία

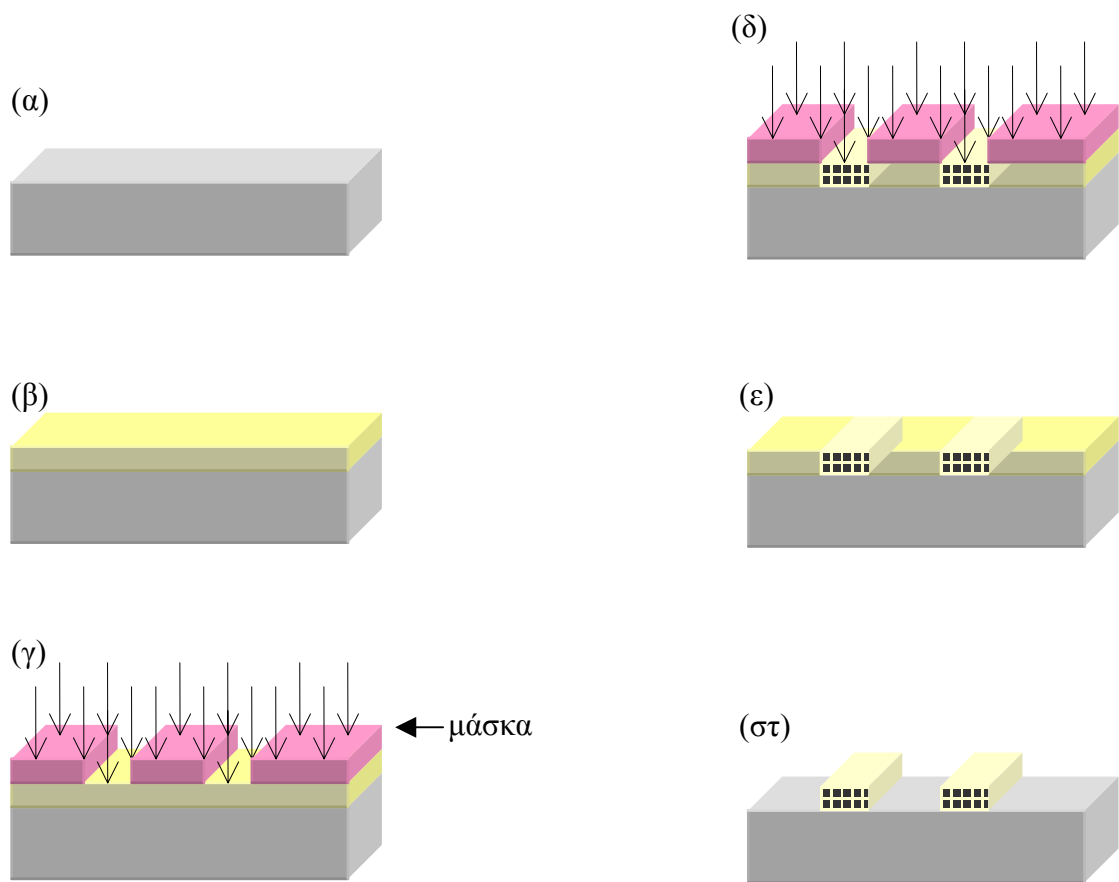
### Γ.1 Υμένιο 3 μm

#### Γ.1.α Καμπύλη Αντίθεσης

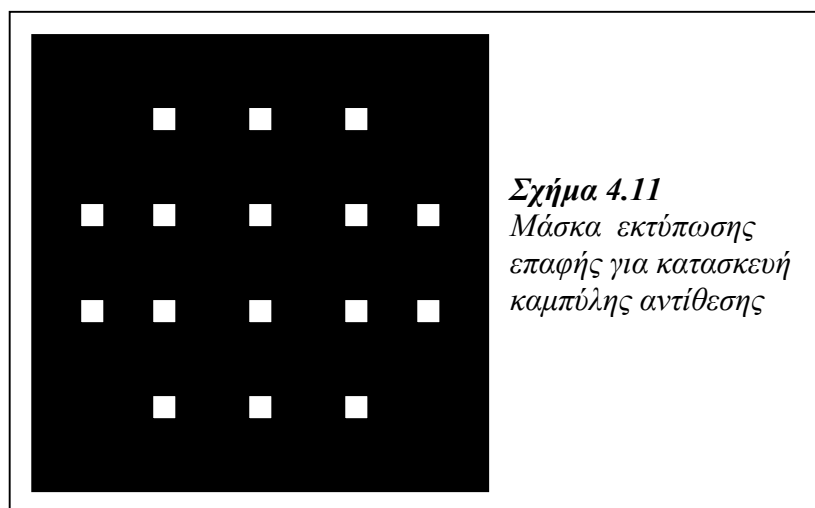
Αρχικά θα πρέπει να μελετηθεί η κατάλληλη δόση για την πραγματοποίηση της λιθογραφίας στο υμένιο. Αυτό επιτυγχάνεται με τη δημιουργία της καμπύλης αντίθεσης. Η διαδικασία που ακολουθείται είναι η εξής και είναι μια διεργασία κλασικής οπτικής λιθογραφίας υπεριώδους:

- Σε υπόστρωμα πυριτίου (δισκίδιο 3'') πραγματοποιείται επίστρωση με εφάπλωση δια περιστροφής υμενίου, από διάλυμα 40% κ.β. EPON SU-8 με διαλύτη PGMEA, το οποίο περιέχει 10 % φωτοευαίσθητοποιητή KI 85 (επί του βάρους του στερεού πολυμερούς). Η χρονική διάρκεια της διαδικασίας είναι  $\Delta t = 30$  s και η ταχύτητα περιστροφής είναι 1500 rpm. Ακολουθεί η έψηση σε θερμή πλάκα του δείγματος για θερμοκρασία 95 °C χρονικής διάρκειας  $\Delta t = 240$  s (4 min). Έπειτα το δείγμα αφήνεται να κρυώσει χωρίς να υποστεί απότομη θερμική αλλαγή, ούτως ώστε να αποφευχθεί ο σχηματισμός ρωγμών σε αυτό (βήματα α, β).
- Ακολουθεί έκθεση του δείγματος σε ακτινοβολία UV με σύστημα εκτύπωσης επαφής. Γίνεται χρήση φίλτρου το οποίο περιορίζει την ακτινοβολία στα 365 ( $\pm 10$ ) nm. Η μάσκα η οποία χρησιμοποιείται είναι σκοτεινή και φέρει ορθογώνιες διάφανες περιοχές (από τις οποίες περνά η ακτινοβολία σχήμα 4.11), όπου σε κάθε μία από αυτές εκθέτουμε για διαφορετικό χρονικό διάστημα (βήματα γ, δ).
- Μετά από την έκθεση ακολουθεί έψηση στους 95 °C για χρονικό διάστημα  $\Delta t = 120$  s κατά την οποία σχηματίζονται η σταυροδεσμοί (cross – linking). Και σε αυτή την περίπτωση το δείγμα αφήνεται να κρυώσει χωρίς να υποστεί απότομη θερμική αλλαγή, ούτως ώστε να αποφευχθεί ο σχηματισμός ρωγμών σε αυτό (ε).
- Έπειτα ακολουθεί η εμφάνιση του σχήματος της μάσκας πάνω στο υμένιο σε PGMEA (μέσα σε δίσκο Petri), το οποίο είναι από τη βιβλιογραφία ο πλέον κατάλληλος εμφανιστής του υμενίου EPON SU-8, για χρονικό διάστημα  $\Delta t = 120$  s. Το δείγμα κατόπιν τοποθετείται σε ισοπροπανόλη έτσι ώστε να βελτιστοποιηθεί η εμφάνιση και να οδηγηθεί σε δημιουργία το δυνατόν πιο κατακόρυφων δομών. Τέλος απομακρύνονται με έμφυση αζώτου τα υπολείμματα που μπορεί να υπάρχουν στην επιφάνεια (βήμα στ).

Η περιγραφή της διεργασίας παρουσιάζεται στο σχήμα 4.10.

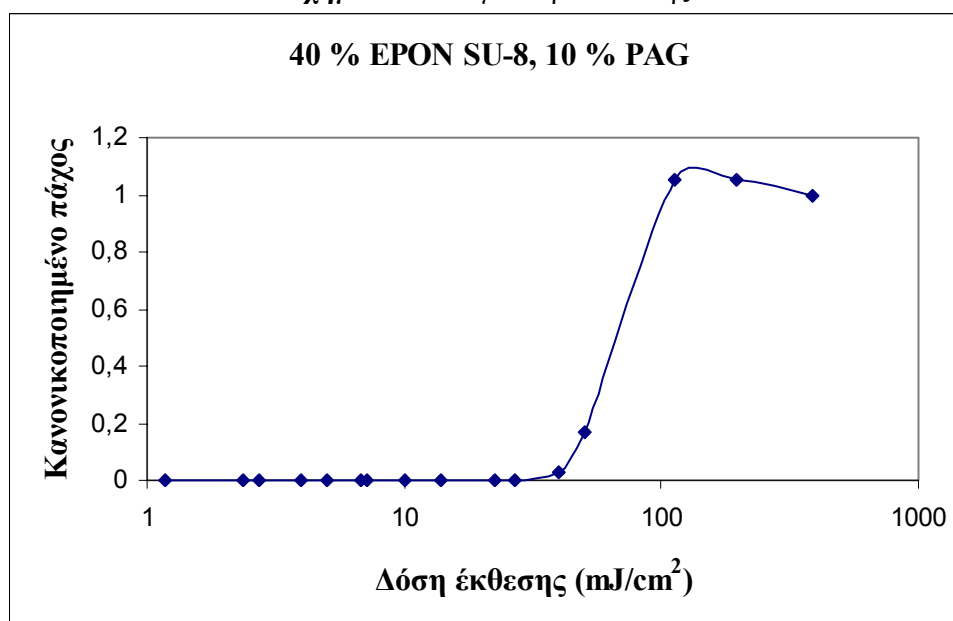


*Σχήμα 4.10* Διεργασία κλασικής λιθογραφίας υπεριώδους



Μετρώντας το εναπομένον πάχος μετά από τη διεργασία με τη βοήθεια του προφιλόμετρου σκιαγραφούμε την καμπύλη αντίθεσης του υμενίου η οποία απεικονίζεται παρακάτω.

*Σχήμα 4.12 Καμπύλη αντίθεσης*

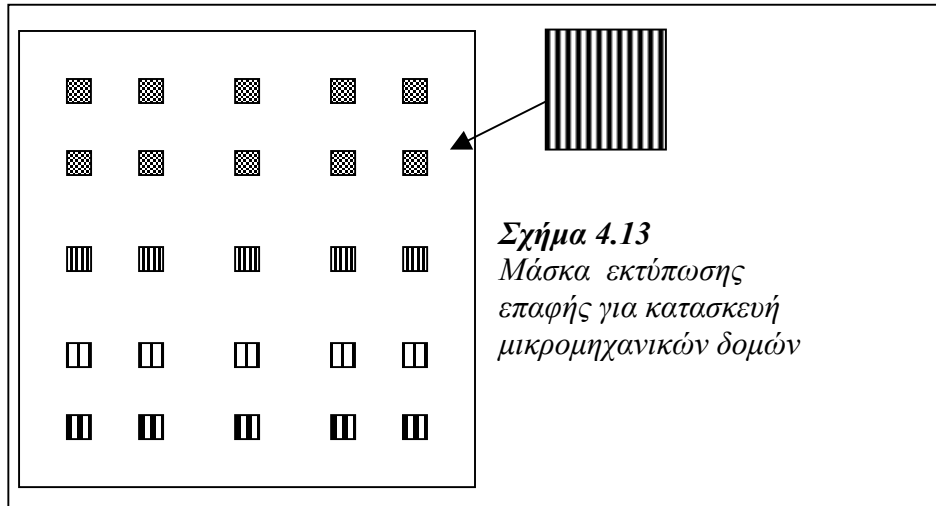


Σύμφωνα με την καμπύλη αυτή βρίσκεται η ελάχιστη τιμή της ακτινοβολίας η οποία προσδίδει το μέγιστο πάχος. Από αυτήν θα καθοριστεί η τιμή της ακτινοβολίας που θα πρέπει να αποδοθεί στην επιφάνεια κατά τις διεργασίες αποτύπωσης σχήματος.

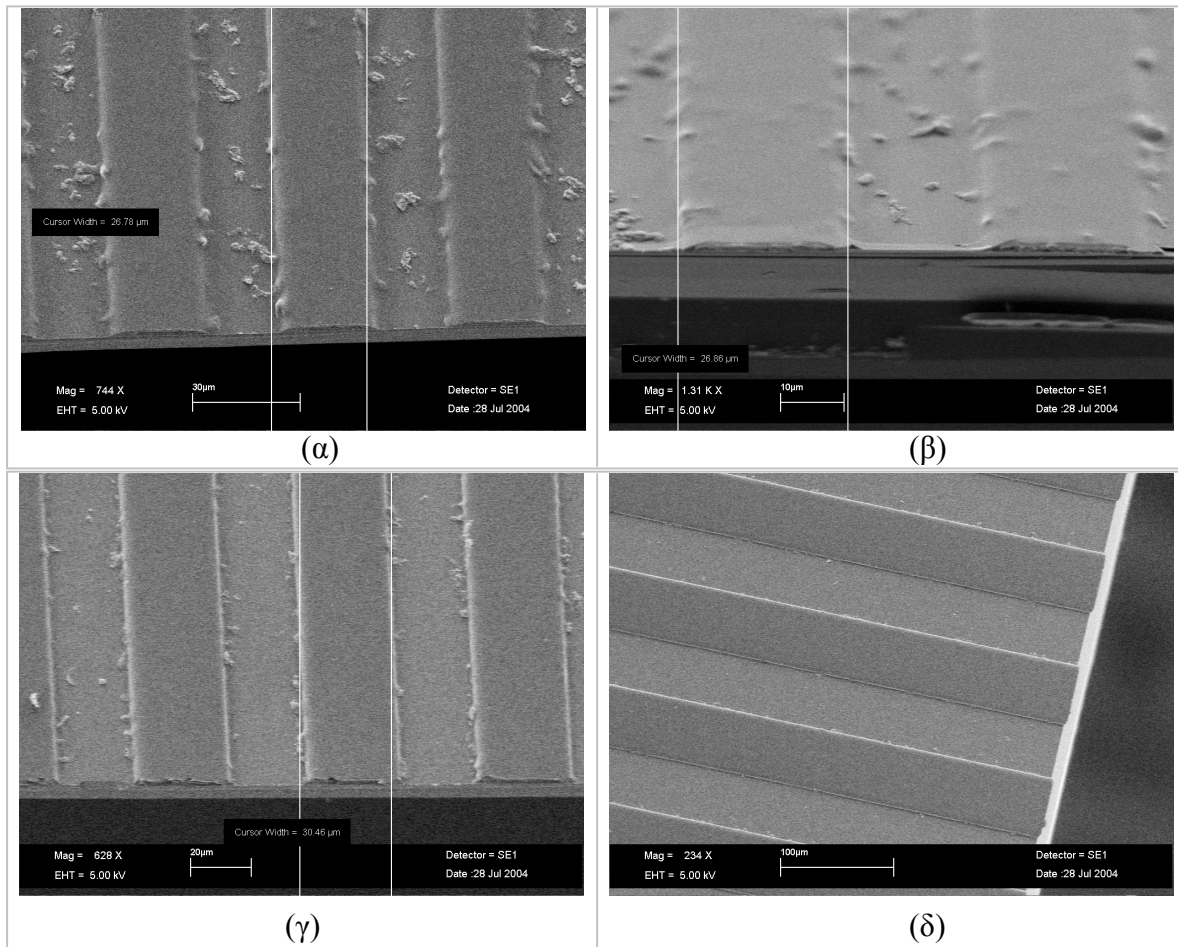
### **Γ.1.β Λιθογραφία**

Αρχικά ακολουθείται η διεργασία της κλασικής οπτικής λιθογραφίας υπεριώδους για την αρνητικού τόνου ρητίνη EPON SU-8. Τα βήματα της διεργασίας είναι όμοια με αυτά τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στην δημιουργία της καμπύλης αντίθεσης (Σχήμα 4.10). Η διαφορά έγκειται στο σχήμα της μάσκας που χρησιμοποιείται για την αποτύπωση του σχήματος, καθώς περιέχει τις επιθυμητές (ως προς τη δημιουργία) μικρομηχανικές δομές, οι οποίες είναι γραμμές διαφορετικού πλάτους. Το σχήμα της μάσκας απεικονίζεται στο σχήμα 4.13. Επίσης η δόση έκθεσης δεν μεταβάλλεται ανά περιοχή της μάσκας, καθώς έχει βρεθεί από την καμπύλη αντίθεσης η ελάχιστη τιμή η οποία απαιτείται για την δημιουργία ικανοποιητικής σταθερότητας σταυροδεσμών στο υμένιο.





Μετά από την εμφάνιση το δείγμα τεμαχίζεται και επιπλατινώνεται με κατάλληλη συσκευή δημιουργίας επιφανειακών στρωμάτων μετάλλων. Ακολουθεί η μικροσκοπία σάρωσης ηλεκτρονικής δέσμης (SEM) από την οποία μελετάται η αποτύπωση του σχήματος της μάσκας και τα προβλήματα τα οποία παρατηρούνται στις παραχθείσες δομές.



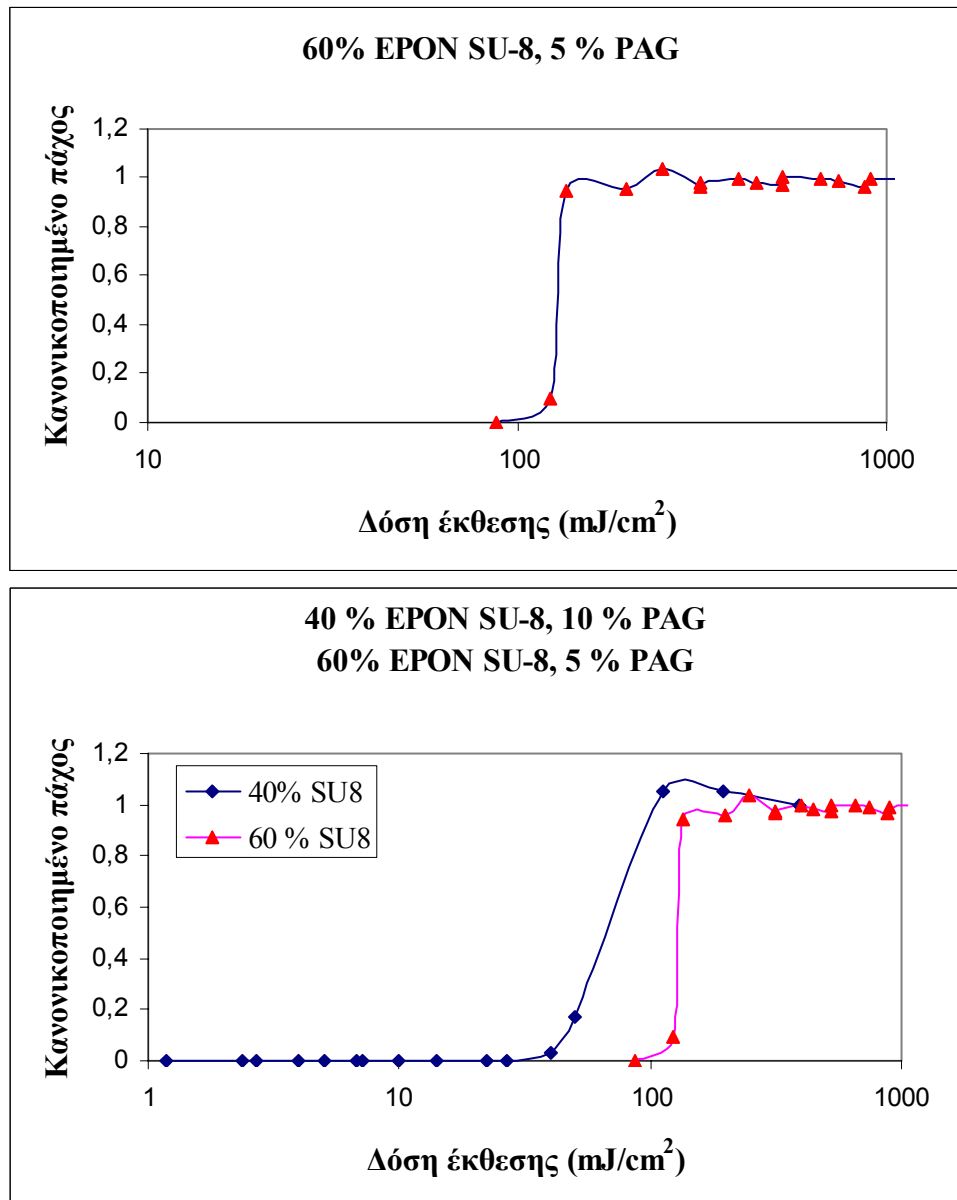
Οι δομές που απεικονίζονται παραπάνω έχουν χαρακτηριστικό πλάτος γραμμής (α), (β) 25  $\mu\text{m}$ , (γ) 30  $\mu\text{m}$  και (δ) 55  $\mu\text{m}$ . Οι δομές φέρονται ότι έχουν σχηματιστεί, όμως εμφανίζονται κάποια προβλήματα. Οι δομές δεν είναι απόλυτα κάθετες, ενώ εμφανίζονται υπολείμματα ανάμεσα σε αυτές. Η μη καθετότητα οφείλεται πιθανότατα στην υγρή εμφάνιση καθώς ο φωτοευαισθητοποιητής παρουσιάζει παρόμοια προβλήματα στην βιβλιογραφία. Η ύπαρξη των υπολειμμάτων ενδιάμεσα των δομών επίσης είναι αποτέλεσμα της μη ολοκληρωμένης υγρής εμφάνισης. Ίσως κάποιο ρόλο παίζει και το γεγονός ότι το διάλυμα το οποίο χρησιμοποιείται για τη δημιουργία υμενίων έχει διαλύτη ο οποίος είναι και το μέσο διάλυσης.

## Γ.2. Υμένιο 15 μm

### Γ.2.α Καμπύλη Αντίθεσης

Ακολουθώντας την ίδια διαδικασία όπως περιγράφεται στην παραπάνω ενότητα, μελετάται η κατάλληλη δόση για το υμένιο που δημιουργείται με διάλυμα EPON SU-8 60 % κ.β. με PGMEA. Το ποσοστό του φωτοευαίσθητοποιητή αλλάζει σε 5 % κ.β. ως προς το βάρος του πολυμερούς. Η καμπύλη αντίθεσης δίδεται στο σχήμα 4.14, όπου και συγκρίνεται με την προηγούμενη, η οποία η οποία αναφερόταν στο υμένιο το οποίο περιείχε 10 % φωτοευαίσθητοποιητή.

Σχήμα 4.14 Καμπύλη αντίθεσης για 5% PAG και σύγκριση με αυτή του 10% PAG

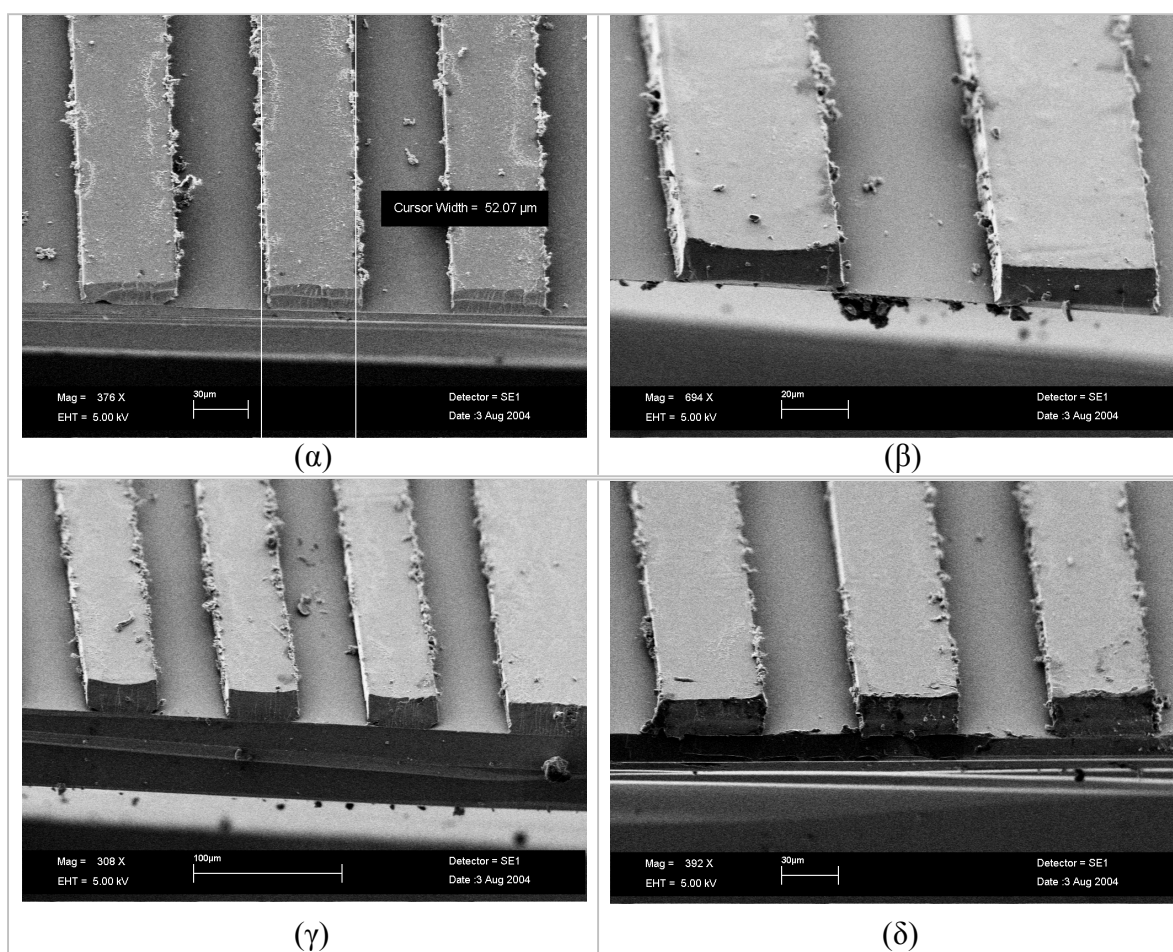


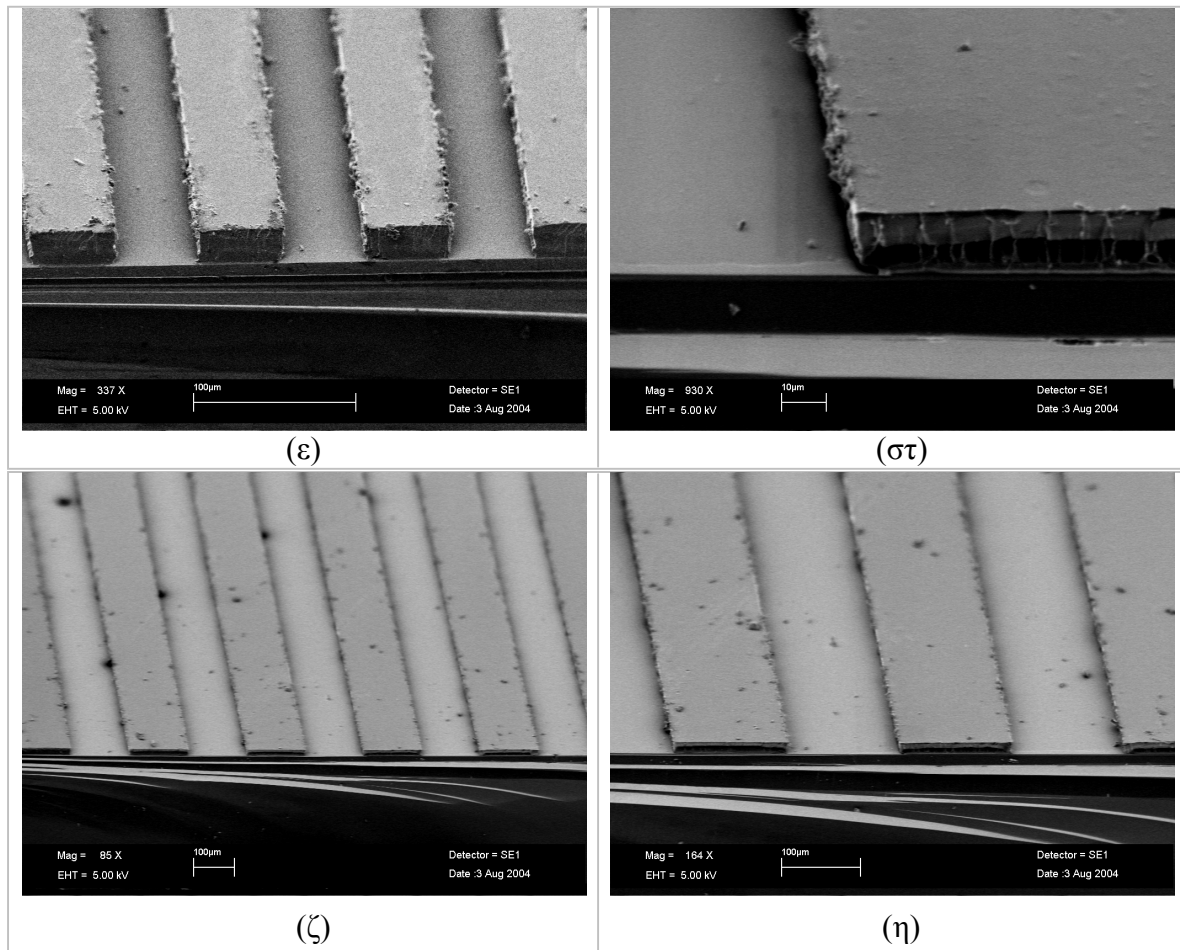
Από την σύγκριση μεταξύ των δύο καμπυλών παρατηρούμε μια μετατόπιση της καμπύλης προς τα δεξιά κατά την μείωση του φωτοευαισθητοποιητή. Το γεγονός αυτό είναι αναμενόμενο καθώς μετατόπιση της καμπύλης αντίθεσης προς τα δεξιά συνεπάγεται ανάγκη για μεγαλύτερη έκθεση του υμενίου ώστε αυτό να καταστεί ικανό να σχηματίσει τους αναγκαίους σταυροδεσμούς για την πλήρη αντοχή του στην υγρή εγχάραξη.

Σύμφωνα με την καμπύλη αντίθεσης βρίσκεται η ελάχιστη τιμή της ακτινοβολίας η οποία προσδίδει το μέγιστο πάχος. Από αυτήν θα καθοριστεί η τιμή της ακτινοβολίας που θα πρέπει να αποδοθεί στην επιφάνεια κατά τις διεργασίες αποτύπωσης σχήματος.

## Γ.2.β Κλασική Λιθογραφία

Ακολουθώντας την διεργασία της κλασικής οπτικής λιθογραφίας υπερϊώδους, με τη χρήση της ίδιας μάσκας και πραγματοποιώντας υγρή εμφάνιση – εγχάραξη με PGMEA, λαμβάνουμε τις εικόνες οι οποίες απεικονίζονται στα παρακάτω σχήματα.





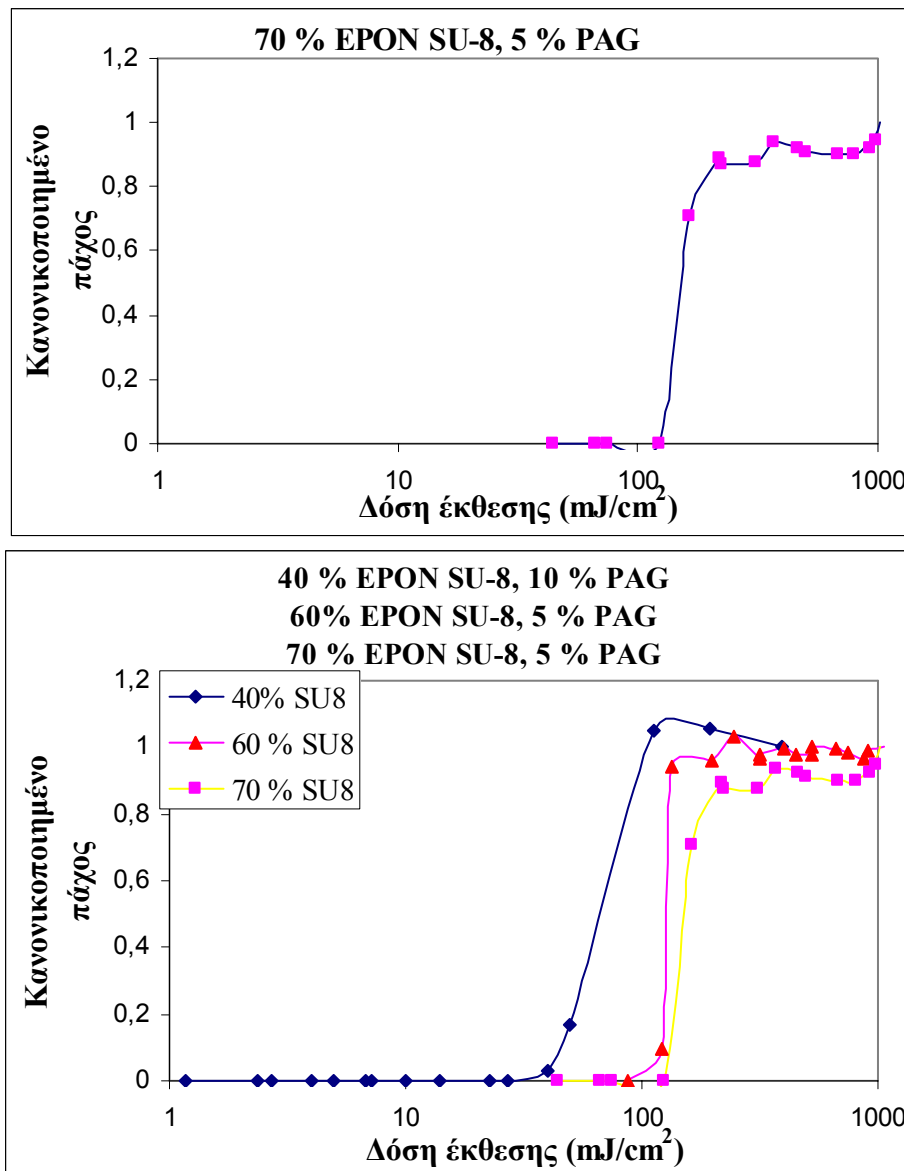
Οι δομές που απεικονίζονται παραπάνω έχουν χαρακτηριστικό πλάτος γραμμής (α), (β), (γ) 50 μm, (δ), (ε) 55 μm και (στ), (ζ), (η) 150 μm. Οι γραμμές έχουν σχηματιστεί πολύ ευκρινώς, ενώ δεν εμφανίζονται υπολείμματα σε μεγάλο βαθμό ανάμεσα σε αυτές.

### Γ.3. Υμένιο 100 μm

#### Γ.3.α Καμπύλη Αντίθεσης

Ακολουθώντας την ίδια διαδικασία όπως περιγράφεται παραπάνω, μελετάται η κατάλληλη δόση για το υμένιο που δημιουργείται με διάλυμα EPON SU-8 70 % κ.β. με PGMEA. Το ποσοστό του φωτοευαισθητοποιητή παραμένει σε 5 % κ.β. ως προς το βάρος του πολυμερούς. Η καμπύλη αντίθεσης δίδεται στο σχήμα 4.15, όπου και συγκρίνεται με την προηγούμενη, η οποία αναφερόταν στο υμένιο το οποίο περιείχε 10 % φωτοευαισθητοποιητή.

Σχήμα 4.15 Καμπύλη αντίθεσης για 5% PAG και σύγκριση με τις προηγούμενες



Από την σύγκριση μεταξύ των τριών καμπυλών παρατηρούμε μια μετατόπιση της καμπύλης προς τα δεξιά κατά την μείωση του φωτοευαισθητοποιητή όπως και στο προηγούμενο υμένιο με ίδια περιεκτικότητα φωτοευαισθητοποιητή. Το γεγονός αυτό είναι αναμενόμενο καθώς μετατόπιση της καμπύλης αντίθεσης προς τα δεξιά συνεπάγεται ανάγκη για μεγαλύτερη έκθεση του υμενίου ώστε αυτό να καταστεί ικανό να σχηματίσει τους αναγκαίους σταυροδεσμούς για την πλήρη αντοχή του στην υγρή εγχάραξη. Οι δυο καμπύλες που εκφράζουν τις ίδιες περιεκτικότητες σχεδόν ταυτίζονται γεγονός το οποίο είναι αναμενόμενο.

Σύμφωνα με την καμπύλη αντίθεσης βρίσκεται η ελάχιστη τιμή της ακτινοβολίας η οποία προσδίδει το μέγιστο πάχος. Από αυτήν θα καθοριστεί η τιμή της ακτινοβολίας που θα πρέπει να αποδοθεί στην επιφάνεια κατά τις διεργασίες αποτύπωσης σχήματος.

### **Γ.3.β Κλασική Λιθογραφία**

Η μελέτη της διεργασίας της κλασικής λιθογραφίας δεν πραγματοποιήθηκε κατά τη διάρκεια της παρούσης εργασίας λόγω έλλειψης χρόνου. Η καμπύλη αντίθεσης μπορεί σαφώς να μας δώσει κάποια αίσθηση όσον αφορά την συγκεκριμένη διεργασία, η οποία από ότι εμφανίζεται είναι πραγματοποιήσιμη και σε αυτό το πάχος υμενίου.

## Βιβλιογραφία

30. Ε. Γογγολίδης, «Τεχνολογίες αποτύπωσης σχήματος, Λιθογραφία και εγχάραξη, Σημειώσεις μέρους του μεταπτυχιακού μαθήματος «Διαδικασίες κατασκευής ολοκληρωμένων κυκλωμάτων», Αθήνα (1998).
31. “Πολυμερή στη Μικροηλεκτρονική” Παναγιώτης Αργεΐτης. Σημειώσεις στα πλαίσια του προγράμματος μεταπτυχιακών σπουδών “Επιστήμη Πολυμερών και Εφαρμογές της”.
32. Photoreactive Polymers; the science and technology of resists” Arnost Reiser. Wiley-Interscience Publications.
33. J. Zhang et al, “Polymerization Optimization of SU-8 Photoresist and Its Applications in Microfluidic Systems and MEMS”, J. Micromech. Microeng. 11, pp 20-26, 2001.
34. Che-Hsin Lin et al, “A new fabrication process for ultrathick microfluidic microstructures utilizing SU-8 photoresist”, J. Micromech. Microeng. 12, pp. 590-597, 2002.
35. V. Seidemann et al, “SU8-micromechanical structures with in situ fabricated movable parts”, Microsystem Technologies 8, pp. 348-350, 2002.
36. E.H. Conradie et al, “SU-8 thick photoresist processing as a functional material for MEMS applications”, J. Micromech. Microeng. 12, pp. 368-374, 2002.
37. Chien-Hung Ho et al, “Ultrathick SU-8 mold fabrication and removal, and its application of LIGA-like micromotors with embedded roots”, Sensors and Actuators A, 102, pp. 130-138, 2002.
38. E.H Conradie, D.F. Moore, “SU-8 thick photoresist processing as a functional material for MEMS – applications”, J. Micromech. Microeng. 12 (2002) 368-374.
39. <http://www.zurich.ibm.com/st/mems/su8.html>.
40. Y. J. Chuang, F.G. Tseng, J.H. Cheng, W.K. Lin, “A Novel Fabrication Method of embedded micro-channels by using SU-8 thick film photoresists”, Sensors and Actuators, A 103 (2003) 64-69.
41. <http://www.geocities.com/guerinj/>
42. G. Hong, A.S. Holmes, M.E. Heaton, “SU8 Resist Plasma Etching and its Characterization”.
43. <http://www.cnm.es/projects/microdets/su8.htm>.
44. <http://aveclafaux.freeservers.com/SU-8.html>.





# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

## “ΜΕΛΕΤΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΠΥΡΙΤΙΩΣΗΣ - ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ”



## ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΠΥΡΙΤΙΩΣΗΣ

### A. Επιλογή Κατάλληλου Διαλύματος Πυριτίωσης

Ως κατάλληλα διαλύματα πυριτίωσης δοκιμάστηκαν δυο συστήματα πολυμερούς (μέσου πυριτίωσης)/ διαλύτη/ μη διαλύτη. Το πρώτο είναι το σύστημα χλωροσιλάνιο/ PGMEA (**propylene glycol methyl ether acetate**)/ n-Δεκάνιο. Το δεύτερο είναι το σύστημα διαμινοσιλοξάνη (Tegomer A-Si 2120)/ PGMEA/ νερό.

Ακολουθώντας πιστά τις δοθείσες συνταγές διάλυσης οι οποίες προτείνονται από την βιβλιογραφία παρατηρούμε ότι στο δεύτερο σύστημα δεν παρουσιάζεται πλήρης αναμειξιμότητα. Εμφανίζονται δυο φάσεις οι οποίες διαχωρίζονται εμφανώς στο διάλυμα.

Αρχικά έγινε προσπάθεια να αντιμετωπισθεί αυτό το πρόβλημα της αναμειξιμότητας με θέρμανση, χωρίς όμως αποτέλεσμα. Επίσης έγινε προσπάθεια δημιουργίας γαλακτώματος με προσθήκη μικρής ποσότητας σάπωνα, αλλά επίσης δεν υπήρξε κάποια βελτίωση στην αναμειξιμότητα. Τέλος έγινε μια προσπάθεια χρησιμοποίησης του συστήματος απευθείας επάνω στο πολυμερικό υμένιο η οποία επίσης δεν απέδωσε καθώς δεν υπήρξε αντοχή κατά την εγχάραξη με πλάσμα οξυγόνου, επομένως δεν εμφανίζεται επιφανειακή πυριτίωση.

Λόγω των προαναφερθέντων προβλημάτων εγκαταλείφθηκε η ιδέα της χρησιμοποίησης του δεύτερου συστήματος και τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν μόνο με το πρώτο διάλυμα.

### B. Επιλογή Κατάλληλου Χλωροσιλανίου

Για την επιλογή του κατάλληλου χλωροσιλανίου το οποίο είναι το πλέον κατάλληλο για την αντίδραση της πυριτίωσης εποξειδικού πολυμερούς η οποία χρησιμοποιείται στην παρούσα εργασία, βρέθηκε στη βιβλιογραφία μια σειρά πειραμάτων εγχάραξης με πλάσμα οξυγόνου τα οποία πραγματοποιήθηκαν σε υμένια εποξειδικών φωτοπολυμερών τα οποία υπέστησαν πυριτίωση με διάφορων τύπων χλωροσιλάνια.

Στα πειράματα αυτά δοκιμάστηκαν μονο-, δι- και τρι- χλωροσιλάνια με μεθυλο-, αίθυλο- και όκτυλο- υποκαταστάτες (πίνακας 5.1), καθώς επίσης και δισιλάνια (χλωροδιμεθυλο- σιλυλαιθάνιο, CMSE). Τα **δισιλάνια** δεν παρουσίασαν ικανοποιητική αντοχή στην εγχάραξη με πλάσμα οξυγόνου, διότι, λόγω υψηλής

ταχύτητας αντίδρασης, σχηματίστηκαν πολλοί σταυροδεσμοί στην επιφάνεια του πυριτωμένου πολυμερούς, με αποτέλεσμα η αντίδραση να αδυνατεί να προχωρήσει σε βάθος και το πάχος του πυριτωμένου στρώματος να είναι μικρό. Έτσι, στη διεργασία της εγχάραξης με το πλάσμα που ακολουθεί, δε σχηματίστηκε αρκετό οξείδιο του πυριτίου και το υποκείμενο φωτοπολυμερές δεν προστατεύτηκε αποτελεσματικά (Πίνακας 5.2). Δοκιμάστηκαν αρκετές διαφορετικές συγκεντρώσεις του υπονήφιου δισιλανίου (CMSE) στο διάλυμα πυριτίωσης. Σε όλες τις περιπτώσεις η επιφάνεια μετά την αντίδραση πυριτίωσης, παρουσίασε ιδιαίτερη τραχύτητα που δηλώνει το σχηματισμό σταυροδεσμών στο πυριτωμένο φιλμ.

**Πίνακας 5.1** Υπονήφια χλωροσιλάνια

Μονοχλωροσιλάνια	Διχλωροσιλάνια	Τριχλωροσιλάνια
	(CH <sub>3</sub> ) Si (H)Cl <sub>2</sub> μεθυλοδιχλωροσιλάνιο MDCS	(CH <sub>3</sub> ) Si Cl <sub>3</sub> μεθυλοτριχλωροσιλάνιο MTCS
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si Cl <sub>2</sub> διμεθυλοδιχλωροσιλάνιο DMDCS	
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Si Cl τριαιθυλοχλωροσιλάνιο TECS	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Si Cl <sub>2</sub> διαιθυλοδιχλωροσιλάνιο DEDCS	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> Si Cl <sub>3</sub> Οκτυλοτριχλωροσιλάνιο OTCS

**Πίνακας 5.2** Το εναπομένον πάχος μετά την εγχάραξη του φιλμ για διαφορετικές συγκεντρώσεις CMSE στο διάλυμα πυριτίωσης και για διαφορετικούς χρόνους πυριτίωσης.

CMSE /PGMEA/ n-δεκάνιο (% κ.β.)	Χρόνος πυριτίωσης (min)	Εναπομένον πάχος (Å) (μέση τιμή)* μετά από εγχάραξη σε πλάσμα O <sub>2</sub>	Χρόνος εγχάραξης (s)
24.5 / 17.3 / 58.2	3	0	415
25.3 / 22 / 52.5	3	3500	410
12 / 20 / 68	2	2250	400
6 / 19 / 75	3	1350	430
15 / 22 / 63	2	2750	430

Αρχικό πάχος πριν την εγχάραξη: ~11600 Å

Συνθήκες εγχάραξης: πίεση 400 W, ισχύς 10 mTorr, ροή O<sub>2</sub>: 50 sccm, υλικό ηλεκτροδίου: χαλαζίας, δυναμικό αποπόλωσης: 110 ± 10 V.

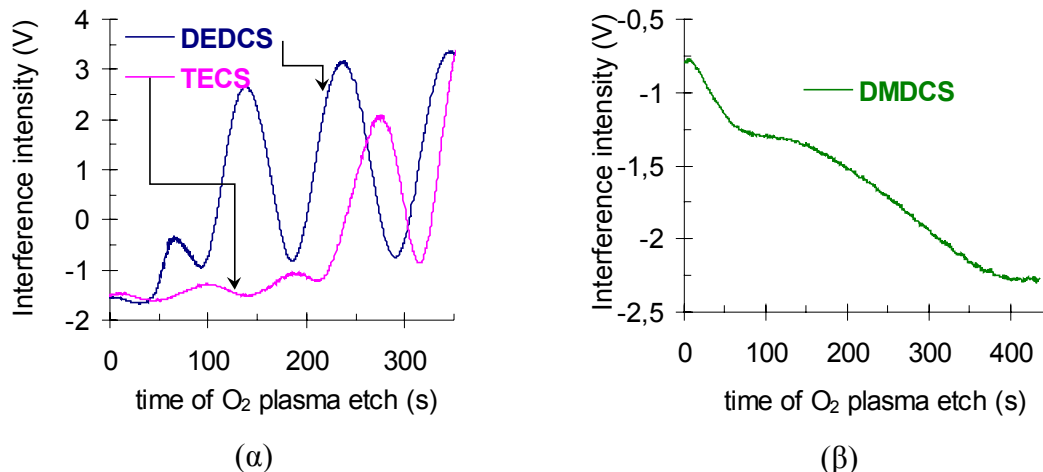
\* Δίνεται η μέση τιμή μετρήσεων από σημεία διαφορετικού πάχους σε όλη την επιφάνεια του δισκίου.

Οι ογκώδεις υποκαταστάτες, π.χ. τα οκτύλια ή τα αιθύλια που δοκιμάστηκαν, λόγω στερεοχημικής παρεμπόδισης, εμπόδιζαν την είσοδο του μέσου πυριτίωσης σε βάθος

και συνεπακόλουθα μειώναν την αντοχή στο πλάσμα. Επίσης επηρέασαν τη φύση της επιφάνειας του πυριτωμένου πολυμερούς δημιουργώντας ανομοιομορφία σε μικροσκοπικό ή / και σε μακροσκοπικό επίπεδο. Η αντοχή στο πλάσμα σιλανίων με ογκώδεις υποκαταστάτες (δύο και τρία αιθύλια) φαίνεται στα συμβολογράμματα του σχήματος 5.1 (α). Από τη μεταβολή του σήματος φαίνεται ότι το πάχος και των δύο φιλμ μεταβάλλεται κατά την εγχάραξη και μάλιστα για το πυριτωμένο με DEDCS φιλμ ο ρυθμός εγχάραξης είναι μεγαλύτερος του πυριτωμένου με TECS. Και για τα δύο μέσα πυριτίωσης, το εναπομένον πάχος του φιλμ μετά την εγχάραξη, ακόμα και για τη βέλτιστη συγκέντρωση του μέσου πυριτίωσης στο κάθε διάλυμα, είναι πολύ μικρό, ~20% του αρχικού πάχους.

Η στερεοχημική παρεμπόδιση προκαλεί ανάλογα προβλήματα ανομοιομορφίας της επιφάνειας και στην περίπτωση των **τριχλωροσιλανίων**. Στα τριχλωροσιλάνια υπάρχουν τρεις ενεργές θέσεις για αντίδραση σχηματισμού σταυροδεσμών, που, από τη μια, δεν είναι εύκολα προσπελάσιμες, όταν τα αλκύλια είναι ογκώδη (OTCS), από την άλλη προκαλούν τάσεις στο υλικό, εφόσον η αντίδραση προχωρήσει και στις τρεις θέσεις. Το MTCS είναι ιδιαίτερα δραστικό, αλλά απορρίπτεται για υγρή πυριτίωση λόγω χαμηλού σημείου ζέσεως (Σ.Ζ.: 66°C). Πτητικές ενώσεις, όπως το MTCS, προτιμώνται κυρίως για διεργασίες πυριτίωσης στην αέρια φάση.

Τα **μονοχλωροσιλάνια** δε σχηματίζουν αποτελεσματικό αριθμό σταυροδεσμών, λόγω μίας ενεργής θέσης για αντίδραση. Ο σχηματισμός σταυροδεσμών είναι επιθυμητός, διότι σε αντίθετη περίπτωση, η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του πυριτωμένου υλικού γίνεται μικρότερη της αρχικής τιμής (πριν την πυριτίωση), και υπάρχει πιθανότητα το υλικό να ρεύσει στις διεργασίες που θα ακολουθήσουν, γεγονός που συνεπάγεται αυτόματη καταστροφή των δομών. Γενικά προτιμώνται πολυδραστικά μέσα πυριτίωσης διότι, εκτός από το σχηματισμό σταυροδεσμών και τη μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα που παρέχουν, εισάγουν μεγαλύτερο ποσό πυριτίου στο φωτοπολυμερές από τα μονοδραστικά.



(α) DEDCS/PGMEA/n-δεκάνιο: 8 / 20 / 72 %  
κ.ο.  
TECS/PGMEA/n-δεκάνιο: 15 / 20 / 75 %  
κ.ο.  
Χρόνος πυριτίωσης : 2.5 min

(β) DMDCS/PGMEA/n-δεκάνιο: 5 / 20 / 75 %  
κ.ο.  
Χρόνος πυριτίωσης : 100 s

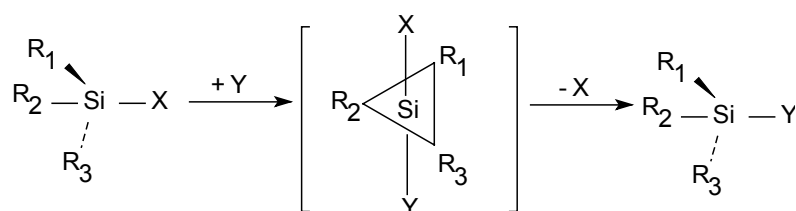
**Σχήμα 5.1** Συμβολομετρία με λέιζερ για πυριτιωμένη EPR  
(α) με DEDCS και TECS, και  
(β) με DMDCS,  
κατά τη διάρκεια εγχάραξης με πλάσμα οξυγόνου

Τα **διχλωροσιλάνια** που περιέχουν μη ογκώδεις υποκαταστάτες στο μόριό τους, **κρίνονται τα πιο αποτελεσματικά μέσα πυριτίωσης**. Η ύπαρξη των δύο μεθυλιών στο μόριο του **διμεθυλοδιχλωροσιλανίου (DMDCS)** δεν εμποδίζει την είσοδό του στο φιλμ του πολυμερούς και η πυριτίωση προχωράει σε βάθος. Ακόμα, σε αντίθεση με το MDCS το οποίο είναι ιδιαίτερα πτητικό με σημείο ζέσης 41°C, το σημείο ζέσης του DMDCS (70°C) επιτρέπει την πυριτίωση σε υγρή φάση. Το συμβολόγραμμα της πυριτιωμένης με DMDCS EPR φαίνεται στο σχήμα 5.1 (β): ο σχηματισμός του οξειδίου του πυριτίου λαμβάνει χώρα μέσα στα πρώτα 60 s. Από τη μορφή της καμπύλης που δεν παρουσιάζει ημιτονοειδή μεταβολή με το χρόνο, συμπεραίνεται ότι η πυριτιωμένη με DMDCS EPR πρακτικά δεν εγχάρασσεται στο πλάσμα. Αυτή η παρατήρηση επιβεβαιώνεται με μετρήσεις του εναπομένουτος πάχους που κυμαίνονται πάνω από το 80% του αρχικού.

Συμπεραίνεται λοιπόν σύμφωνα με την προαναφερθείσα μελέτη (βιβλιογραφία) ότι καταλληλότερη επιλογή όσον αφορά το χλωροσιλάνιο το οποίο θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί για το διάλυμα της πυριτίωσης είναι το DMDCS.

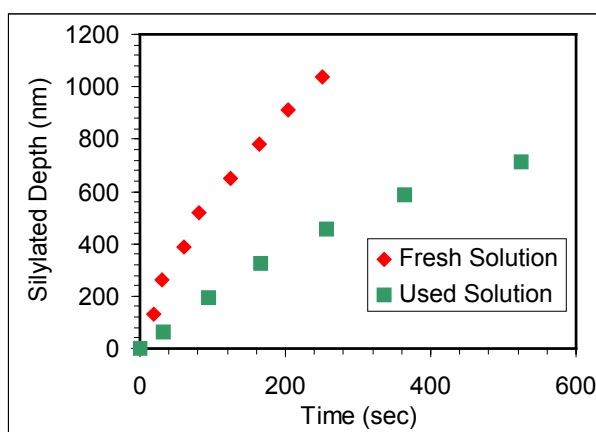
## Γ. Επίδραση Περιβαλλοντικών Συνθηκών

Ο δεσμός Si-Cl υδρολύεται εύκολα ακόμα και από την υγρασία της ατμόσφαιρας κατά το σχήμα 5.2. Τα χλωροσιλάνια είναι αντιδραστήρια ιδιαίτερα ευαίσθητα στην υγρασία και πρέπει να φυλάσσονται σε ξηραντήρα ή σε ατμόσφαιρα αζώτου. Είναι απαραίτητος ο συχνός έλεγχος της δραστηρότητάς τους κατά τακτά χρονικά διαστήματα λόγω πιθανότητας προσρόφησης ποσού υγρασίας και απώλειας των φυσικών και χημικών τους ιδιοτήτων.



**Σχήμα 5.2** Χημική αντίδραση του δεσμού Si-X. (X: Cl, Y: OH)

Από τη βιβλιογραφία ανακτήθησαν πειράματα τα οποία πραγματοποιήθηκαν στο Rutherford Appleton Laboratories, στην Αγγλία, όπου η σχετική υγρασία, RH, είναι  $50 \pm 5\%$ , στα οποία και πιστοποιείται ότι η παρουσία μεγάλου ποσού υγρασίας, προκαλεί ανομοιογένεια στην επιφάνεια του πυριτωμένου πολυμερούς, δημιουργεί υπολείμματα λόγω της υδρόλυσης των χλωροσιλανίων και δεν εισάγει ικανοποιητικό ποσό πυριτίου στα φιλμ. Από την άλλη σε αυτά (τα πειράματα), η πυριτίωση απουσία υγρασίας (σε ατμόσφαιρα αζώτου) προχωρεί σε μικρό βαθμό. Συνεπώς η υγρασία δρα μάλλον καταλυτικά και η παρουσία της στον καθαρό χώρο είναι απαραίτητη.



**Σχήμα 5.3** Διόγκωση πολυμερούς κατά την πυριτίωση



Με τη βοήθεια μιας απλής συμβολομετρικής διάταξης (σχήμα 5.3) που έχει τη δυνατότητα να παρακολουθεί τη διόγκωση του φωτοπολυμερικού υλικού κατά την πυριτίωσή του, μπορεί να εξαχθεί η χρονική εξάρτηση του μετώπου πυριτίωσης για ένα πρόσφατο διάλυμα πυριτίωσης και ένα διάλυμα πυριτίωσης που έχει αφεθεί στην ατμόσφαιρα για μερικά λεπτά. Η διόγκωση του φωτοπολυμερούς είναι σαφώς μικρότερη στη δεύτερη περίπτωση, γεγονός που δηλώνει ότι η δραστηριότητα του διαλύματος πυριτίωσης με την πάροδο του χρόνου μειώνεται.

#### **Δ. Διεξοδική μελέτη της επίδρασης της υγρασίας στην αντίδραση της πυριτίωσης**

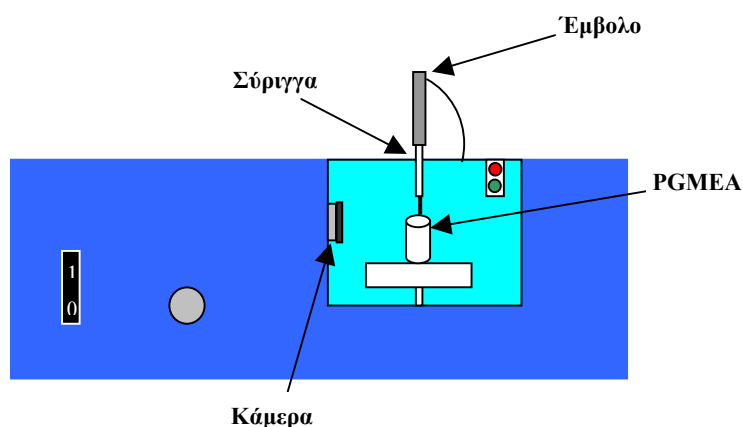
Σύμφωνα με την βιβλιογραφία όπως φαίνεται και στο παραπάνω κεφάλαιο, καθίσταται αναγκαία η περαιτέρω μελέτη της επίδρασης της υγρασίας στην αντίδραση της πυριτίωσης σε καλά ελεγχόμενες συνθήκες περιβάλλοντος. Η ποσότητα της υγρασίας που βρίσκεται μέσα στο διάλυμα θα πρέπει επίσης να είναι (κατά το δυνατόν) πλήρως ελεγχόμενη, ώστε να βρεθεί το κατάλληλο ποσοστό υγρασίας κατά το οποίο θα εξασφαλίζεται η ικανοποιητική εισαγωγή ποσοστού πυριτίου στο υμένιο του φωτοπολυμερικού υλικού, καθώς και η ομοιογένειά του κατά την αντίδραση. Βασικός στόχος της μελέτης αποτελεί η εύρεση του εάν δύναται να υφίσταται επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων της αντίδρασης της πυριτίωσης.

Κατ' αρχάς για να διασφαλιστεί το πλήρως ελεγχόμενο περιβάλλον τα πειράματα πραγματοποιούνται μέσα στον «**καθαρό χώρο**» (στην βιβλιογραφία συναντάται με τον όρο “clean room”) του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος». Στον χώρο αυτό η υγρασία η οποία υπάρχει στην ατμόσφαιρα είναι πλήρως ελεγχόμενη και διατηρείται σταθερή. Κατά την διάρκεια της μελέτης η υγρασία του περιβάλλοντος του «καθαρού χώρου» είναι **40%**. Εκτός της υγρασίας, η θερμοκρασία είναι επίσης σταθερή στον χώρο αυτό καθ' όλη την διάρκεια των πειραμάτων (κάθε ομάδα πειραμάτων γίνεται στην ίδια θερμοκρασία, αλλά όχι απαραίτητα όλα τα πειράματα, καθώς μπορεί να υπάρχει κάποια μεταβολή 3 – 4 °C μεταξύ αυτών), ώστε να μην υπάρχει κάποια σημαντική μεταβολή στην αντίδραση της πυριτίωσης λόγω μεταβολής της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος.

Για να διασφαλιστεί ο πλήρης έλεγχος της ποσότητας της υγρασίας η οποία εισάγεται στο διάλυμα της πυριτίωσης χρησιμοποιούνται προσφάτως παραγγεληθείσες ποσότητες αντιδραστηρίων. Γνωρίζοντας ότι η υγρασία δρα καταστροφικά στο

DMDCS (το υδρολύει και παράγει Si – O – Si ), το συγκεκριμένο αντιδραστήριο φυλάσσεται σε ξηραντήρα. Στο PGMEA και στο n-Δεκάνιο εισάγονται μοριακά κόσκινα (molecular sieves) έτσι ώστε να παρακρατηθεί οποιοδήποτε ποσότητα υγρασίας βρίσκεται μέσα σε αυτά. Οι ποσότητες του PGMEA και του n-Δεκανίου αποσπώνται σε μικρά μπουκαλάκια πριν από την χρήση τους στα πειράματα τα οποία πραγματοποιήθηκαν.

Η υγρασία εισάγεται με τη μορφή σταγονιδίων νερού μέσα στο διάλυμα με τη βοήθεια του οργάνου μέτρησης γωνιών επαφής ‘GBX Digidrop Contact Angle Measurement System’ (σχήμα 5.4) το οποίο έχει την ικανότητα μέσω της σύριγγας να παρέχει σταγονίδια της τάξης των  $\mu\text{l}$ . Τοποθετώντας ένα μπουκαλάκι με PGMEA κάτω από την σύριγγα εισάγουμε την ποσότητα αυτή στο αντιδραστήριο το οποίο χρησιμοποιούμε στο διάλυμα πυριτίωσης. Η υγρασία εισάγεται μέσα στο PGMEA στο οποίο και υποθέτουμε ότι κυρίως εισάγεται και η υγρασία της ατμόσφαιρας, καθώς όπως έχει ήδη εξηγηθεί εάν εισαχθεί στο DMDCS θα έχουμε υδρόλυση, ενώ είναι γνωστό ότι το n-Δεκάνιο δεν απορροφά υγρασία.



**Σχήμα 5.4** Όργανο μέτρησης γωνιών επαφής και εισαγωγή σταγονιδίων νερού στο PGMEA.

## Δ.1 Εγχάραξη σε αντιδραστήρα RIE – Συμβολομετρία.

Για να μελετηθεί η επίδραση της υγρασίας πραγματοποιούνται in situ μετρήσεις συμβολομετρίας laser κατά την εγχάραξη με πλάσμα οξυγόνου σε αντιδραστήρα πλάσματος RIE υμενίων τα οποία υπέστησαν πυριτίωση με διάλυμα που περιείχε διαφορετικό ποσοστό υγρασίας.

Η διαδικασία η οποία ακολουθείται για την παρασκευή των πυριτιωμένων υμενίων είναι η εξής:

(α) Εναπόθεση του διαλύματος πολυμερούς (EPON SU-8) – διαλύτη (PGMEA) στο υπόστρωμα και εφάπλωση δια περιστροφής (Spin Coating) με ταχύτητα 1500 στροφές ανά λεπτό (rpm) για χρονικό διάστημα  $\Delta t = 30$  s.

(β) Έψηση (Prebake) σε θερμοκρασία 95 °C για χρονικό διάστημα  $\Delta t = 4$  min έτσι ώστε να εξατμιστεί πλήρως ο διαλύτης που βρίσκεται μέσα στο υμένιο μετά από την διεργασία της εφάπλωσης και να δημιουργηθεί στερεό υμένιο.

(γ) Πυριτίωση με εμβάπτιση σε υγρό διάλυμα περιεκτικότητας 5% κ.ο. DMDCS, 15% κ.ο. PGMEA και 80% κ.ο. n-Decane με συνολικό όγκο διαλύματος  $V = 30$  ml. Ο χρόνος πυριτίωσης που χρησιμοποιήθηκε είναι  $\Delta t = 120$  s.

(δ) Έκπλυση με n – Decane έτσι ώστε να παύσει η αντίδραση που υφίσταται επιφανειακά μετά από την απομάκρυνση του δείγματος από το διάλυμα καθώς υπάρχουν υπολείμματα διαλύματος πυριτίωσης στην επιφάνεια.

(ε) Έψηση (Post Silylation Bake) σε θερμοκρασία 60 °C για χρονικό διάστημα  $\Delta t = 120$  s, έτσι ώστε να εξατμιστούν τα υπολείμματα του διαλύματος που βρίσκονται μέσα στο υμένιο.

Η έψηση πραγματοποιείται σε θερμαινόμενη πλάκα (hot plate) και όχι σε φούρνο.

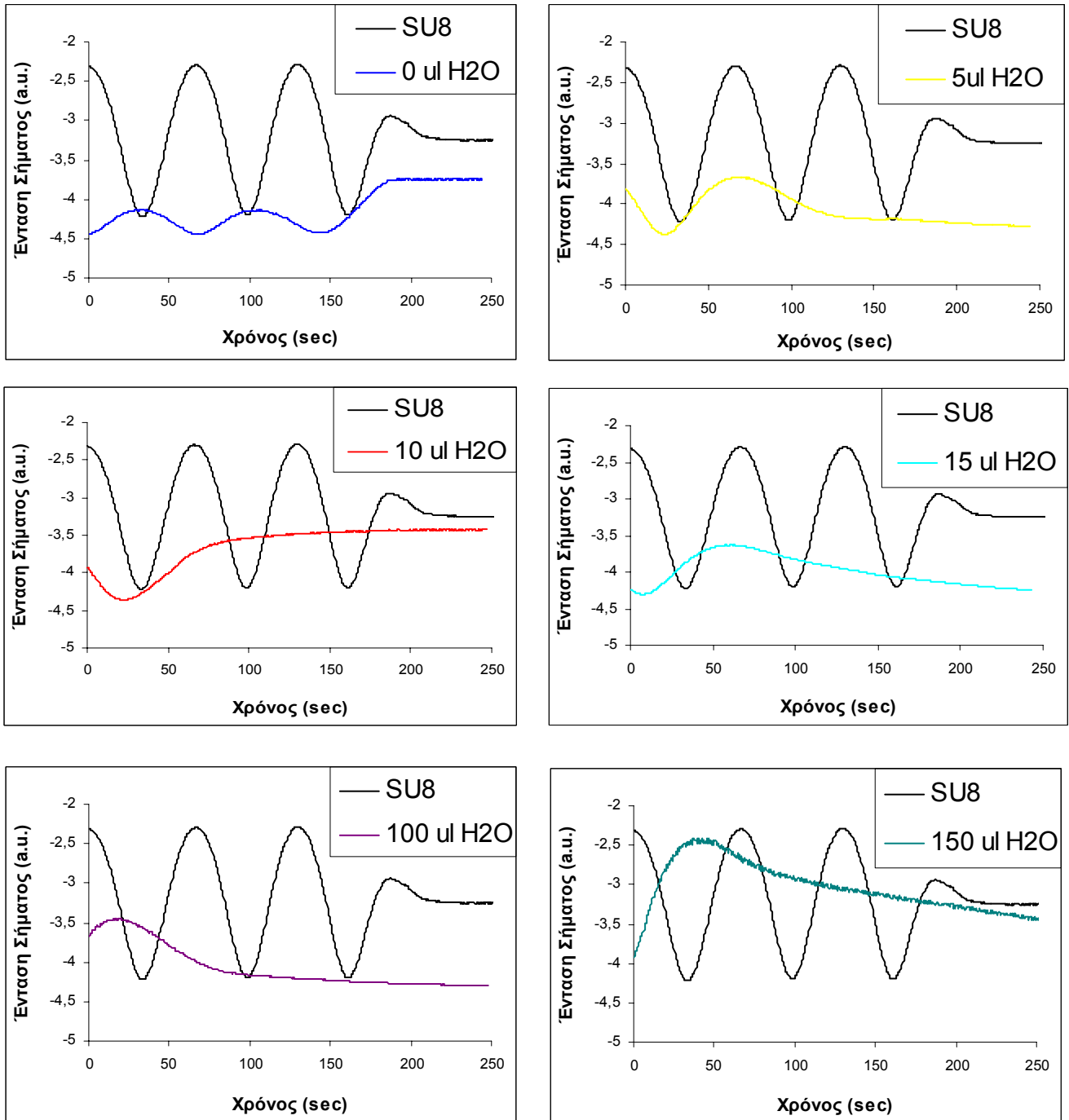
Οι συνθήκες κάτω από τις οποίες πραγματοποιήθηκε η εγχάραξη εμφανίζονται στον πίνακα 5.3.

**Πίνακας 5.3** Συνθήκες Εγχάραξης RIE

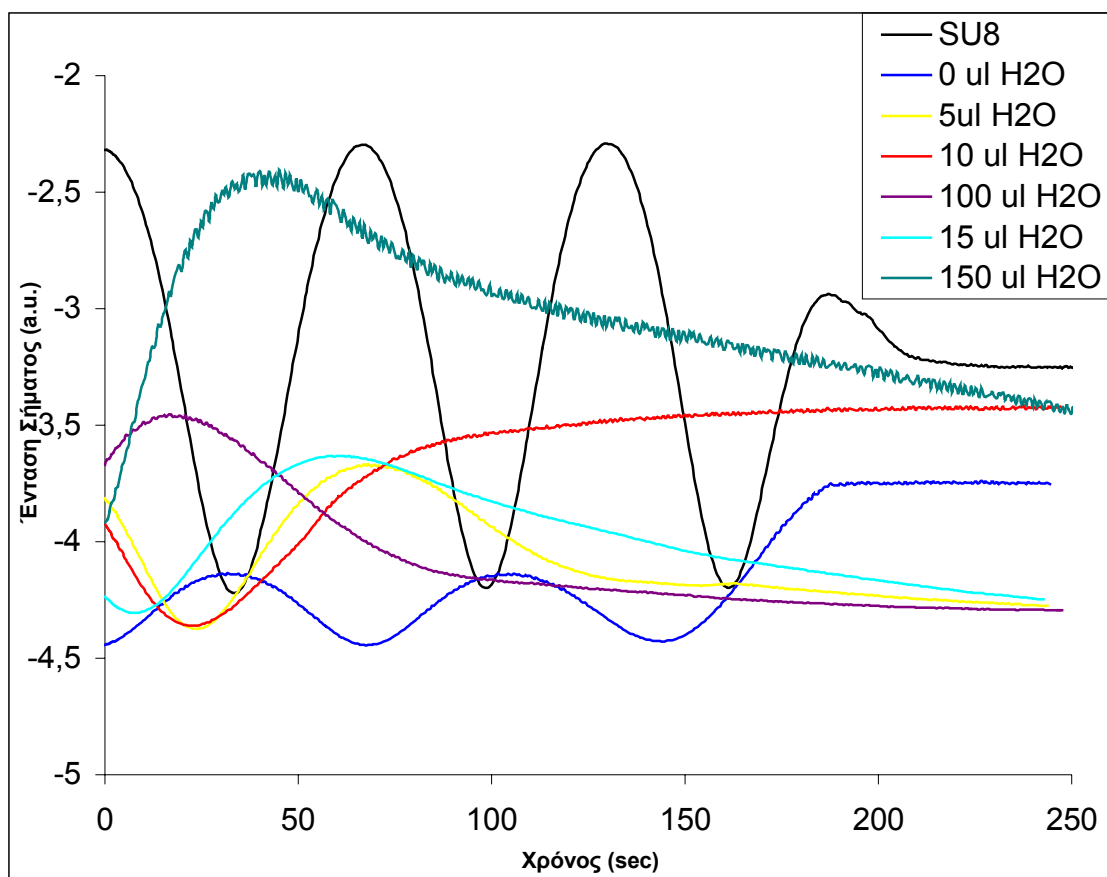
Συνθήκη	Τιμή
Ισχύς	400 W
Πίεση	10 mTorr
Ροή Οξυγόνου	100 sccm
DC BIAS	500 V

### Πρώτη Σειρά Πειραμάτων

Στην πρώτη σειρά πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα τα οποία περιείχαν 0, 5, 10, 15, 100, 150  $\mu\text{l}$   $\text{H}_2\text{O}$  στην προαναφερθείσα συνταγή. Τα αποτελέσματα της συμβολομετρίας με laser κατά την εγχάραξη συγκρινόμενα με το υμένιο καθαρού πολυμερούς απεικονίζονται στα διαγράμματα που ακολουθούν.



*Σχήμα 5.5 Συμβολομετρικά διαγράμματα κατά την εγχάραξη*



**Σχήμα 5.6** Σύγκριση των συμβολομετρικών διαγραμμάτων κατά την εγχάραξη

Με τη βοήθεια του οργάνου μέτρησης προφίλ μετρήθηκε το πάχος πριν από την εγχάραξη για κάθε υμένιο καθώς και μετά από αυτήν. Με τον τρόπο αυτό λαμβάνεται ακόμη μια ένδειξη για την αντοχή του υμενίου στην εγχάραξη με πλάσμα πρόσθετα με την ένδειξη της συμβολομετρίας.

**Πίνακας 5.4** Μέτρηση πάχους Υμενίων

α/α	H <sub>2</sub> O (μl)	Πάχος μετά την Πυριτίωση (nm)	Πάχος μετά την Εγχάραξη (nm)	Παρατηρήσεις
1	0	512	0	Πλήρη Εγχάραξη του υμενίου με τρόπο παρόμοιο του μη πυριτιωμένου.
2	5	563	312	Ανομοιομορφία μετά από την πυριτίωση στο υμένιο.
3	10	546	427	Καλύτερη επιφάνεια συγκρινόμενη με τα υπόλοιπα υμένια.
4	15	391	297	Τραχύτητα στην επιφάνεια.
5	100	386	293	Κακή επιφάνεια με μεγάλη τραχύτητα και ανομοιομορφία.
6	150	-	-	Καταστροφή του υμενίου κατά την πυριτίωση.

Αρχικό πάχος υμενίου 537 nm

Επομένως παρατηρείται ότι το υμένιο το οποίο υφίσταται πυριτίωση με ξηρό διάλυμα (χωρίς υγρασία), **εγχαράσσεται με τον ίδιο ακριβώς ρυθμό με τον οποίο εγχαράσσεται και το δείγμα του αρχικού υμενίου του διαλύματος της ρητίνης EPON SU-8**. Αποδεικνύεται με τον τρόπο αυτό η **ανάγκη της ύπαρξης ποσοστού υγρασίας στο διάλυμα πυριτίωσης** για να λάβει χώρα η επιφανειακή πυριτίωση στο φωτοπολυμερές.

Το υμένιο το οποίο υφίσταται πυριτίωση με το διάλυμα που περιέχει τα 5 μl H<sub>2</sub>O δεν αντιστέκεται στην εγχάραξη ικανοποιητικά παρά μόνον σε ένα πολύ μικρό βαθμό, ώστε στο τέλος της εγχάραξης να έχει παραμείνει ένα πολύ λεπτό στρώμα.

Το υμένιο το οποίο υφίσταται πυριτίωση με το διάλυμα που περιέχει τα 10 μl H<sub>2</sub>O εμφανίζει **αντίσταση στην εγχάραξη καλύτερη των άλλων διαλυμάτων**. Παρ' όλα αυτά δεν εμφανίζει την επιθυμητή αντίσταση και απομένει μικρή ποσότητα επίστρωσης στο τέλος της εγχάραξης.

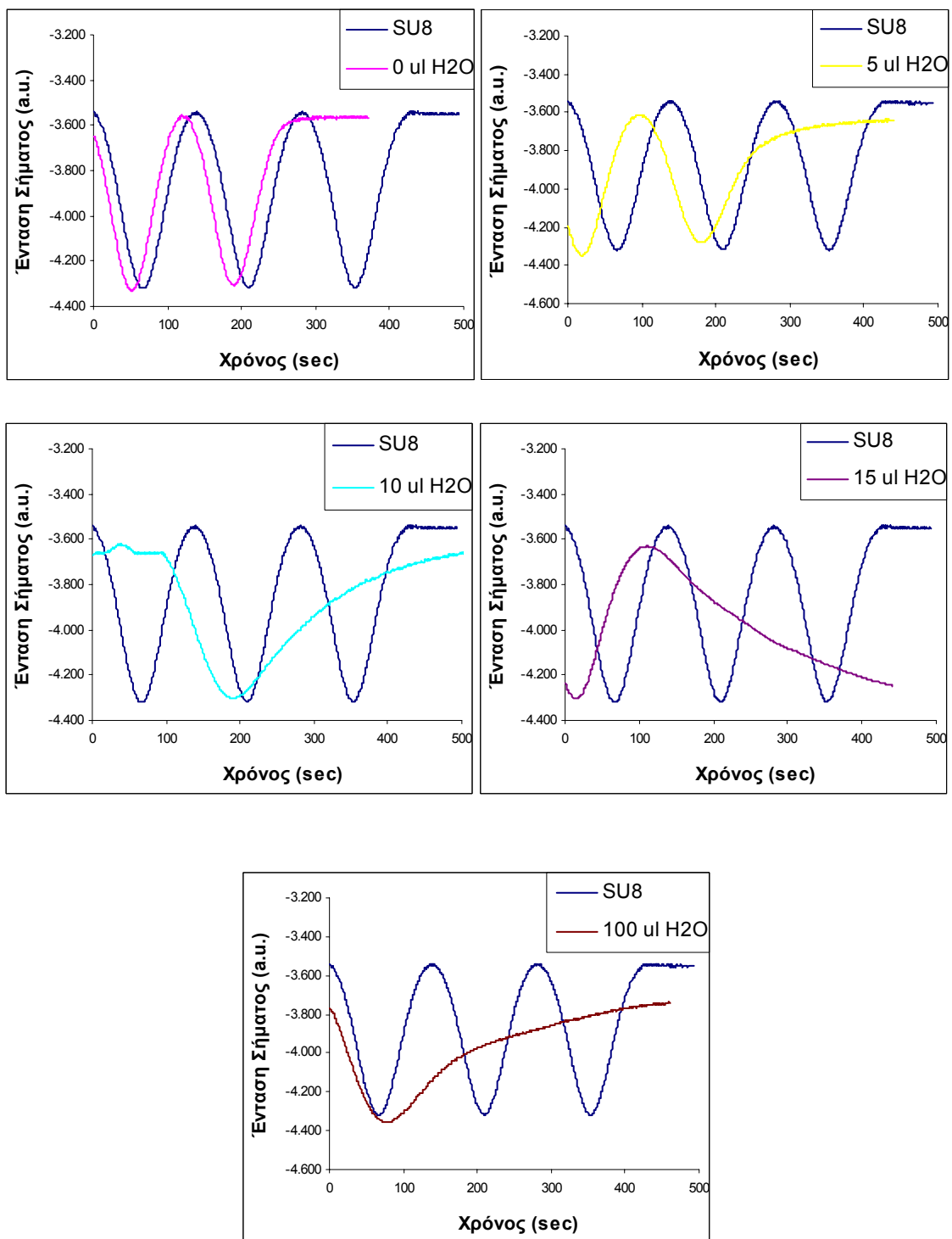
Το υμένιο το οποίο υφίσταται πυριτίωση με το διάλυμα που περιέχει τα 15 μl H<sub>2</sub>O εμφανίζει **μικρή αντοχή στην εγχάραξη**, χειρότερη από αυτή του διαλύματος των 10 μl H<sub>2</sub>O, αλλά σαφώς καλύτερη από αυτή του διαλύματος των 5 μl H<sub>2</sub>O.

Το υμένιο το οποίο υφίσταται πυριτίωση με το διάλυμα που περιέχει τα 100 μl H<sub>2</sub>O εμφανίζει παρόμοια συμπεριφορά με το διάλυμα που περιέχει τα 15 μl H<sub>2</sub>O. Παρατηρείται όμως μεγάλη απώλεια υλικού στο υμένιο μετά από την πυριτίωση.

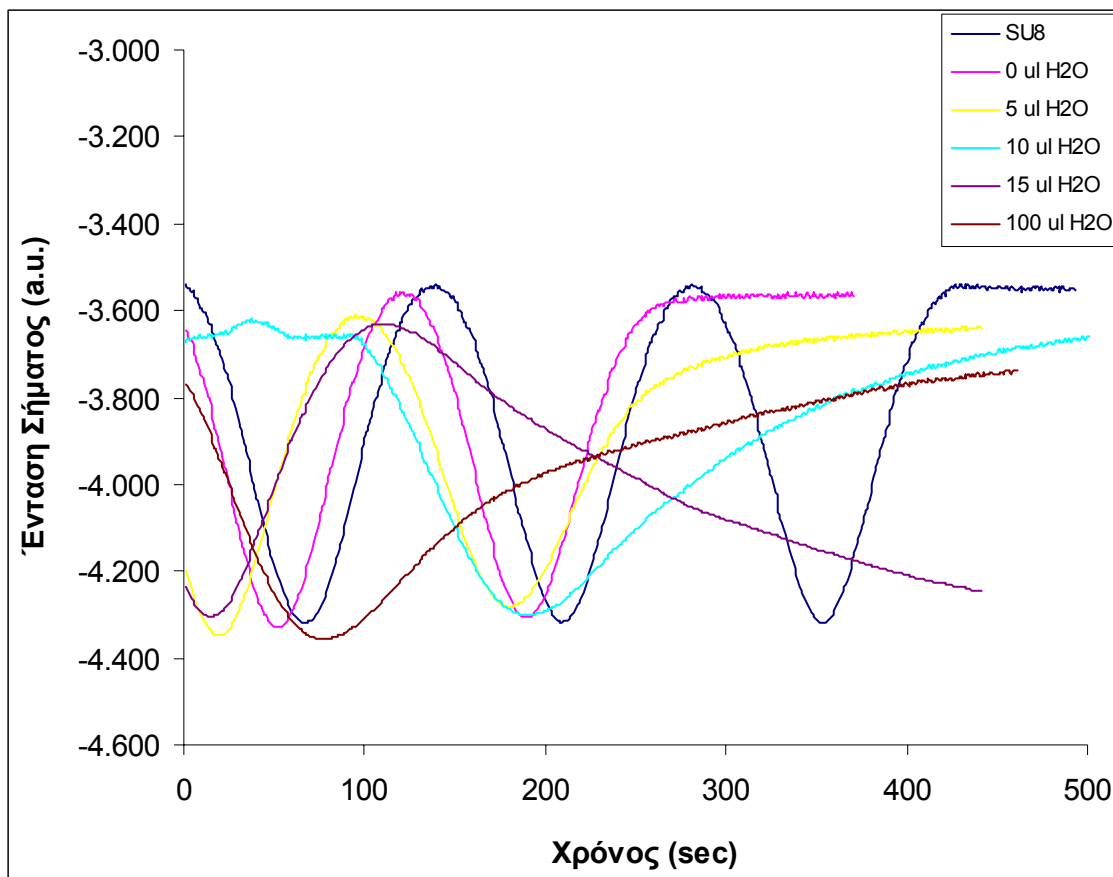
Το υμένιο το οποίο υφίσταται πυριτίωση με το διάλυμα που περιέχει τα 150 μl H<sub>2</sub>O εμφανίζει **μεγάλη ανομοιομορφία** και ουσιαστικά φαίνεται να καταστρέφεται κατά την πυριτίωση, παρά προστατεύεται από αυτήν κατά την εγχάραξη. Μετά από την πυριτίωση μένει ένα λεπτό μόνο στρώμα υμενίου, το οποίο εγχαράσσεται πολύ γρήγορα.

### **Δεύτερη Σειρά Πειραμάτων**

Στην δεύτερη σειρά πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα τα οποία περιείχαν 0, 5, 10, 15, 100 μl H<sub>2</sub>O στην προαναφερθείσα συνταγή. Τα αποτελέσματα της συμβολομετρίας με laser κατά την εγχάραξη συγκρινόμενα με το υμένιο καθαρού πολυμερούς απεικονίζονται στα διαγράμματα που ακολουθούν.



*Σχήμα 5.7 Συμβολομετρικά διαγράμματα κατά την εγχάραξη*



*Σχήμα 5.8 Σύγκριση των συμβολομετρικών διαγραμμάτων κατά την εγχάραξη*

Με τη βοήθεια του οργάνου μέτρησης προφίλ μετρήθηκε το πάχος πριν από την εγχάραξη για κάθε υμένιο καθώς και μετά από αυτήν (πίνακας 5.5). Με τον τρόπο αυτό λαμβάνεται ακόμη μια ένδειξη για την αντοχή του υμενίου στην εγχάραξη με πλάσμα πρόσθετα με την ένδειξη της συμβολομετρίας.



*Πίνακας 5.5 Μέτρηση πάχους Υμενίων*

<i>α/α</i>	<i>H<sub>2</sub>O (μl)</i>	<i>Πάχος μετά την Πυριτίωση (nm)</i>	<i>Πάχος μετά την Εγχάραξη (nm)</i>	<i>Παρατηρήσεις</i>
<b>1</b>	0	335	0	Πλήρη Εγχάραξη του υμενίου με τρόπο παρόμοιο του μη πυριτιωμένου.
<b>2</b>	5	398	97	Μεγάλη ανομοιομορφία μετά από την πυριτίωση στο υμένιο.
<b>3</b>	10	443	265	Καλύτερη επιφάνεια συγκρινόμενη με τα υπόλοιπα υμένια.
<b>4</b>	15	407	113	Τραχύτητα στην επιφάνεια και ανομοιομορφία μετά από πυριτίωση.
<b>5</b>	100	319	127	Κακή επιφάνεια με μεγάλη τραχύτητα και ανομοιομορφία.

*Αρχικό πάχος υμενίου 595 nm*

Παρατηρείται ότι το υμένιο το οποίο υφίσταται πυριτίωση με ξηρό διάλυμα (χωρίς υγρασία), **εγχαράσσεται με τον ίδιο ακριβώς ρυθμό με τον οποίο εγχαράσσεται και το δείγμα του αρχικού υμενίου του διαλύματος της ρητίνης EPON SU-8**, επιβεβαιώνοντας την πρότερη σειρά πειραμάτων.

Το υμένιο το οποίο υφίσταται πυριτίωση με το διάλυμα που περιέχει τα 5 μl H<sub>2</sub>O δεν αντιστέκεται στην εγχάραξη ικανοποιητικά παρά μόνον σε ένα πολύ μικρό βαθμό, ώστε στο τέλος της εγχάραξης να έχει παραμείνει ένα πολύ λεπτό στρώμα. Η επιφάνεια επίσης εμφανίζει μεγάλη ανομοιομορφία μετά από την πυριτίωση.

Το υμένιο το οποίο υφίσταται πυριτίωση με το διάλυμα που περιέχει τα 10 μl H<sub>2</sub>O εμφανίζει **αντίσταση στην εγχάραξη καλύτερη των άλλων διαλυμάτων**. Παρ' όλα αυτά δεν εμφανίζει την επιθυμητή αντίσταση και απομένει μικρή ποσότητα επίστρωσης στο τέλος της εγχάραξης. Επίσης εμφανίζεται ανομοιομορφία μετά το πέρας της πυριτίωσης

Το υμένιο το οποίο υφίσταται πυριτίωση με το διάλυμα που περιέχει τα 15 μl H<sub>2</sub>O εμφανίζει **μικρή αντοχή στην εγχάραξη**, χειρότερη από αυτή του διαλύματος των 10 μl H<sub>2</sub>O, αλλά σαφώς καλύτερη από αυτή του διαλύματος των 5 μl H<sub>2</sub>O. Παρατηρείται επίσης μεγάλη απώλεια υλικού στο υμένιο μετά από την πυριτίωση, καθώς επίσης και εξαιρετικά μεγάλη ανομοιομορφία στην επιφάνεια μετά από το πέρας της πυριτίωσης.

Το υμένιο το οποίο υφίσταται πυριτίωση με το διάλυμα που περιέχει τα 100 μl H<sub>2</sub>O εμφανίζει παρόμοια συμπεριφορά με το διάλυμα που περιέχει τα 15 μl H<sub>2</sub>O.

## Δ.2 Εγχάραξη σε αντιδραστήρα ICP – Ελλειψομετρία.

Η επίδραση της υγρασίας στο διάλυμα της πυριτίωσης μελετάται επίσης και σε αντιδραστήρα υψηλής πυκνότητας πλάσματος με τη βοήθεια ελλειψομετρίας η οποία πραγματοποιείται in situ κατά τη διάρκεια της εγχάραξης.

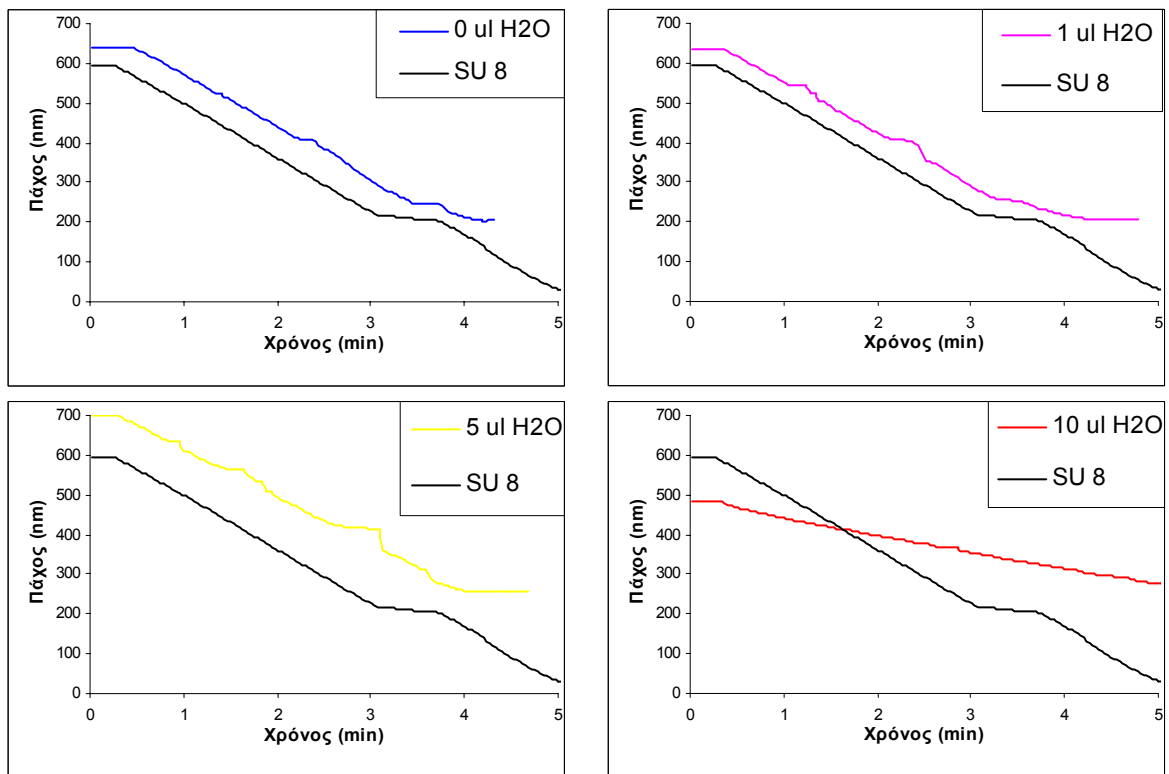
Η διαδικασία για την παρασκευή των υμενίων είναι όμοια αυτήν που ακολουθείται κατά την μελέτη σε αντιδραστήρα RIE με τη βοήθεια συμβολομετρίας laser. Οι συνθήκες κάτω από τις οποίες πραγματοποιήθηκε η εγχάραξη εμφανίζονται στον πίνακα 5.6.

*Πίνακας 5.6 Συνθήκες Εγχάραξης ICP*

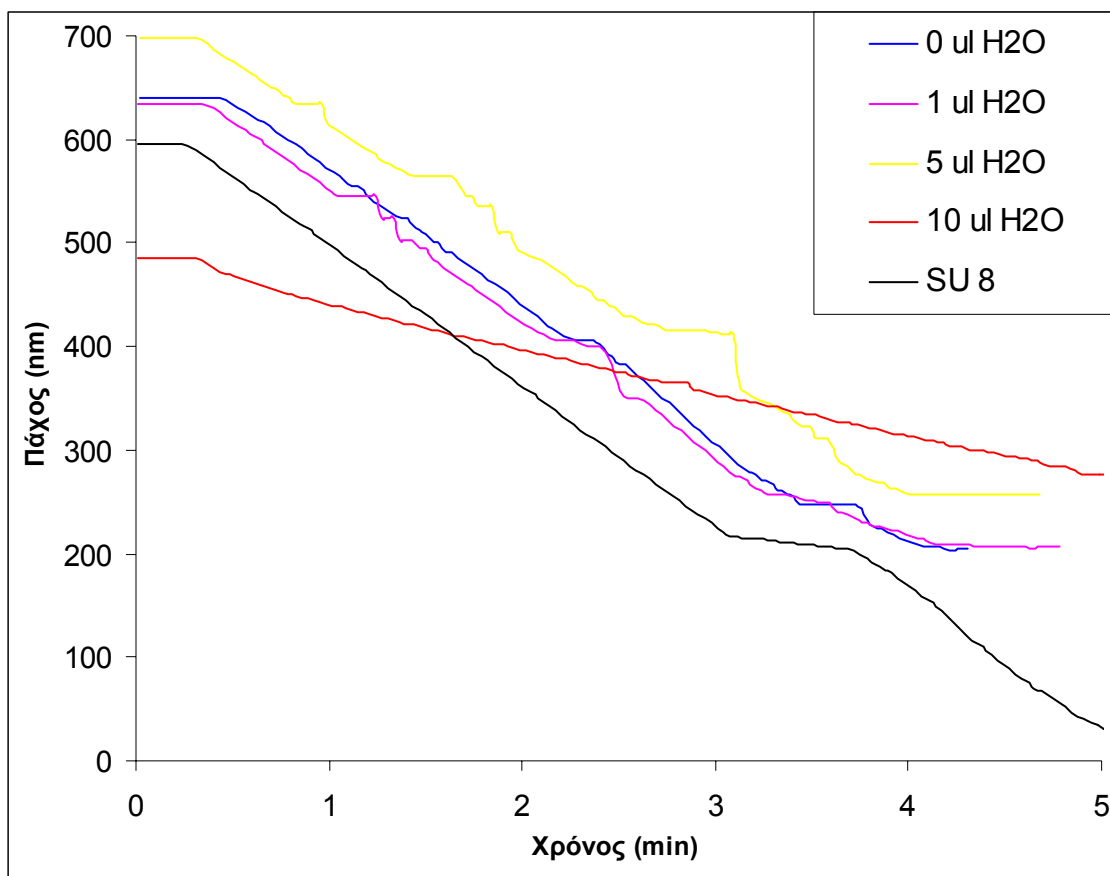
Συνθήκη	Τιμή
Ισχύς	400 W
Πίεση	1,33 Pa
Ροή Οξυγόνου	100 sccm
DC BIAS	100 V
Θερμοκρασία	15 °C

### **Τρίτη Σειρά Πειραμάτων**

Στην πρώτη σειρά πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα τα οποία περιείχαν 0, 1, 5, 10 μl H<sub>2</sub>O στην προαναφερθείσα συνταγή πυριτίωσης. Τα αποτελέσματα της ελλειψομετρίας κατά την εγχάραξη συγκρινόμενα με το υμένιο καθαρού πολυμερούς απεικονίζονται στα διαγράμματα που ακολουθούν.



Σχήμα 5.9 Διαγράμματα ελλειψομετρίας κατά την εγχάραξη



Σχήμα 5.10 Σύγκριση των διαγραμμάτων ελλειψομετρίας κατά την εγχάραξη

Η ελλειγομετρία δίνει τη δυνατότητα να λαμβάνεται το πάχος πριν από την εγχάραξη για κάθε υμένιο όπως επίσης και μετά από αυτήν, καθώς μετρά τη μεταβολή του πάχους συναρτήσει του χρόνου. Με τον τρόπο αυτό λαμβάνεται ακόμη μια ένδειξη για την αντοχή του υμενίου στην εγχάραξη με πλάσμα επιπρόσθετα του ρυθμού εγχάραξης που εμφανίζεται στα διαγράμματα.

**Πίνακας 5.7 Μέτρηση πάχους Υμενίων**

α/α	H <sub>2</sub> O (μl)	Πάχος μετά την Πυριτίωση (nm)	Πάχος μετά την Εγχάραξη (nm)	Παρατηρήσεις
1	0	640	205	Πλήρη Εγχάραξη του υμενίου με τρόπο παρόμοιο του μη πυριτωμένου. Ίδιος ρυθμός εγχάραξης.
2	1	633	207	Πλήρη Εγχάραξη του υμενίου με τρόπο παρόμοιο του μη πυριτωμένου. Ίδιος ρυθμός εγχάραξης.
3	5	699	257	Πλήρη Εγχάραξη του υμενίου με τρόπο παρόμοιο του μη πυριτωμένου. Ίδιος ρυθμός εγχάραξης.
4	10	484	275	Μικρότερος ρυθμός εγχάραξης. Μεγάλη απώλεια πάχους κατά την πυριτίωση.

*Αρχικό πάχος υμενίου 710 nm. Τα δείγματα δεν απέθισαν να ολοκληρώσουν την εγχάραξη καθώς δεν κρίνεται αναγκαίο εφόσον οι ζητούμενες πληροφορίες λαμβάνονται μέσω του ρυθμού εγχάραξης.*

Σημείωση: Θα πρέπει να διευκρινιστεί ότι οι επίπεδες περιοχές που εμφανίζονται στα διαγράμματα οφείλονται σε πτώση τάσης του αντιδραστήρα κατά τη διάρκεια της εγχάραξης και όχι σε αντοχή του υλικού στην ίδια την διαδικασία.

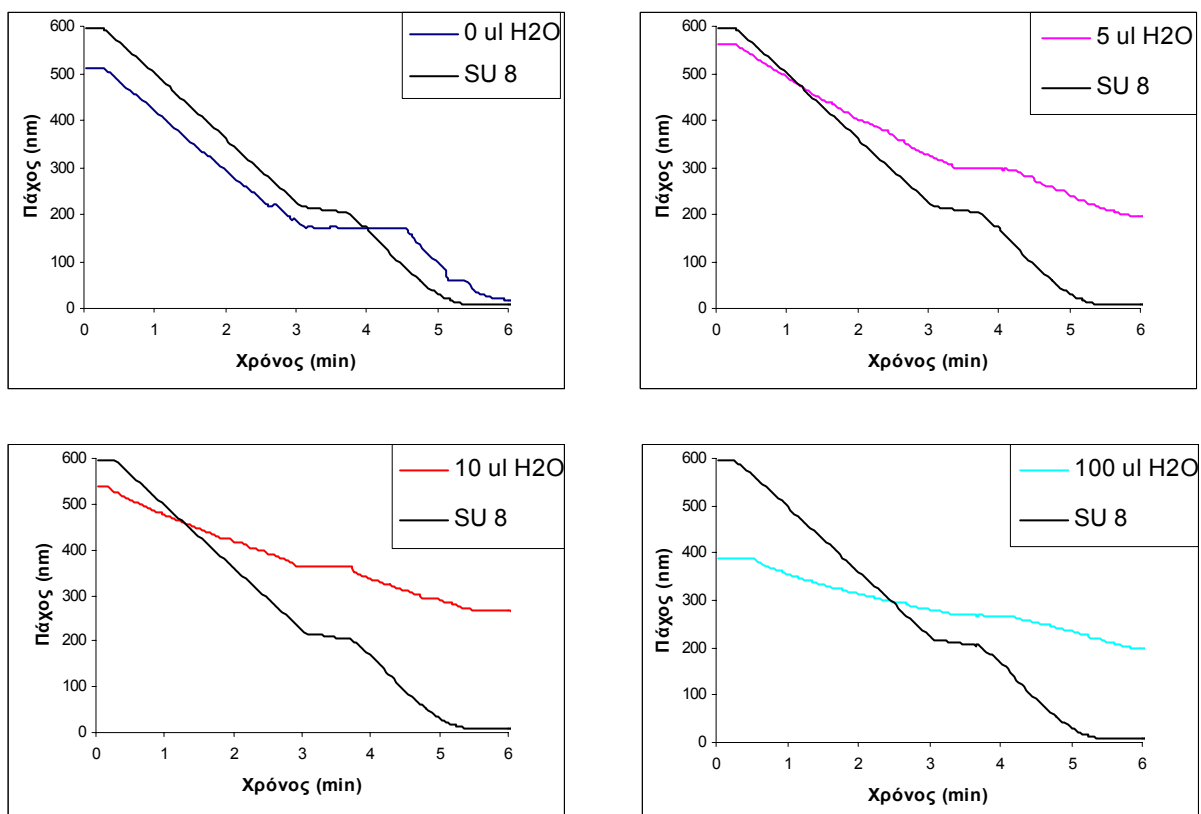
Παρατηρείται λοιπόν ότι το υμένιο το οποίο υφίσταται πυριτίωση με ξηρό διάλυμα (χωρίς υγρασία), **εγχαράσσεται με τον ίδιο ακριβώς ρυθμό με τον οποίο εγχαράσσεται και το δείγμα του αρχικού υμενίου του διαλύματος της ρητίνης EPON SU-8.** Αποδεικνύεται με τον τρόπο αυτό η **ανάγκη της ύπαρξης ποσοστού υγρασίας στο διάλυμα πυριτίωσης** για να λάβει χώρα η επιφανειακή πυριτίωση στο φωτοπολυμερές και επιβεβαιώνονται τα αποτελέσματα τα οποία εξήχθησαν από τις μετρήσεις της συμβολομετρίας.

Η ίδια συμπεριφορά παρατηρείται και στα υμένια τα οποία υφίστανται πυριτίωση με διαλύματα που περιέχουν 1 και 5 μl H<sub>2</sub>O.

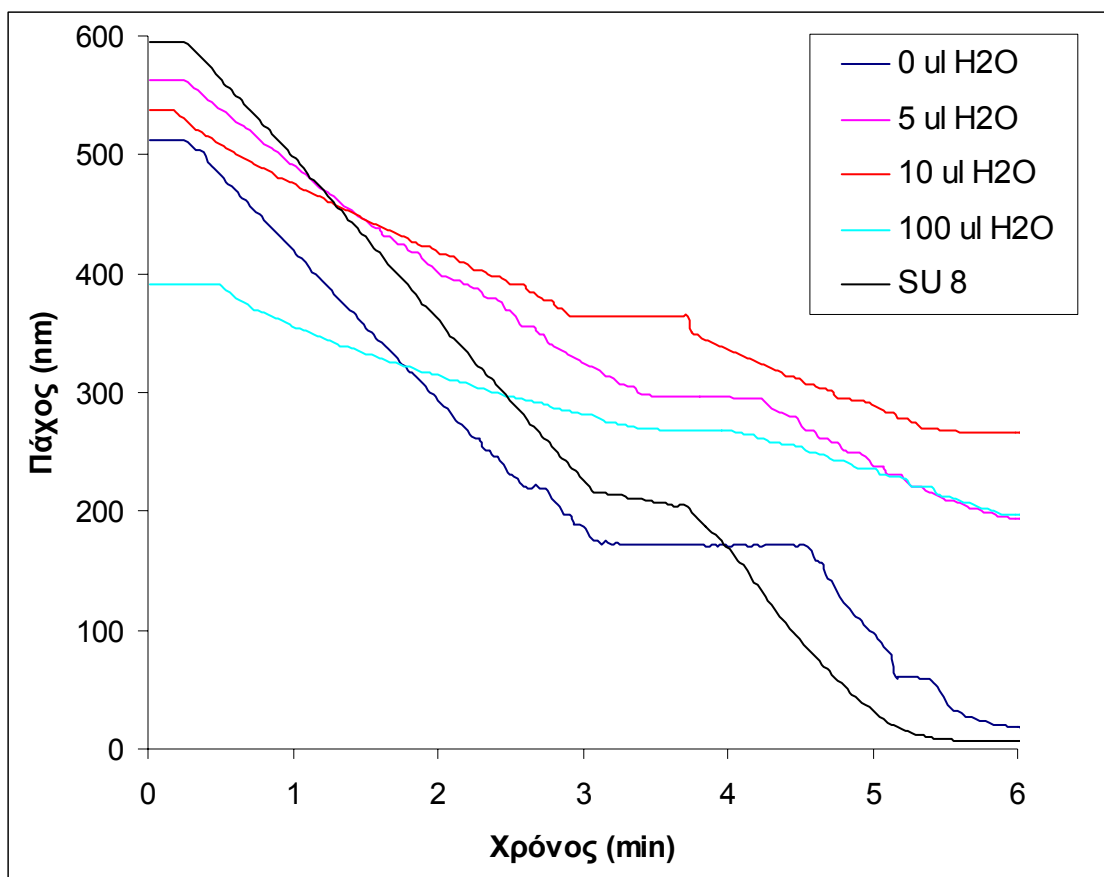
Στο υμένιο το οποίο υπέστη πυριτίωση με διάλυμα που περιείχε 10  $\mu\text{l}$   $\text{H}_2\text{O}$  εμφανίζει μικρότερο ρυθμό εγχάραξης. Το πρόβλημα το οποίο παρατηρείται είναι η μεγάλη απώλεια πάχους του υμενίου κατά την πυριτίωση (226 nm).

### Τέταρτη Σειρά Πειραμάτων

Στην δεύτερη σειρά πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα τα οποία περιείχαν 0, 5, 10, 100  $\mu\text{l}$   $\text{H}_2\text{O}$  στην προαναφερθείσα συνταγή πυριτίωσης. Τα αποτελέσματα της ελλειψομετρίας κατά την εγχάραξη συγκρινόμενα με το υμένιο καθαρού πολυμερούς απεικονίζονται στα διαγράμματα που ακολουθούν.



*Σχήμα 5.11 Διαγράμματα ελλειψομετρίας κατά την εγχάραξη*



Σχήμα 5.12 Σύγκριση των διαγραμμάτων ελλειψομετρίας κατά την εγχάραξη

Πίνακας 5.8 Μέτρηση πάχους Υμενίων

α/α	H <sub>2</sub> O (μl)	Πάχος μετά την Πυριτίωση (nm)	Πάχος μετά την Εγχάραξη (nm)	Παρατηρήσεις
1	0	512	11	Πλήρη Εγχάραξη του υμενίου με τρόπο παρόμοιο του μη πυριτωμένου. Ίδιος ρυθμός εγχάραξης.
2	5	563	193	Ρυθμός εγχάραξης καλύτερος του διαλύματος 0 μl H <sub>2</sub> O.
3	10	537	265	Καλή αντοχή στην εγχάραξη.
4	100	390	74	Ικανοποιητική αντοχή στην εγχάραξη. Μεγάλη απώλεια πάχους κατά την πυριτίωση. Κακή επιφάνεια μετά την πυριτίωση.

Αρχικό πάχος υμενίου 596 nm

Τα δείγματα δεν απέθισαν να ολοκληρώσουν την εγχάραξη καθώς δεν κρίνεται αναγκαίο εφόσον οι ζητούμενες πληροφορίες λαμβάνονται μέσω του ρυθμού εγχάραξης.

Επιβεβαιώνεται και σε αυτή τη σειρά των πειραμάτων ότι το υμένιο το οποίο υφίσταται πυριτίωση με ξηρό διάλυμα (χωρίς υγρασία), εγχάρασσεται με τον ίδιο ακριβώς ρυθμό με τον οποίο εγχάρασσεται και το δείγμα του αρχικού υμενίου

του διαλύματος της ρητίνης EPON SU-8. Είναι επομένως επιβεβλημένη η **ανάγκη της ύπαρξης ποσοστού υγρασίας στο διάλυμα πυριτίωσης** για να λάβει χώρα η επιφανειακή πυριτίωση στο φωτοπολυμερές.

Το υμένιο το οποίο υφίσταται πυριτίωση με το διάλυμα που περιέχει τα 5 μl H<sub>2</sub>O δεν αντιστέκεται στην εγχάραξη ικανοποιητικά παρά μόνον σε ένα πολύ μικρό βαθμό, ώστε στο τέλος της εγχάραξης να έχει παραμείνει ένα πολύ λεπτό στρώμα.

Το υμένιο το οποίο υφίσταται πυριτίωση με το διάλυμα που περιέχει τα 10 μl H<sub>2</sub>O εμφανίζει την καλύτερη συμπεριφορά κατά τη διεξαγωγή του πειράματος. **Η αντίσταση στην εγχάραξη είναι η καλύτερη** μαζί με αυτή του υμενίου που παράχθηκε από το διάλυμα το οποίο περιείχε 100 μl H<sub>2</sub>O. Επίσης παρατηρείται πιο σχετικά ομοιόμορφη επιφάνεια στο υμένιο μετά από την πυριτίωση και σαφώς μικρότερη απώλεια υλικού από το διάλυμα των 100 μl H<sub>2</sub>O.

Το υμένιο το οποίο υφίσταται πυριτίωση με το διάλυμα που περιέχει τα 100 μl H<sub>2</sub>O παρότι εμφανίζει πολύ καλή αντοχή στην εγχάραξη παρουσιάζει πολύ μεγάλη απώλεια πάχους υμενίου.

### **Δ.3 Φασματοσκοπία FT – IR**

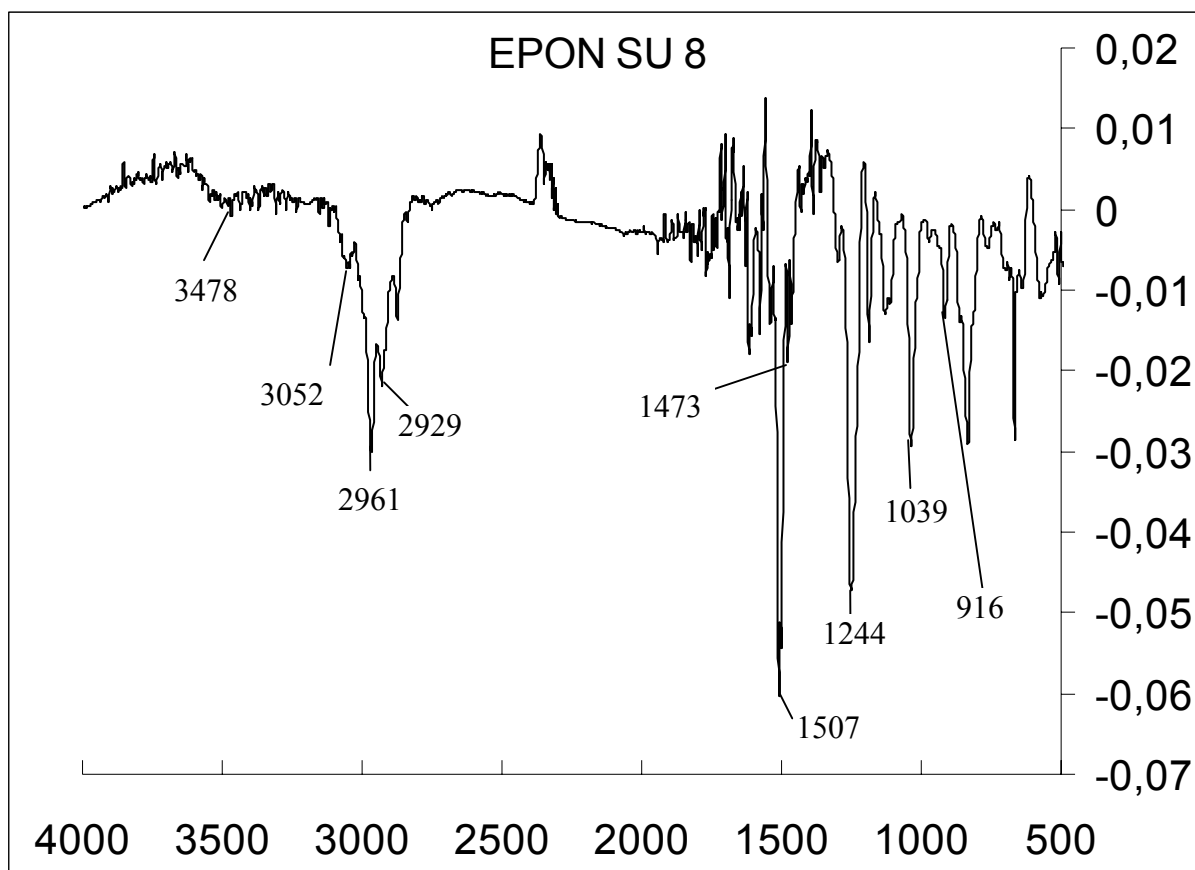
Η μελέτη της επίδρασης της υγρασίας στο διάλυμα της πυριτίωσης ολοκληρώνεται με τη βοήθεια της φασματοσκοπίας FT – IR. Οι μετρήσεις πραγματοποιούνται *ex situ* καθώς αρχικά παρασκευάζονται υμένια τα οποία πυριτιώνονται με διαλύματα που έχουν διαφορετικές περιεκτικότητες υγρασίας και αργότερα μελετώνται οι διαφορές που συμβαίνουν στα υμένια.

Η διαδικασία παρασκευής υμενίων είναι όμοια με την προαναφερθείσα. Οι μετρήσεις λαμβάνουν χώρα σε περιβάλλον αζώτου το οποίο διοχετεύεται στο θάλαμο όπου πραγματοποιείται η μέτρηση για την αποφυγή εμφάνισης θορύβου λόγω υγρασίας.

#### **Πέμπτη Σειρά Πειραμάτων**

Στην πρώτη σειρά πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα τα οποία περιείχαν 0, 5, 10, 15, 100 μl H<sub>2</sub>O στην προαναφερθείσα συνταγή πυριτίωσης. Τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας FT – IR απεικονίζονται στα παρακάτω διαγράμματα. Η μέτρηση πραγματοποιείται αμέσως μετά από την πυριτίωση των υμενίων.

Αρχικά και ως φάσμα αναφοράς ως προς τις χαρακτηριστικές κορυφές μετράται η απορρόφηση του υμενίου του διαλύματος της καθαρής ρητίνης με φάσμα αναφοράς αυτό του περιβάλλοντος μέτρησης.

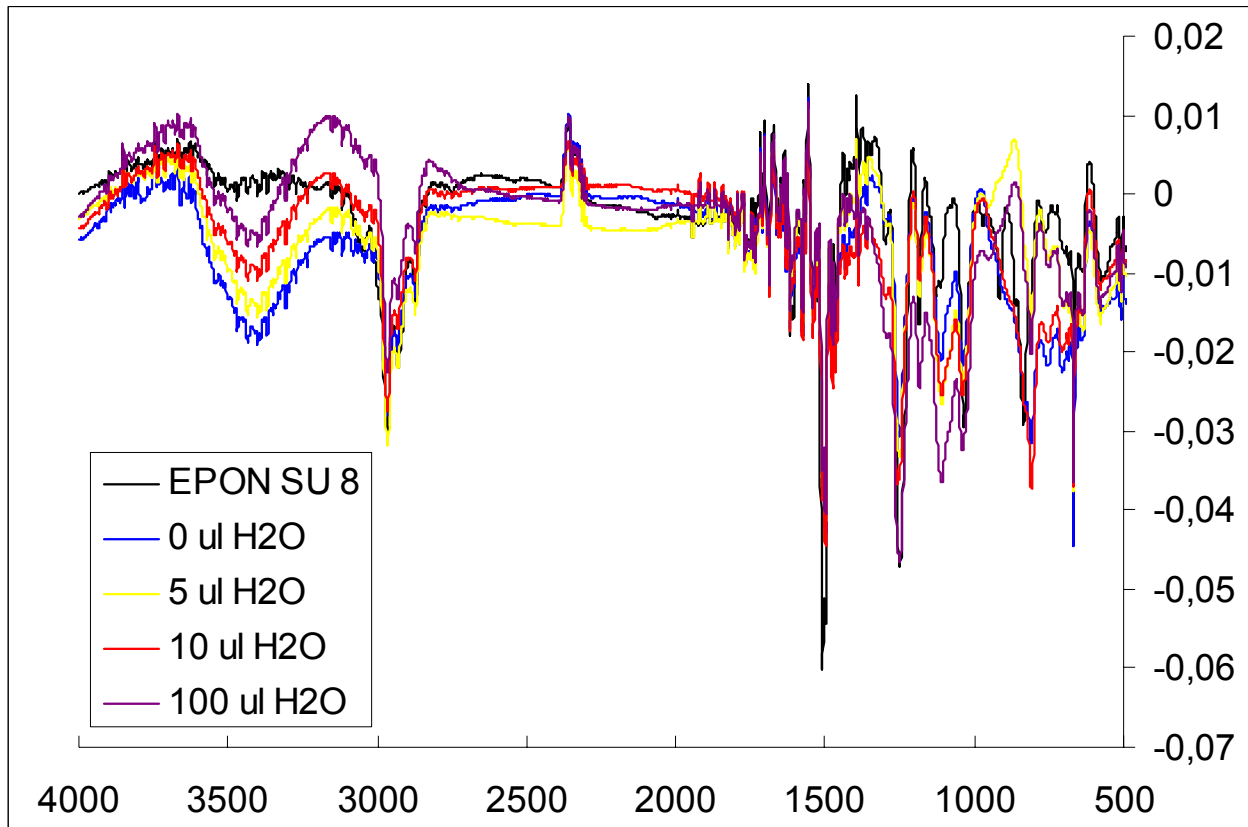


*Σχήμα 5.13 Φάσμα FT-IR της καθαρής ρητίνης*

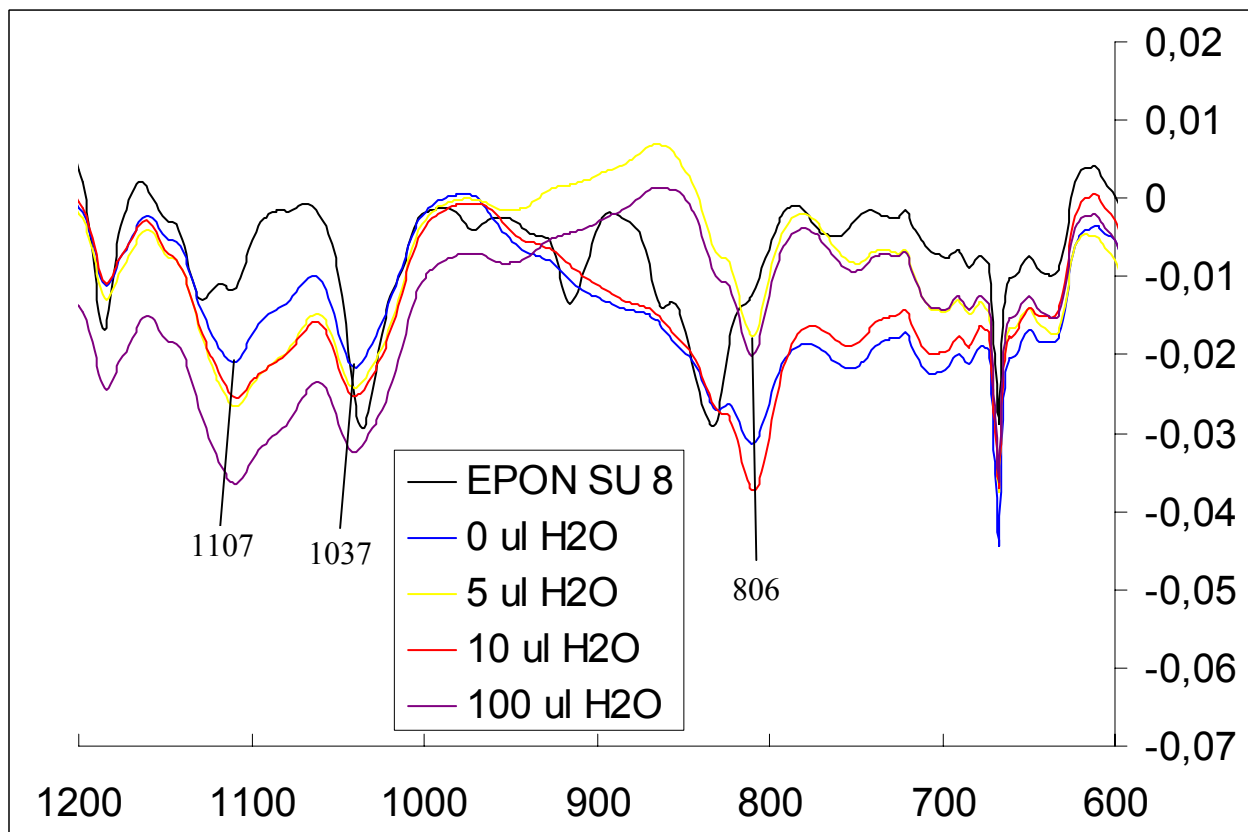
Αρχικά λαμβάνεται το φάσμα του υμενίου της καθαρής ρητίνης EPON SU-8. Σε αυτό παρατηρούνται οι εξής κορυφές:

- Στα  $3478\text{ cm}^{-1}$  η οποία οφείλεται σε δεσμό O – H.
- Στα  $3053\text{ cm}^{-1}$  η οποία οφείλεται σε αρωματικό δεσμό C – H.
- Στα  $2961\text{ cm}^{-1}$  η οποία οφείλεται σε αλειφατικό δεσμό C – H.
- Στα  $2929\text{ cm}^{-1}$  η οποία οφείλεται σε αλειφατικό δεσμό C – H.
- Στα  $1507\text{ cm}^{-1}$  η οποία οφείλεται σε αρωματικό δεσμό C – C.
- Στα  $1473\text{ cm}^{-1}$  η οποία οφείλεται σε δεσμό κάμψης C – H.
- Στα  $1244\text{ cm}^{-1}$  η οποία οφείλεται στον τριμελή δακτύλιο του εποξειδικού μεταξύ C και O.
- Στα  $1039\text{ cm}^{-1}$  η οποία οφείλεται σε αιθερικό δεσμό C – O.
- Στα  $916\text{ cm}^{-1}$  η οποία οφείλεται στον τριμελή δακτύλιο του εποξειδικού μεταξύ C και O.





Σχήμα 5.14 Σύγκριση φασμάτων FT-IR των παραχθέντων υμενίων



Σχήμα 5.15 Μεγέθυνση του παραπάνω σχήματος στην περιοχή ενδιαφέροντος

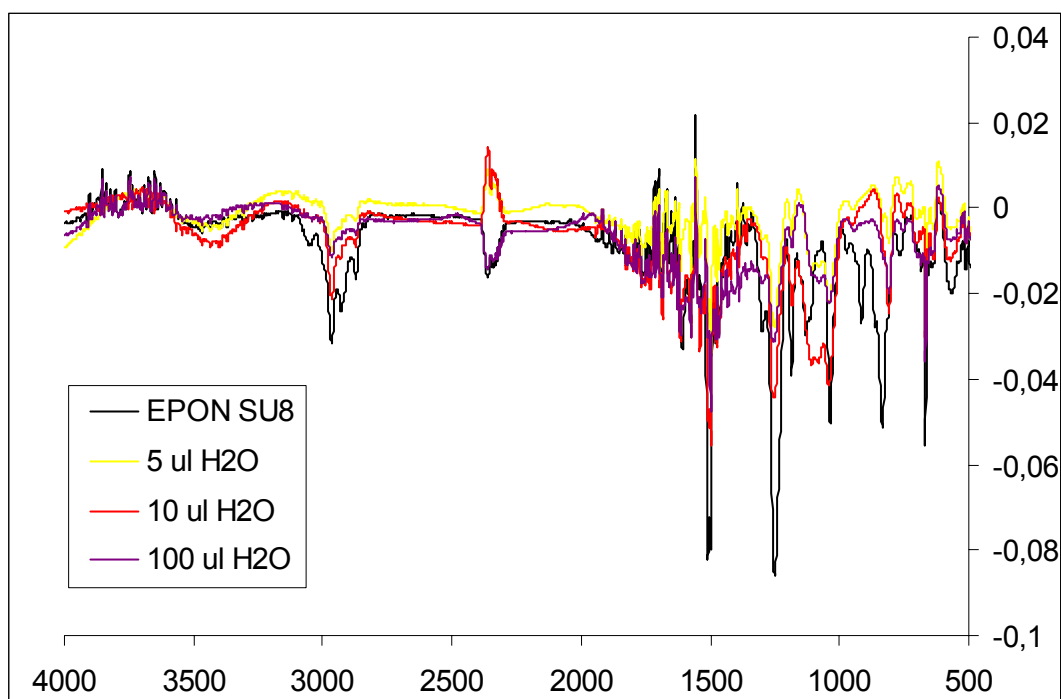
Έπειτα λαμβάνονται τα φάσματα των πυριτωμένων με τα διάφορα διαλύματα υμενίων (Σχήματα 5.14, 5.15), με φάσμα αναφοράς αυτό του περιβάλλοντος μέτρησης. Σε αυτά παρατηρούνται οι εξής χαρακτηριστικές κορυφές:

- Στα  $1107\text{ cm}^{-1}$  η οποία οφείλεται σε δεσμό Si – O.
- Στα  $1037\text{ cm}^{-1}$  η οποία οφείλεται στο δίκτυο Si – O – Si.
- Στα  $806\text{ cm}^{-1}$  η οποία οφείλεται στους δεσμούς Si – C και Si – O – Si.

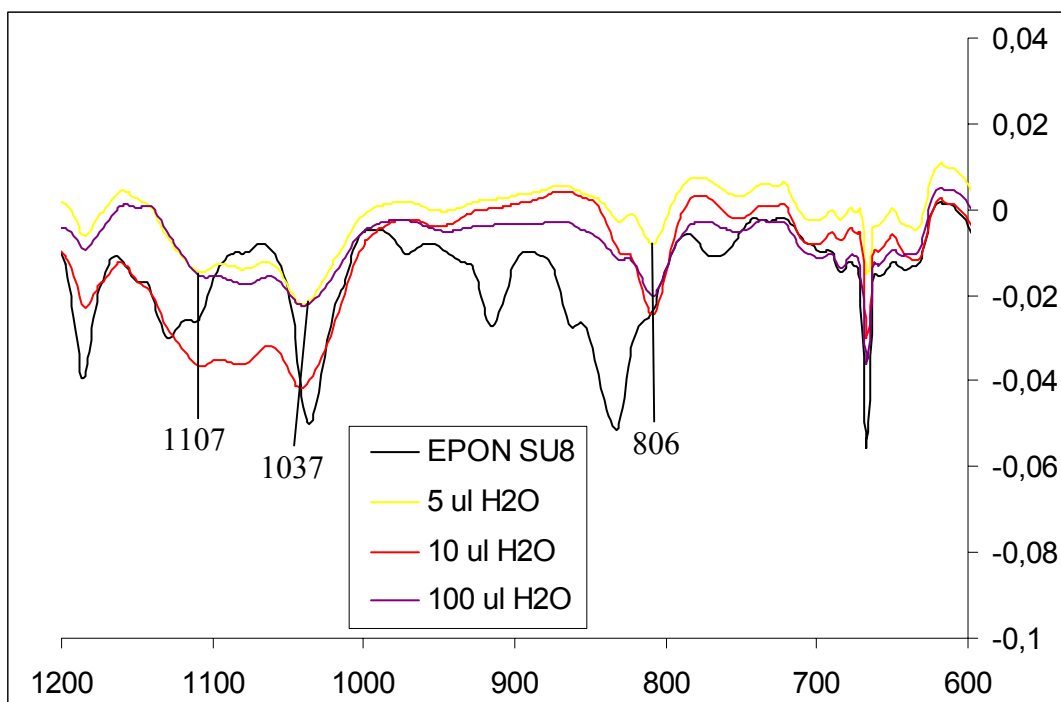
Από τα φάσματα και μετά την ανάλυση των πιο χαρακτηριστικών κορυφών παρατηρούμε ότι δεν μπορούμε να εξάγουμε κάποιο ασφαλές συμπέρασμα όσον αφορά το βέλτιστο ποσοστό υγρασίας για το διάλυμα της πυριτίωσης. Σε δυο από τις χαρακτηριστικές κορυφές του πυριτωμένου ( $1107, 1037\text{ cm}^{-1}$ ) εμφανίζεται το υμένιο το οποίο παράχθηκε από το διάλυμα που περιέχει 100 μl H<sub>2</sub>O να έχει περισσότερο πυρίτιο (μεγαλύτερο εύρος κορυφών) με αυτά των 10 μl και 5 μl να ακολουθούν, ενώ στην τρίτη χαρακτηριστική κορυφή ( $806\text{ cm}^{-1}$ ) αυτό των 10 μl εμφανίζεται να έχει την καλύτερη συμπεριφορά.

#### **Έκτη Σειρά Πειραμάτων**

Στην δεύτερη σειρά πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα τα οποία περιείχαν 5, 10, 15, 100 μl H<sub>2</sub>O στην προαναφερθείσα συνταγή πυριτίωσης. Η μέτρηση πραγματοποιείται μετά από πυριτίωση και εγχάραξη των υμενίων (εκτός αυτού της ρητίνης) τα οποία δεν αφέθησαν να χάσουν όλο το πάχος τους παρά μόνο ένα μόνο μέρος του.



**Σχήμα 5.16** Σύγκριση φασμάτων FT-IR των παραχθέντων υμενίων



*Σχήμα 5.17 Μεγέθυνση του παραπάνω σχήματος στην περιοχή ενδιαφέροντος*

Λαμβάνοντας τα φάσματα των πυριτωμένων με τα διάφορα διαλύματα υμενίων (Σχήματα 5.16, 5.17), με φάσμα αναφοράς αυτό του περιβάλλοντος μέτρησης. Σε αυτά παρατηρούνται οι εξής χαρακτηριστικές κορυφές:

- Στα  $1107\text{ cm}^{-1}$  η οποία οφείλεται σε δεσμό Si – O.
- Στα  $1037\text{ cm}^{-1}$  η οποία οφείλεται στο δίκτυο Si – O – Si.
- Στα  $806\text{ cm}^{-1}$  η οποία οφείλεται στους δεσμούς Si – C και Si – O – Si.

Οι κορυφές αυτές είναι ίδιες με αυτές που ελήφθησαν στην προηγούμενη σειρά πειραμάτων. Σε αυτές παρατηρείται ότι στο υμένιο που κατασκευάστηκε με το διάλυμα το οποίο περιείχε **10  $\mu\text{l}$   $\text{H}_2\text{O}$**  (στην προαναφερθείσα συνταγή πυριτίωσης) εμφανίζεται μεγαλύτερο εύρος, υποδεικνύοντας ότι **σε αυτό υπήρξε εισαγωγή μεγαλύτερου ποσοστού πυριτίου.**

#### **Δ.4 Μελέτη συναρτήσεως του χρόνου.**

Για να αποκτηθεί μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα όσον αφορά την επίδραση της υγρασίας στο διάλυμα της πυριτίωσης με γνώμονα πάντα την βελτιστοποίηση και την επαναληψιμότητα της διαδικασίας, θα πρέπει να μελετηθεί εάν αυτή η επίδραση αυξάνει δυναμικά με το χρόνο. Εάν το διάλυμα υφίσταται δυναμική επίδραση και η

υγρασία συνεχίζει να επιδρά στο διάλυμα επί μακρόν, τότε θα είναι πολύ δύσκολη η επαναληψιμότητα της διεργασίας.

Για να μελετηθεί εάν η επίδραση της υγρασίας στο διάλυμα της πυριτίωσης είναι δυναμική ακολουθείται η εξής διαδικασία.

Αρχικά επιστρώνονται σε υποστρώματα Si πέντε υμένα με διάλυμα της ρητίνης. Η διαδικασία είναι παρόμοια με αυτή που ακολουθείται και στις προηγούμενες διεργασίες. Δημιουργείται έπειτα διάλυμα με το οποίο θα πυριτωθούν τα υμένα. Η σύσταση του διαλύματος είναι 10% PGMEA, 5% DMDCS και 85% n-Decane (δεν χρησιμοποιείται η ίδια σύσταση καθώς είχε προηγηθεί χρονικά η μελέτη για τη βελτιστοποίησή της συνταγής πυριτίωσης). Σύμφωνα με την μελέτη που προηγήθηκε όσον αφορά το βέλτιστο ποσοστό της υγρασίας, τοποθετούμε αναλογικά την ίδια ποσότητα υγρασίας με αυτή του διαλύματος το οποίο περιείχε 10 μl H<sub>2</sub>O μέσα στον συνολικό του όγκο.

Πραγματοποιείται διαδοχικά πυριτίωση στα πολυμερικά υμένα σε διακριτούς επιλεγμένους χρόνους και μετράται η αντοχή στην εγχάραξη σε αντιδραστήρα RIE με τη βοήθεια συμβολομετρίας και με μέτρηση του πάχους πριν και μετά την πυριτίωση. Οι επιλεγμένοι χρόνοι είναι (α) Αμέσως (0 s), (β) 30 min, (γ) 1 h, (δ) 3 h και (ε) 24 h.

**Πίνακας 5.9** Μέτρηση πάχους Υμενίων

α/α	Χρόνοι	Πάχος πριν την Πυριτίωση (nm)	Πάχος μετά την Πυριτίωση (nm)	Πάχος μετά την Εγχάραξη (nm)
1	0	581	626	618
2	30 min	590	622	523
3	1 h	576	692	649
4	3 h	585	646	596
5	24 h	649	721	705

Σύμφωνα με τις μετρήσεις παρατηρείται **όμοια συμπεριφορά σε όλα τα υμένα.**

Συμπεραίνεται λοιπόν ότι **δεν υφίσταται δυναμική επίδραση** της υγρασίας στο διάλυμα της πυριτίωσης. **Η πάροδος του χρόνου δεν δείχνει να επηρεάζει την επίδραση της υγρασίας στο διάλυμα πυριτίωσης.**

## Δ.5 Σύνοψη

Η μελέτη της επίδρασης της υγρασίας στο διάλυμα της πυριτίωσης έδειξε ότι η ύπαρξη υγρασίας παίζει σημαντικό ρόλο στην πυριτίωση ως διεργασία. Το διάλυμα χωρίς υγρασία επέτυχε στο να πυριτώσει τα εκάστοτε πολυμερικά υμένια. Η υγρασία εμφανίζεται να δρα ευεργετικά ως προς την πυριτίωση υμενίου μόνο μέσα σε ένα πολύ μικρό «παράθυρο» τιμών. Η βέλτιστη τιμή της υγρασίας για το διάλυμα της πυριτίωσης είναι 0,67% επί του βάρους του DMDCS.

Ο μηχανισμός της αντίδρασης που λαμβάνει χώρα είναι άγνωστος και θα πρέπει περαιτέρω να μελετηθεί με χρήση φασματοσκοπίας NMR σε διάφορα στάδιά της.

Μια προσέγγιση του ποιος είναι ο μηχανισμός ο οποίος διέπει την αντίδραση παρουσία υγρασίας, είναι ότι η υγρασία δημιουργεί μεγάλα μόρια (ή συσσωματώματα) τα οποία περιέχουν Si. Αυτά εισέρχονται μέσα στο υμένιο (επιφανειακά), υποβοηθούμενα από τον διαλύτη (PGMEA), όπου αντιδρούν με τα μόρια της ρητίνης (το Si αντικαθιστά το O του εποξειδικού δακτυλίου), έτσι ώστε να υφίσταται επιφανειακή πυριτίωση στο υμένιο του φωτοπολυμερούς. Η περαιτέρω αύξηση της υγρασίας θα οδηγήσει στη δημιουργία ακόμη μεγαλύτερων σε μέγεθος μορίων τα οποία δεν μπορούν να εισέλθουν μέσα στο πολυμερές και να αντιδράσουν, ενώ το μη επαρκές ποσοστό υγρασίας θα οδηγήσει σε ελάχιστο ποσοστό ύπαρξης τέτοιων μορίων και επομένως σε μη ικανοποιητική επιφανειακή πυριτίωση (γεγονός το οποίο εκλαμβάνεται πειραματικά ως μη ικανοποιητική επιφανειακή πυριτίωση).

Μια δεύτερη προσέγγιση είναι η εξής. Το νερό σε μικρή ποσότητα αδυνατίζει το δεσμό Si-Cl. Δηλαδή ότι δημιουργείται δεσμός υδρογόνου του H του νερού με το Cl, έχοντας ως αποτέλεσμα να αδυνατίζει ο δεσμός Si-Cl και με τον τρόπο αυτό το Si γίνεται ισχυρά δ<sup>+</sup> και προσβάλλει το O του εποξειδικού δακτυλίου. Το Cl που απελευθερώνεται μπορεί να προσβάλλει τον C του εποξειδικού δακτυλίου (που βρίσκεται δίπλα στο O) και είτε να παραμένει εκεί ή να αποχωρεί ως HCl αφήνοντας πίσω έναν διπλό δεσμό. Εναλλακτικά στον C μπορεί να προσβάλλει το O του νερού. Η απουσία της υγρασίας δεν επιτρέπει αυτή την αλληλουχία των αντιδράσεων, ενώ ελάχιστη ποσότητα υγρασίας επιδρά με αυτόν τον τρόπο, όμως είναι αρκετά ασθενής και σε τέτοιο βαθμό ώστε τα αποτελέσματά της (πυριτίωση) να μην φαίνονται. Όταν το νερό βρίσκεται σε μεγαλύτερη ποσότητα υδρολύει το χλωροσιλάνιο (DMDCS), δηλαδή ο δεσμός Si-Cl λύεται και δημιουργείται δεσμός Si-OH ή Si-O-Si. Δηλαδή το O του νερού προσβάλλει το Si και το Cl πιθανόν αποχωρεί ως HCl. Η καινούρια

ένωση όμως είναι λιγότερο δραστική και δεν επιτίθεται το Si στο O του εποξειδικού (μη πυριτίωσης). Αυτή η προσέγγιση ίσως να εξηγεί και το γεγονός της μη καταστροφής του διαλύματος της πυριτίωσης που περιέχει συγκεκριμένο ποσοστό υγρασίας μετά την πάροδο αρκετών ωρών, το οποίο λαμβάνουμε πειραματικά ως μη δυναμική επίδραση της υγρασίας στο διάλυμα της πυριτίωσης.

Κατά τη διάρκεια της διεργασίας της πυριτίωσης των υμενίων παρατηρούνται κάποια προβλήματα. Το βασικότερο είναι η μεγάλη απώλεια πάχους κατά την πυριτίωση των υμενίων στις περισσότερες περιπτώσεις. Επίσης πρόβλημα αποτελεί η ανομοιομορφία των διαλυμάτων που εμφανίζεται σε αρκετές περιπτώσεις μετά την πυριτίωση.

Η απώλεια πάχους οφείλεται πιθανότατα σε μεγάλη συγκέντρωση του διαλύτη στο διάλυμα, το οποίο διαλύει μεγαλύτερο από το επιθυμητό για τη διεργασία μέρος του υμενίου. Η ανομοιομορφία πιθανότατα οφείλεται στην μεταβολή του περιβάλλοντα χώρου γύρω από το υμένιο κατά τη διάρκεια της πυριτίωσης. Αυτό συμβαίνει καθώς χρησιμοποιήθηκε δίσκος Petri μέσα στον οποίο έγινε η διεργασία. Ο δίσκος Petri έχει μικρό βάθος και αφήνει το δείγμα εκτεθειμένο σε επιφανειακές αλλαγές. Καθώς τα πειράματα της πυριτίωσης πραγματοποιήθηκαν σε απαγωγό, πιθανολογούμε ότι τα ρεύματα αέρα αναταράσσουν την επιφάνεια δημιουργώντας ανομοιομορφία. Το γεγονός ότι τα πειράματα τα οποία πραγματοποιήθηκαν μέσα σε ποτήρι ζέσης (με μεγάλο βάθος) δεν έδειξαν καμία ανομοιομορφία, ικανοποιεί τις παραπάνω υποθέσεις.

### **Σημείωση:**

Για να μελετηθεί η επίδραση της υγρασίας στο διάλυμα της πυριτίωσης τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν κάτω από τις εξής υποθέσεις:

- (α) Τα μοριακά κόσκινα θεωρήθηκαν ικανά να απορροφήσουν όλη την υγρασία που βρίσκεται μέσα στα αντιδραστήρια.
- (β) Δεν υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των αντιδραστηρίων (PGMEA και n-Decane) και των μοριακών κόσκινων, γεγονός που θα οδηγούσε σε δημιουργία ανεπιθύμητων ενώσεων και θα περιέπλεκε την ανάλυση της επίδρασης της υγρασίας στο διάλυμα.
- (γ) Οποιαδήποτε επιμέρους αντίδραση (π.χ. υδρόλυση) μπορεί να λαμβάνει χώρα στο PGMEA λόγω ενός ποσοστού υγρασίας, είναι ικανή να γίνει στο χρονικό διάστημα το οποίο αφέθηκε να επιδράσει η υγρασία σε αυτό (~ 24 h).

(δ) Η υγρασία που απορροφά το υπόστρωμα (είτε με την αρχική ρητίνη είτε μετά την πυριτίωση) δεν παίζει κάποιο σημαντικό ρόλο όσον αφορά την διαδικασία της πυριτίωσης.

(ε) Δεν έχει απορροφηθεί καθόλου υγρασία από το DMDCS, καθώς εάν είχε συμβεί αυτό θα δημιουργούσε πρόβλημα στο αντιδραστήριο (θα υπήρχε υδρόλυση με την οποία σπάει ο δεσμός Si-Cl και κάνει δεσμό Si-O-Si, γεγονός ανεπιθύμητο καθώς δημιουργεί πρόβλημα στην συνταγή πυριτίωσης και στην ποιότητα του αντιδραστηρίου).

(στ) Ελέγχουμε πλήρως την υγρασία που βρίσκεται μέσα στο διάλυμα, δηλαδή δεν υφίσταται μεγαλύτερο από το επιθυμητό ποσοστό υγρασίας λόγω της ατμόσφαιρας η οποία να επιδρά κατά τη διάρκεια της διαδικασίας, καθώς θέλουμε να γνωρίζουμε ακριβώς το ποσοστό της υγρασίας που βάζουμε στο διάλυμα (κύριος στόχος η επαναληψιμότητα). Ακόμη και αν συμβαίνει αυτό το γεγονός, είναι πλήρως ελεγχόμενο, αποτελώντας ένα συστηματικό σφάλμα στη μελέτη της επίδρασης της υγρασίας, καθώς οι διεργασίες της πυριτίωσης λαμβάνουν χώρα σε χώρο ελεγχόμενης υγρασίας (καθαρός χώρος) η οποία καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων διατηρείται σταθερά.

## **E. Βελτιστοποίηση Σύστασης του Διαλύματος Πυριτίωσης**

Κατά την μελέτη της επίδρασης της υγρασίας στο διάλυμα της πυριτίωσης παρατηρείται μεγάλη απώλεια του υλικού μετά από αυτήν. Πιθανολογείται ότι υπεύθυνη για αυτή την ανεπιθύμητη απώλεια πάχους είναι η μεγάλη συγκέντρωση διαλύτη (PGMEA) μέσα στο διάλυμα πυριτίωσης, καθώς η αρχικά επιλεγμένη σύσταση είχε ανακτηθεί από τη βιβλιογραφία ως η βέλτιστη για τη ρητίνη EPR και όχι για την EPON SU-8. Επομένως καθίσταται αναγκαία η μελέτη της βελτιστοποίησης της σύστασης του κάθε αντιδραστηρίου στο διάλυμα της πυριτίωσης για την χρησιμοποιούμενη ρητίνη (EPON SU-8).

Η συγκέντρωση του διαλύτη παίζει σημαντικό ρόλο στη διεργασία της πυριτίωσης καθώς για να εξαχθεί το βέλτιστο αποτέλεσμα θα πρέπει να ικανοποιούνται κάποιες προϋποθέσεις. Μικρή συγκέντρωση διαλύτη οδηγεί στην μη ικανοποιητική διάλυση της επιφάνειας του πολυμερικού υμενίου, η οποία (διάλυση) είναι αναγκαία σε κάποιο βαθμό έτσι ώστε να είναι δυνατή η εισαγωγή του Si στο υμένιο (στην επιφάνεια). Μεγάλη συγκέντρωση του διαλύτη μπορεί να οδηγεί είτε σε υπερβολική

διόγκωση της επιφάνειας με εισαγωγή στην επιφάνεια διαφόρων ανεπιθύμητων μορίων, είτε σε απώλεια υλικού όπως συμβαίνει και στην περίπτωση η οποία μελετάται. Η βέλτιστη συγκέντρωση του διαλύτη θα οδηγεί στην διόγκωση της επιφάνειας σε κάποιο μικρό βαθμό καθώς θα έχει εισαχθεί η επιθυμητή ποσότητα Si, η οποία είναι σαφώς η μέγιστη δυνατή, σύμφωνα πάντα και με τη συγκέντρωση του μέσου πυριτίωσης.

Για την βελτιστοποίηση της σύστασης του διαλύματος πραγματοποιείται πυριτίωση σε υμένα της EPON SU-8 με διαλύματα τα οποία περιέχουν διαφορετική συγκέντρωση διαλύτη. Η συγκέντρωση του μέσου πυριτίωσης κρατάται σταθερά (5 % του συνολικού όγκου του διαλύματος) καθώς θεωρείται ότι είναι ικανή να προσδώσει το επιθυμητό ποσοστό Si για την διεργασία, όπως επίσης και το ποσοστό της υγρασίας.

Για να επιβεβαιωθεί η υπόθεση ότι η απώλεια υλικού οφείλεται σε μεγάλη συγκέντρωση διαλύτη πραγματοποιείται πυριτίωση σε δυο υμένα EPON SU-8 τα οποία κατόπιν εγχράσσονται σε αντιδραστήρα RIE με πλάσμα οξυγόνου. Οι συγκεντρώσεις διαλύτη/ μη διαλύτη στα διαλύματα είναι (α) 10% PGMEA/ 85% n-Decane (β) 15% PGMEA/ 80% n-Decane. Με τον τρόπο αυτό θα συγκριθούν η αρχικά επιλεγόμενη σύσταση του διαλύματος με χαμηλότερη περιεκτικότητα σε διαλύτη (PGMEA).

Οι συνθήκες κάτω από τις οποίες πραγματοποιήθηκε η εγχάραξη εμφανίζονται στον πίνακα 5.10.

**Πίνακας 5.10** Συνθήκες εγχάραξης RIE

Συνθήκη	Τιμή
Ισχύς	400 W
Πίεση	10 mTorr
Ροή Οξυγόνου	100 sccm
DC BIAS	500 V

Τα αποτελέσματα φαίνονται στον πίνακα 5.11.

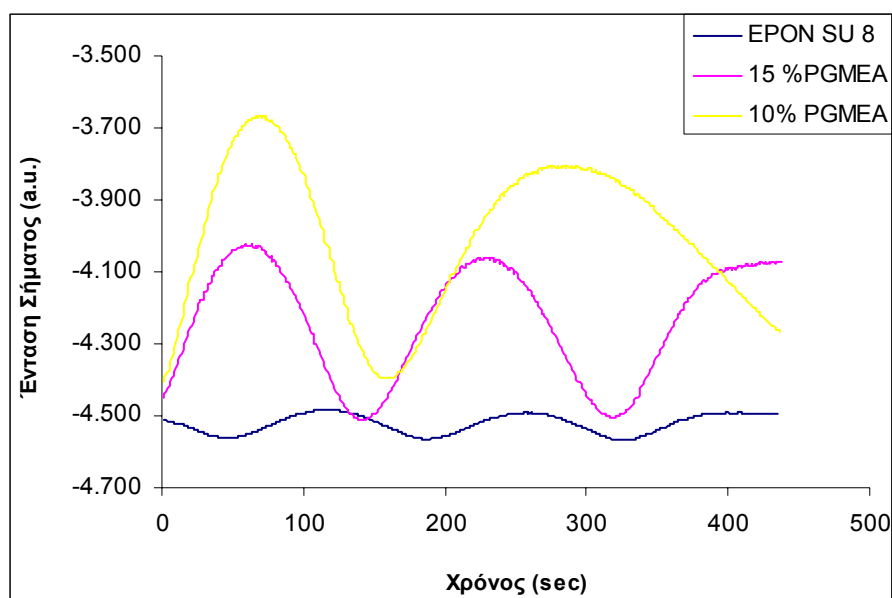


**Πίνακας 5.11** Μέτρηση πάχους Υμενίων

α/α	Δείγμα	Πάχος μετά την Πυριτίωση (Å)	Πάχος μετά την Εγχάραξη (Å)
1	EPON SU-8	5094	-
2	15 % PGMEA	4752	-
3	10 % PGMEA	5192	1928

Τα πάχη μετρώνται με τη βοήθεια προφίλομέτρου

Έπειτα πραγματοποιείται εγχάραξη σε αντιδραστήρα RIE και με τη βοήθεια της συμβολομετρίας λαμβάνουμε το διάγραμμα.



**Σχήμα 5.18** Συμβολομετρικά διαγράμματα κατά την εγχάραξη

Σύμφωνα με αυτά παρατηρούμε ότι δεν υπάρχει ικανοποιητική αντοχή στην εγχάραξη σε κανένα από τα δυο δείγματα. Πιθανότατα υπάρχει κάποιος λάθος κατά τη διεργασία και η επιφανειακή εισαγωγή πυριτίου δεν λαμβάνει χώρα στον επιθυμητό βαθμό.

Η μελέτη επαναλαμβάνεται αυτή την φορά με τρία διαλύματα διαφορετικής σύστασης τα οποία είναι (α) 10% PGMEA/ 85% n-Decane (β) 15% PGMEA/ 80% n-Decane και (γ) 8% PGMEA/ 87% n-Decane. Αρχικά πραγματοποιείται πυριτίωση των υμενίων του EPON SU-8 και κατόπιν εγχάραξη σε αντιδραστήρα RIE.

Οι συνθήκες κάτω από τις οποίες πραγματοποιήθηκε η εγχάραξη εμφανίζονται στον πίνακα 5.12.

**Πίνακας 5.12** Συνθήκες εγχάραξης RIE

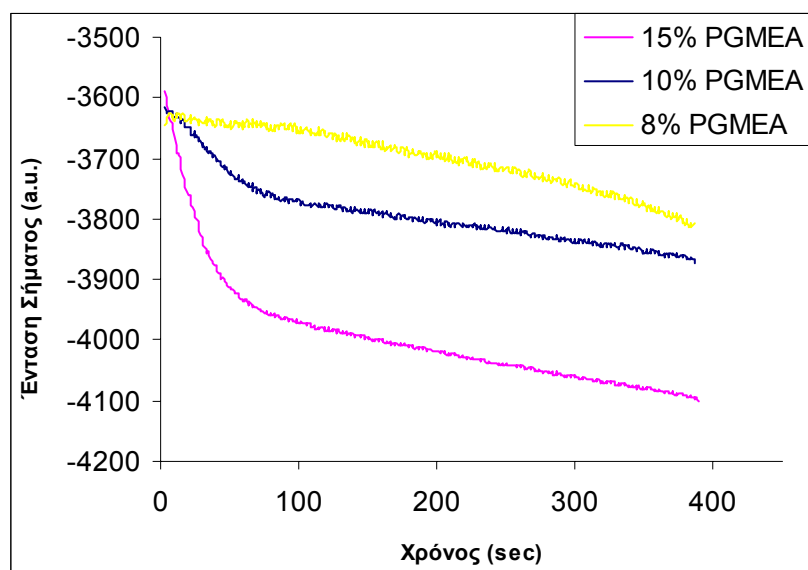
Συνθήκη	Τιμή
Ισχύς	400 W
Πίεση	10 mTorr
Ροή Οξυγόνου	100 sccm
DC BIAS	500 V

Τα αποτελέσματα απεικονίζονται στον πίνακα 5.13.

**Πίνακας 5.13** Μέτρηση πάχους Υμενίων

α/α	Δείγμα	Πάχος μετά την Πυριτίωση (Å)	Πάχος μετά την Εγχάραξη (Å)
1	EPON SU-8	5996	-
2	15 % PGMEA	5626	5608
3	10 % PGMEA	6584	6027
4	8 % PGMEA	6359	5672

Τα πάχη μετρώνται με τη βοήθεια προφίλομέτρου



**Σχήμα 5.19** Συμβολομετρικά διαγράμματα κατά την εγχάραξη

Από τα παραπάνω παρατηρείται ότι το διάλυμα το οποίο περιέχει 15 % PGMEA εμφανίζει μεν αντοχή στην εγχάραξη, αλλά χάνει πάχος μετά την πυριτίωση. Η μεγαλύτερη διόγκωση παρατηρείται στο διάλυμα το οποίο περιέχει 10 % PGMEA. Η αντοχή στην εγχάραξη του υμενίου που υπέστη πυριτίωση από αυτό είναι πολύ καλή. Το διάλυμα το οποίο περιέχει 8 % PGMEA επίσης διογκώνει το υμένιο. Η αντίσταση όμως στην εγχάραξη είναι σαφώς μικρότερη από τα προηγούμενα δείγματα.

Επομένως για να αποφευχθεί η απώλεια υλικού του υμενίου κατά τη διάρκεια της πυριτίωσης και με απώτερο σκοπό την κατά το δυνατόν καλύτερη επιφανειακή πυριτίωση προτείνεται ως **βέλτιστη σύσταση διαλύτη/ μη διαλύτη/ μέσου πυριτίωσης** η σύσταση **10 % PGMEA/ 85 % n-Decane/ 5 % DMDCS**.

## Βιβλιογραφία

45. Ε. Τέγου, «Φυσικοχημεία Πολυμερών σε Διεργασίες Αποτύπωσης Σχήματος Ολοκληρωμένων Κυκλωμάτων», Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα 2000.
46. O. Kirch, K. Elian, K. Siebold, “Feasibility of CARL DUV-Positive Resist for 30-kV Electron Beam Application and Status of Further Resist Development”, *Microel. Eng.*, 57-58 (2001) 579-584.
47. R. Leuschner, E. Schmidt, H. Ohlmeyer, R. Sezi, M. Irmischer, “Bilayer Resist Based on Wet Silylation (CARL Process)”, *Microel. Eng.*, 27 (1995) 385-388.
48. R. Sezi, R. Leuschner, M. Sebald, H. Ahne, S. Birkle, H. Borndorfer, “Aqueous Phase Silylation. A New Route to Plasma Developable High Resolution Resists”, *Microel. Eng.*, 11 (1990) 535-538.
49. K. Elian, M. Irmischer, J. Butschke, F. Letzkus, C. Reuter, R. Springer, *J. Vac. Sci. Technol. B* 17(6), Nov/Dec 1999.
50. E. Richter, S. Hien, M Sebald, “Acid Diffusion Analysis in the Chemically Amplified CARL Resist”,
51. J.M. Shaw, M. Hatzakis, E.D. Babich, J.R. Parasczak, D.F. Witman, and K.J. Stewart, A simplified silylation process, *J. Vac. Sci. Technol. B* 7(6), 1709-1716 (1989).



# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

**“ ΜΕΛΕΤΗ ΑΠΟΤΥΠΩΣΗΣ ΣΧΗΜΑΤΟΣ  
ΜΕ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗ ΠΥΡΙΤΙΩΣΗ ”**



## Εισαγωγή

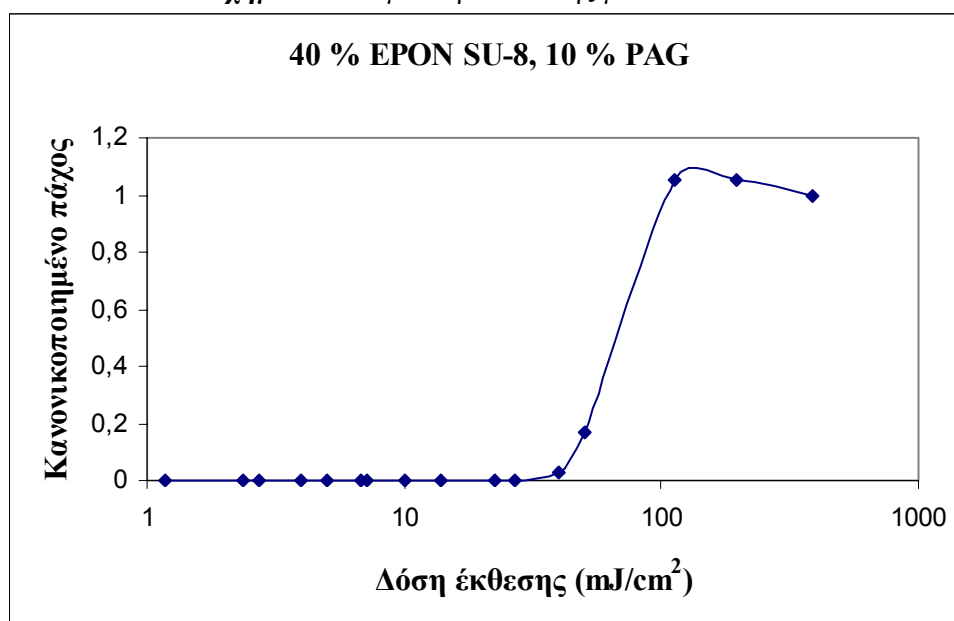
Στο κεφάλαιο αυτό μελετάται η διεργασία επιφανειακής πυριτίωσης και εγχάραξης με πλάσμα της EPON SU-8 ως προς την ικανότητα απόδοσης μικρομηχανικών δομών. Επιχειρείται σύγκριση με την διεργασία της κλασικής λιθογραφίας υπεριώδους για την αποτύπωση σχήματος. Το πάχος των υμενίων που χρησιμοποιούνται είναι 3  $\mu\text{m}$ , 15  $\mu\text{m}$  και 100  $\mu\text{m}$ .

### A. Υμένιο 3 $\mu\text{m}$

#### A.1 Καμπύλη Αντίθεσης

Αρχικά παρατίθεται η καμπύλη αντίθεσης η οποία μελετήθηκε στο Κεφάλαιο 4 της παρούσης εργασίας.

Σχήμα 6.1 Καμπύλη αντίθεσης με 10% PAG



Σύμφωνα με την καμπύλη αυτή βρίσκεται η ελάχιστη τιμή της ακτινοβολίας η οποία προσδίδει το μέγιστο πάχος. Από αυτήν θα καθοριστεί η τιμή της ακτινοβολίας που θα πρέπει να αποδοθεί στην επιφάνεια κατά τις διεργασίες αποτύπωσης σχήματος.



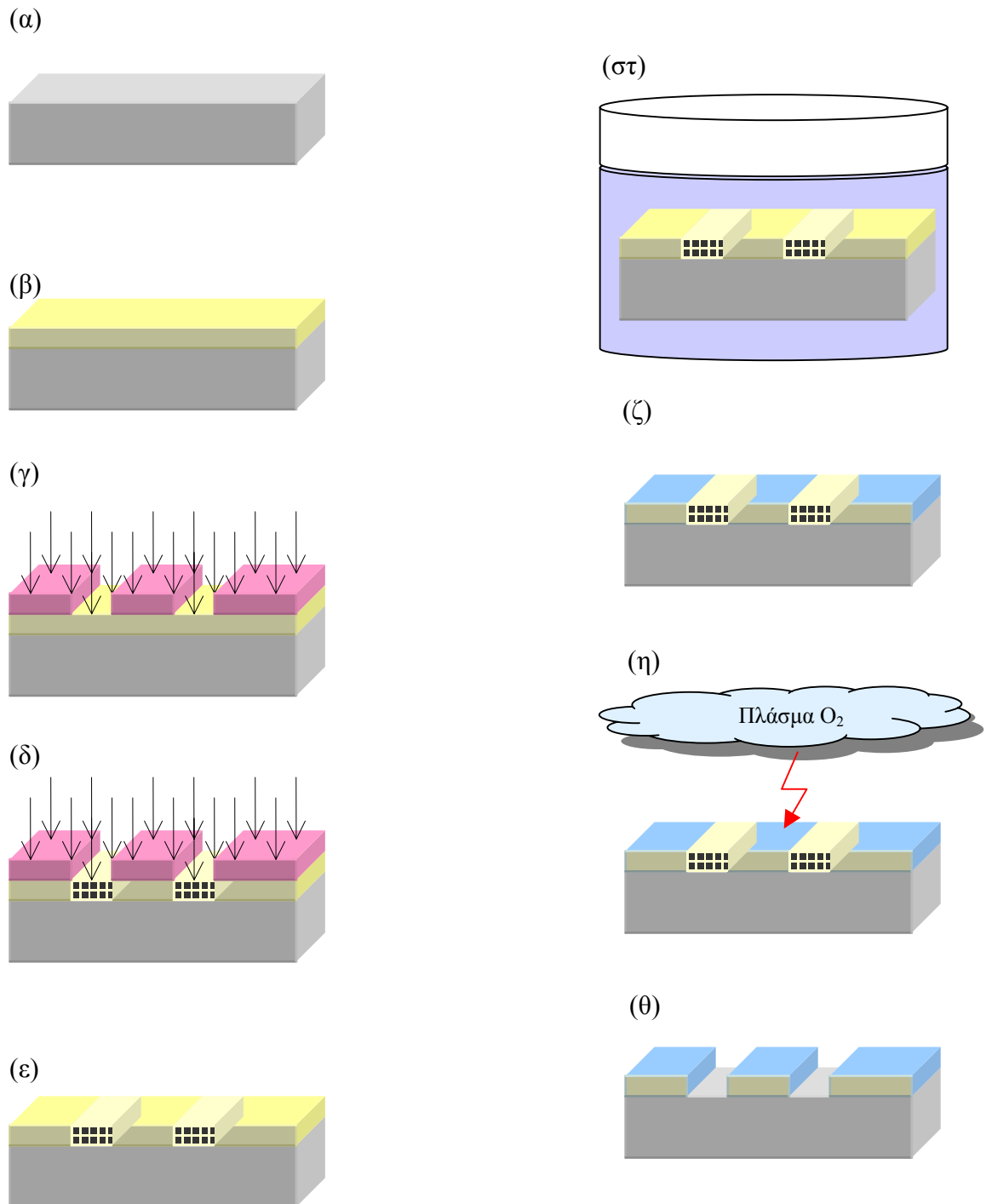
## A.2 Υγρή Πυριτίωση και Εγχάραξη με Πλάσμα O<sub>2</sub>

Μετά από την κλασική οπτική λιθογραφία υπεριώδους ακολουθείται η προτεινόμενη διεργασία υγρής πυριτίωσης και εγχάραξης με πλάσμα O<sub>2</sub>. Η διαδικασία που ακολουθείται είναι η εξής:

- Σε υπόστρωμα πυριτίου (δισκίδιο 3'') πραγματοποιείται επίστρωση με εφάπλωση δια περιστροφής υμενίου, από διάλυμα 40% κ.β. EPON SU-8 με διαλύτη PGMEA, το οποίο περιέχει 10 % φωτοευαισθητοποιητή KI 85 (επί του βάρους του στερεού πολυμερούς). Η χρονική διάρκεια της διαδικασίας είναι  $\Delta t = 30$  s και η ταχύτητα περιστροφής είναι 1500 rpm. Ακολουθεί η έψηση σε θερμή πλάκα του δείγματος για θερμοκρασία 95 °C χρονικής διάρκειας  $\Delta t = 240$  s (4 min). Έπειτα το δείγμα αφήνεται να κρυώσει χωρίς να υποστεί απότομη θερμική αλλαγή, ούτως ώστε να αποφευχθεί ο σχηματισμός ρωγμών σε αυτό (βήματα α, β).
- Ακολουθεί έκθεση του δείγματος σε ακτινοβολία UV με σύστημα εκτύπωσης επαφής. Γίνεται χρήση φίλτρου το οποίο περιορίζει την ακτινοβολία στα 365 ( $\pm 10$ ) nm. Η μάσκα η οποία χρησιμοποιείται είναι η ίδια με αυτή που χρησιμοποιήθηκε στη διεργασία της κλασικής οπτικής λιθογραφίας υπεριώδους (Κεφάλαιο 4, σχήμα 4.13). Η δόση της απαιτούμενης ακτινοβολίας δίδεται από την αντίστοιχη καμπύλη αντίθεσης για το υμένιο (Σχήμα 6.1) (βήματα γ, δ).
- Μετά από την έκθεση ακολουθεί η έψηση στους 95 °C για χρονικό διάστημα  $\Delta t = 120$  s κατά την οποία σχηματίζονται η σταυροδεσμοί (cross – linking). Και σε αυτή την περίπτωση το δείγμα αφήνεται να κρυώσει χωρίς να υποστεί απότομη θερμική αλλαγή, ούτως ώστε να αποφευχθεί ο σχηματισμός ρωγμών σε αυτό (βήμα ε).
- Αντί της υγρής εμφάνισης το υμένιο εισάγεται σε διάλυμα πυριτίωσης με σύσταση 10 % PGMEA/ 5% DMDCS/ 85% n-Decane, για χρονικό διάστημα  $\Delta t = 120$  s (βήμα στ). Κατά την παραμονή του υμενίου μέσα στο διάλυμα, εισάγεται επιφανειακά πυρίτιο στις περιοχές (του υμενίου) όπου δεν έχουν δημιουργηθεί σταυροδεσμοί (μη εκτεθειμένες) (βήμα ζ). Ακολουθεί έκπλυση με n-Decane για να σταματήσει η πορεία της αντίδρασης (μπορεί να συνεχίζεται και μετά την απομάκρυνση του δείγματος από το διάλυμα λόγω υπολειμμάτων που βρίσκονται στην επιφάνεια) και το δείγμα ξηραίνεται με έμφυση N<sub>2</sub>. Τέλος υπάρχει έψηση του δείγματος στους 60 °C για  $\Delta t = 120$  s.

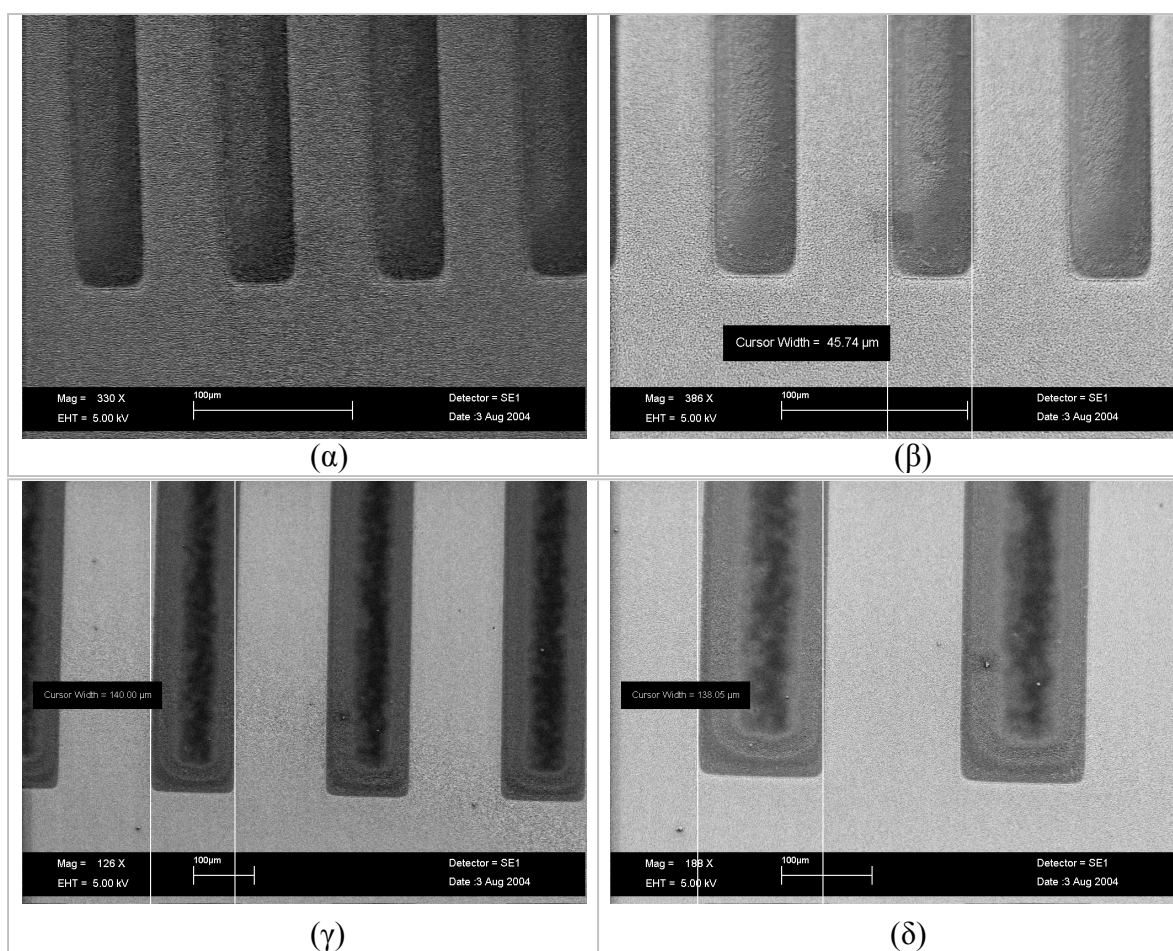
- Μετά την πυριτώση ακολουθεί η εμφάνιση του σχήματος της μάσκας σε αντιδραστήρες RIE και ICP (βήμα η). Ο χρόνος της εγχάραξης υπολογίζεται από την εγχάραξη ενός δείγματος υμενίου καθαρής ρητίνης. Στο τέλος εμφανίζεται το σχήμα της μάσκας όπως σε μια **λιθογραφία θετικού τόνου** (βήμα θ) .

Η περιγραφείσα διεργασία παρουσιάζεται στο σχήμα 6.2.

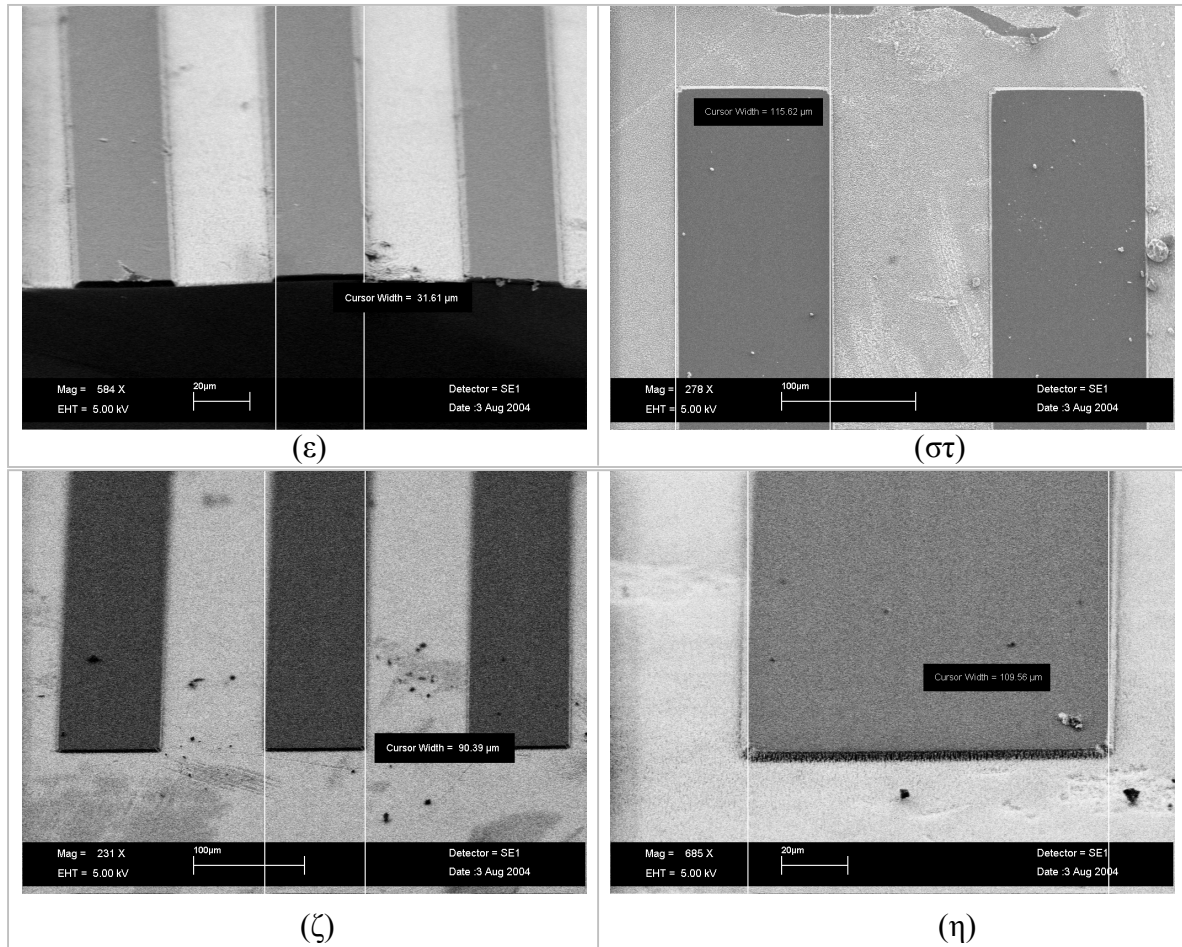


**Σχήμα 6.2** Διεργασία επιφανειακής πυριτώσης και εγχάραξης με πλάσμα  $O_2$

Μετά από την ξηρή εγχάραξη με πλάσμα  $O_2$  το δείγμα τεμαχίζεται και επιπλατινώνεται με κατάλληλη συσκευή δημιουργίας επιφανειακών στρωμάτων μετάλλων. Ακολουθεί η μικροσκοπία σάρωσης ηλεκτρονικής δέσμης (SEM) από την οποία μελετάται η αποτύπωση του σχήματος της μάσκας και τα προβλήματα τα οποία παρατηρούνται στις παραχθείσες δομές.



Οι δομές που απεικονίζονται παραπάνω έχουν χαρακτηριστικό πλάτος γραμμής (α), (β) 30 μm και (γ), (δ) 150 μm. Οι δομές παρήχθησαν με εγχάραξη σε αντιδραστήρα RIE. Παρατηρείται πλήρη εγχάραξη ανάμεσα στις γραμμές, χωρίς την ύπαρξη υπολειμμάτων. Οι δομές εμφανίζονται ότι έχουν μερική απώλεια πάχους στα άκρα τους. Αυτό το γεγονός πιθανότατα οφείλεται σε λανθασμένη εκτίμηση του χρόνου εγχάραξης (overetching) ή σε μη ικανοποιητική εισαγωγή πυριτίου σε όλο το μήκος της επιφάνειας του σχήματος, παρά μόνον στο κέντρο του όπου και εμφανίζεται το πλήρες πάχος του υμενίου.



Οι δομές που απεικονίζονται παραπάνω έχουν χαρακτηριστικό πλάτος γραμμής (ε) 30 μm και (στ), (ζ) 100 μm και (η) 120 μm. Οι δομές παρήχθησαν με εγχάραξη σε αντιδραστήρα ICP. Παρατηρείται η δημιουργία σχημάτων με κατακόρυφα τοιχώματα. Οι παραχθείσες δομές είναι καλοσχηματισμένες και διακρίνονται με μεγάλη ευκρίνεια, ενώ το αρχικό πάχος (μετά από την πυριτίωση) διατηρείται στο σύνολό του χωρίς κάποια σημαντική απώλεια. Η επιλεκτικότητα της αντίδρασης της πυριτίωσης φαίνεται να είναι εκ του αποτελέσματος πολύ καλή. Παρατηρούνται επίσης κάποια υπολείμματα τα οποία πιθανότατα να οφείλονται στην μη πλήρη εγχάραξη.

Στους παρακάτω πίνακες παρατίθενται οι συνθήκες εγχάραξης κάτω από τις οποίες πραγματοποιήθηκε η ξηρή εμφάνιση στους δυο αντιδραστήρες για τις διεργασίες αποτύπωσης σχήματος που προαναφέρονται.

**Πίνακας 6.1 Συνθήκες εγχάραξης RIE**

Συνθήκη	Τιμή
Ισχύς	400 W
Πίεση	10 mTorr
Ροή Οξυγόνου	100 sccm
DC BIAS	500 V

**Πίνακας 6.2 Συνθήκες εγχάραξης ICP**

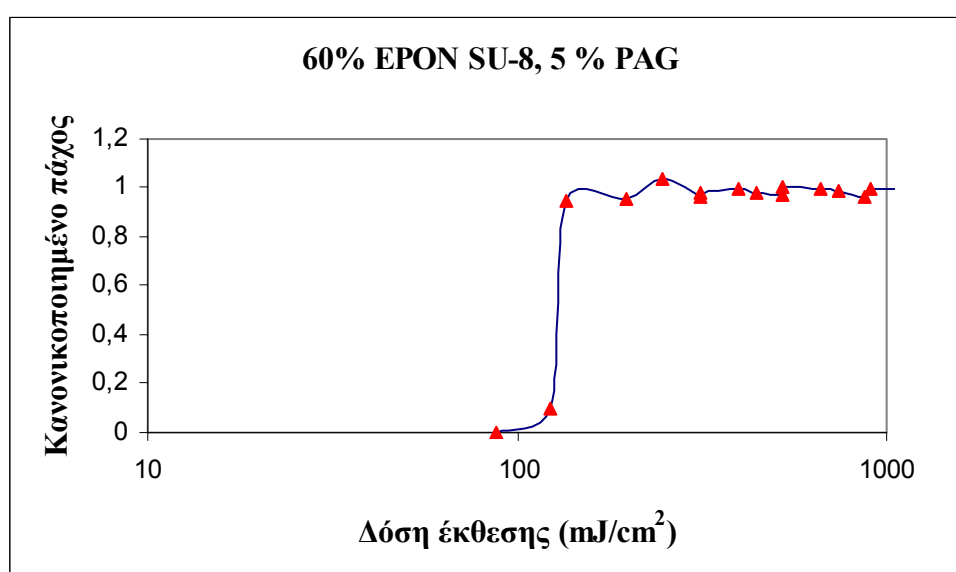
Συνθήκη	Τιμή
Ισχύς	400 W
Πίεση	1,33 Pa
Ροή Οξυγόνου	100 sccm
DC BIAS	100 V
Θερμοκρασία	15 °C

## B. Υμένιο 15 $\mu\text{m}$

### B.1 Καμπύλη Αντίθεσης

Αρχικά παρατίθεται η καμπύλη αντίθεσης η οποία μελετήθηκε στο Κεφάλαιο 4 της παρούσης εργασίας.

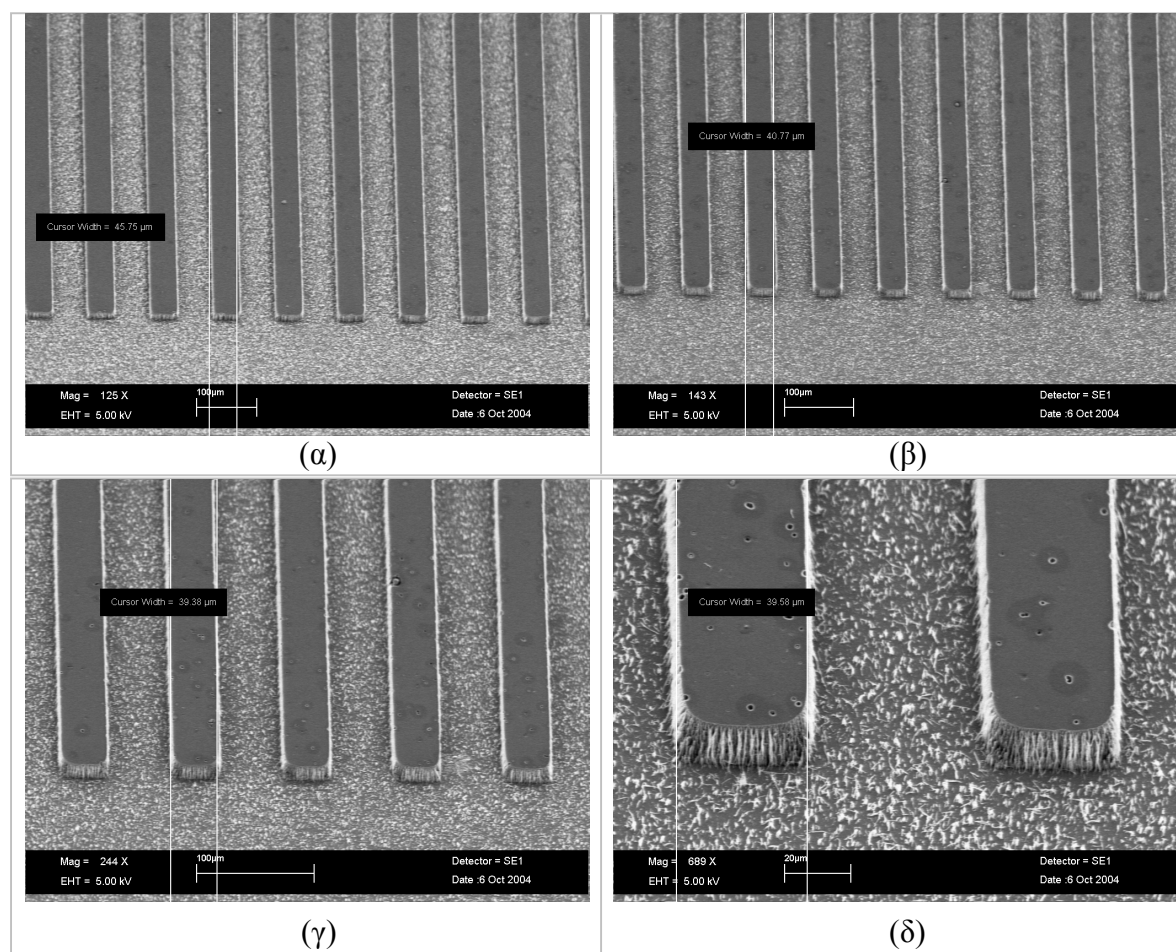
*Σχήμα 6.3 Καμπύλη αντίθεσης για 5% PAG*



Σύμφωνα με την καμπύλη αντίθεσης βρίσκεται η ελάχιστη τιμή της ακτινοβολίας η οποία προσδίδει το μέγιστο πάχος. Από αυτήν θα καθοριστεί η τιμή της ακτινοβολίας που θα πρέπει να αποδοθεί στην επιφάνεια κατά τις διεργασίες αποτύπωσης σχήματος.

## B.2 Υγρή Πυριτίωση και Εγχάραξη με Πλάσμα O<sub>2</sub>

Ακολουθώντας τη διεργασία η οποία περιγράφεται στο σχήμα 6.2 και με τη χρήση 5% (επί του βάρους του στερεού) PAG (KI 85) αποτυπώνουμε το σχήμα της μάσκας. Οι δομές οι οποίες παράγονται απεικονίζονται στα παρακάτω σχήματα.



Οι δομές που απεικονίζονται παραπάνω έχουν χαρακτηριστικό πλάτος γραμμής (α) 45 μm και (β), (γ), (δ) 40 μm. Οι δομές παρήχθησαν με εγχάραξη σε αντιδραστήρα ICP με συνθήκες που φαίνονται στον παρακάτω πίνακα. Παρατηρείται η δημιουργία σχημάτων με κατακόρυφα τοιχώματα. Οι παραχθείσες δομές έχουν διατηρήσει το αρχικό πάχος χωρίς σημαντική απώλεια. Η επιλεκτικότητα της αντίδρασης της πυριτίωσης φαίνεται να είναι εκ του αποτελέσματος πολύ καλή. Παρατηρούνται επίσης υπολείμματα τα οποία πιθανότατα να οφείλονται στην μη πλήρη εγχάραξη του υλικού εκτός των γραμμών. Σημαντική είναι η παρατήρηση ότι σε αυτή τη διεργασία

επιτυγχάνεται μια ικανοποιητική τιμή του λόγου ύψος ως προς πλάτος (aspect ratio) στις παραχθείσες δομές.

**Πίνακας 6.3 Συνθήκες εγχάραξης ICP**

Συνθήκη	Τιμή
Ισχύς	1900 W
Πίεση	1,33 Pa
Ροή Οξυγόνου	100 sccm
DC BIAS	100 V
Θερμοκρασία	15 °C

Βελτιστοποίηση συνθηκών εγχάραξης σε αντιδραστήρα ICP

Αρχικά μελετάται η επίδραση της μεταβολής της ισχύος του αντιδραστήρα. Είναι γεγονός ότι ένα (μη πυριτωμένο) υμένιο εγχαράσσεται με μεγαλύτερο ρυθμό όσο αυξάνει η ισχύς του αντιδραστήρα εγχάραξης. Είναι επίσης γνωστό ότι ο αντιδραστήρας ICP λειτουργεί ως αντιδραστήρας υψηλής πυκνότητας πλάσματος από την τιμή 1000 – 1200 W και άνω. Εδώ μελετάται εάν η αύξηση της τιμής της ισχύος επιδρά αρνητικά στην αντίσταση του πυριτωμένου υμενίου στην εγχάραξη με πλάσμα O<sub>2</sub>. Οι υπόλοιπες τιμές των συνθηκών κρατώνται σταθερές και ίδιες με αυτές του Πίνακα 6.3. Μετράται η τιμή του πάχους πυριτωμένου υμενίου πριν και μετά την εγχάραξη με την βοήθεια ελλεισομέτρου. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα.

**Πίνακας 6.4 Πάχος πυριτωμένου υμενίου πριν και μετά την εγχάραξη για διαφορετική τιμή ισχύος**

α/α	Ισχύς (Watt)	Πάχος πριν την Εγχάραξη (nm)	Πάχος μετά την Εγχάραξη (nm)
1	1000	3045	3037
2	1300	3045	3035
3	1600	3045	3022
4	1900	3045	2965



Σύμφωνα με αποτελέσματα της μέτρησης του πάχους δεν παρατηρείται κάποια σημαντική μεταβολή στην αντοχή της εγχάραξης του πυριτωμένου υμενίου κατά την αύξηση της τιμής της ισχύος.

Μελετάται επίσης η επίδραση της αλλαγής του δυναμικού αυτοπόλωσης (DC Bias) του αντιδραστήρα στην αντοχή της εγχάραξης του πυριτωμένου πυριτίου. Οι υπόλοιπες τιμές των συνθηκών κρατώνται σταθερές και ίδιες με αυτές του Πίνακα 6.3, εκτός της ισχύος η οποία κρατάται σταθερά στα 1900 W. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα.

**Πίνακας 6.4** Πάχος πυριτωμένου υμενίου πριν και μετά την εγχάραξη για διαφορετική τιμή DC Bias

α/α	Bias (Volt)	Πάχος πριν την Εγχάραξη (nm)	Πάχος μετά την Εγχάραξη (nm)
1	50	2890	2865
2	100	2890	2840
3	150	2890	Δεν μετρήθηκε

Σύμφωνα με αποτελέσματα της μέτρησης του πάχους δεν παρατηρείται κάποια σημαντική μεταβολή στην αντοχή της εγχάραξης του πυριτωμένου υμενίου κατά την μείωση της τιμής του δυναμικού αυτοπόλωσης από τα 100 στα 50 V. Δηλαδή δεν υπάρχει σημαντικό κέρδος από την μείωση του δυναμικού. Αυξάνοντας την τιμή του δυναμικού παρατηρείται κατά την εγχάραξη καταστροφή της επιφάνειας του υμενίου και μεγάλη απώλεια πάχους μετά από σύντομο χρονικό διάστημα.

Επομένως σύμφωνα με αποτελέσματα της μέτρησης του πάχους δεν παρατηρείται κάποια σημαντική μεταβολή στην αντοχή της εγχάραξης του πυριτωμένου υμενίου κατά την μείωση της τιμής του δυναμικού αυτοπόλωσης, ενώ παρατηρείται μείωση της αντοχής στην εγχάραξη κατά την αύξησή του. **Δηλαδή η βέλτιστη τιμή είναι η αρχικά επιλεγόμενη των 100 V για το δυναμικό αυτοπόλωσης.**

Οι υπόλοιπες συνθήκες δεν κρίθηκε απαραίτητο να διερευνηθούν. Η θερμοκρασία θα πρέπει να παραμένει χαμηλή καθώς πρόκειται για εγχάραξη με ψυχρό πλάσμα O<sub>2</sub>. Η πίεση θεωρείται ότι δεν έχει σημαντική επίδραση στην μεταβολή της αντοχής της

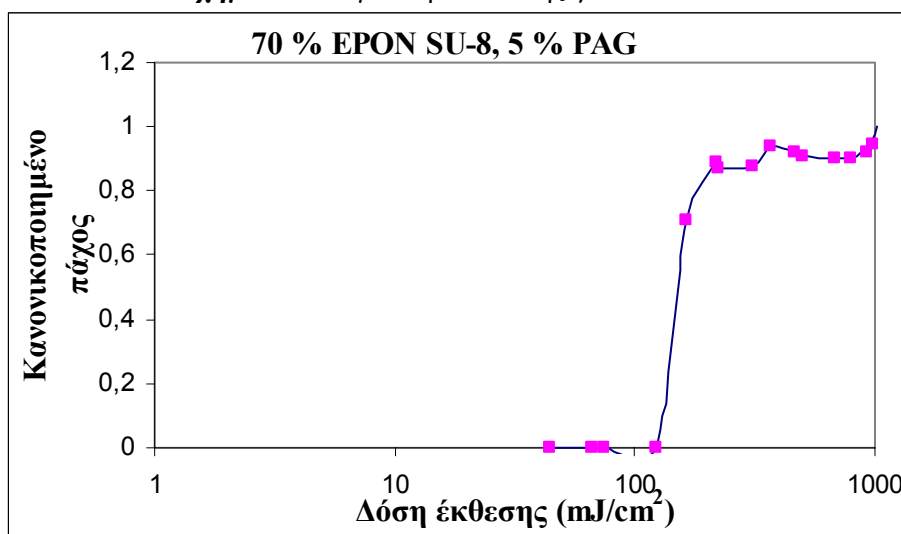
εγγάραξης του πυριτωμένου πυριτίου. Τέλος η ροή οξυγόνου όπως είναι λογικό διατηρείται στην υψηλότερη δυνατή τιμή της για την κατά το δυνατόν μεγαλύτερη εγγάραξη του μη πυριτωμένου υμενίου της πολυμερικής ρητίνης.

## Γ. Υμένιο 100 μm

### Γ.1 Καμπύλη Αντίθεσης

Αρχικά παρατίθεται η καμπύλη αντίθεσης η οποία μελετήθηκε στο Κεφάλαιο 4 της παρούσης εργασίας.

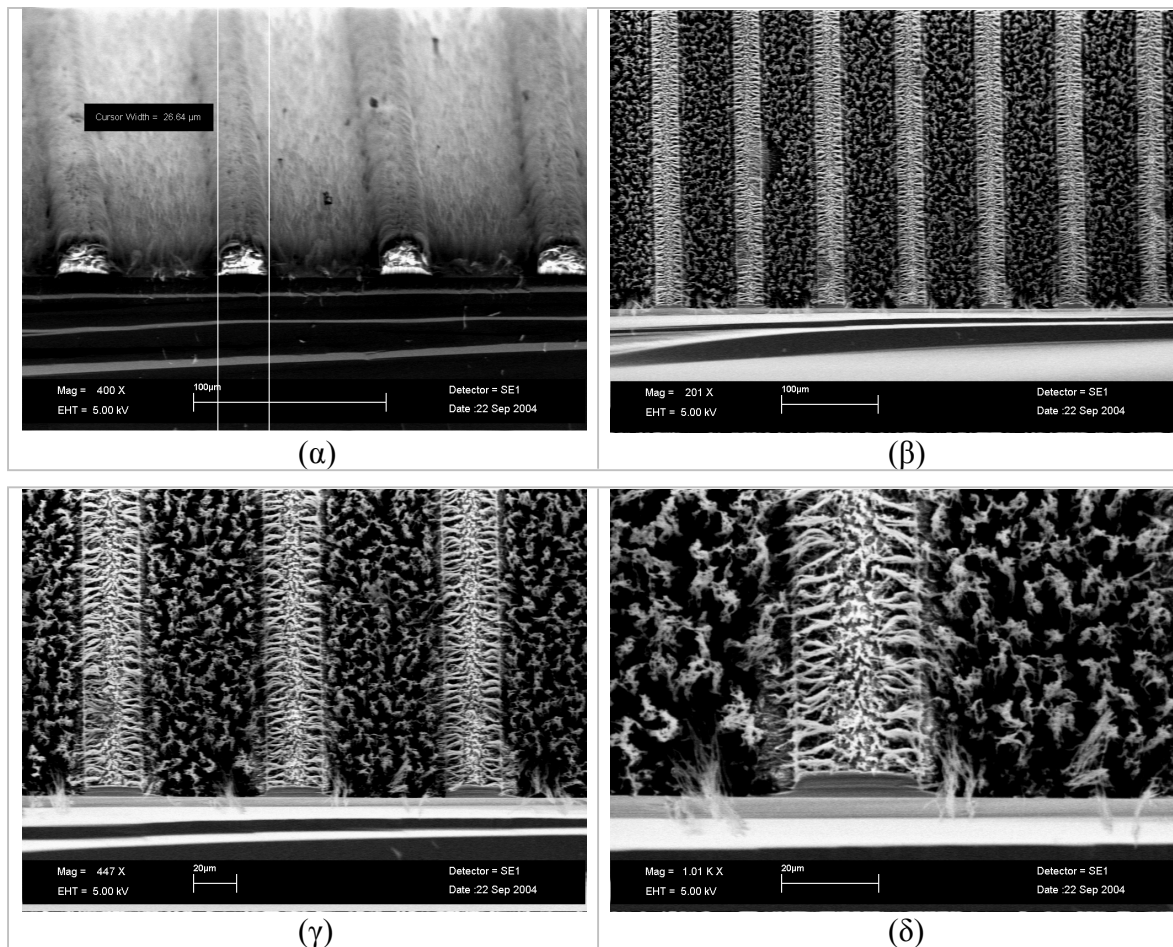
Σχήμα 6.7 Καμπύλη αντίθεσης για 5% PAG



Σύμφωνα με την καμπύλη αντίθεσης βρίσκεται η ελάχιστη τιμή της ακτινοβολίας η οποία προσδίδει το μέγιστο πάχος. Από αυτήν θα καθοριστεί η τιμή της ακτινοβολίας που θα πρέπει να αποδοθεί στην επιφάνεια κατά τις διεργασίες αποτύπωσης σχήματος.

### Γ.2 Υγρή Πυριτίωση και Εγχάραξη με Πλάσμα O<sub>2</sub>

Ακολουθώντας τη διεργασία η οποία περιγράφεται στο σχήμα 6.2 και με τη χρήση 5% (επί του βάρους του στερεού) PAG (KI 85) αποτυπώνουμε το σχήμα της μάσκας. Οι δομές οι οποίες παράγονται απεικονίζονται στα παρακάτω σχήματα.



Οι δομές που απεικονίζονται παραπάνω έχουν χαρακτηριστικό πλάτος γραμμής (α) 30  $\mu\text{m}$  και (β), (γ), (δ) 40  $\mu\text{m}$ . Οι δομές παρήχθησαν με εγχάραξη σε αντιδραστήρα ICP με συνθήκες που φαίνονται στον παρακάτω πίνακα. Παρατηρείται η δημιουργία σχημάτων με κατακόρυφα τοιχώματα. Οι παραχθείσες δομές δεν έχουν διατηρήσει το αρχικό πάχος και παρατηρούνται σημαντικές απώλειες. Η πυριτίωση απέτυχε σε τόσο μεγάλο πάχος και θα πρέπει να εισαχθεί μεγαλύτερη ποσότητα πυριτίου κατά την αντίδραση της πυριτίωσης. Για το λόγο αυτό θα πρέπει είτε να αυξηθεί ο χρόνος πυριτίωσης ή να αυξηθεί η περιεκτικότητα του μέσου πυριτίωσης (DMDCS). Επίσης εμφανίζονται πολλά υπολείμματα ύψους  $\sim 5 \mu\text{m}$ . Πιθανότατα η εμφάνισή τους οφείλεται σε μη ολοκληρωμένη εγχάραξη, παρά σε κακή επιλεκτικότητα. Εάν συνέβαινε αυτό θα έπρεπε τα υπολείμματα να είναι μεγαλύτερου ύψους, καθώς το αρχικό πάχος του πολυμερικού υμενίου είναι  $\sim 100 \mu\text{m}$ .

**Πίνακας 6.4 Συνθήκες εγχάραξης ICP**

Συνθήκη	Τιμή
Ισχύς	1900 W
Πίεση	1,33 Pa
Ροή Οξυγόνου	100 sccm
DC BIAS	100 V
Θερμοκρασία	15 °C

## **Βιβλιογραφία**

- 52.** E. Gogolides, E. Tegou, P.Argitis, M. Hatzakis, U.S. Pat., No 6,296,989, Oct. 2, 2001.
- 53.** E. Τέγου, «Φυσικοχημεία Πολυμερών σε Διεργασίες Αποτύπωσης Σχήματος Ολοκληρωμένων Κυκλωμάτων», Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα 2000.
- 54.** R. Feng, R. J. Farris, J. Micromech. Microen. 13(2003), 80-88.



## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Ο καταλληλότερος φωτοευαισθητοποιητής είναι ο KI 85 λόγω της σύστασης του ανιόντος.
- Καταλληλότερο διάλυμα πυριτίωσης επιλέγεται το σύστημα χλωροσιλάνιο/ PGMEA (**p**ropylene **g**lycol **m**ethyl ether **a**cetate)/ n-Δεκάνιο.
- Η παρουσία της υγρασίας κρίνεται αναγκαία για τη δραστηκοποίηση του διαλύματος πυριτίωσης.
- Η βέλτιστη ποσότητα H<sub>2</sub>O για την αντίδραση πυριτίωσης είναι 10 μl σε 1,5 μl DMDCS (~0,67% επί του βάρους του DMDCS).
- Η διεργασία της πυριτίωσης είναι επαναλήψιμη (δεν εξαρτάται από το χρόνο).
- Θα πρέπει περαιτέρω να μελετηθεί η αντίδραση της πυριτίωσης για να βρεθεί ο ακριβής μηχανισμός της με την συνεισφορά της υγρασίας.
- Η βέλτιστη σύσταση διαλύματος είναι 10% PGMEA/ 5% DMDCS/ 85% n-Decane.
- Η προτεινόμενη διεργασία σχηματοποίησης αποδίδει στα επιλεγμένα πάχη υμενίων καλύτερα από την κλασική λιθογραφία.
- Θα πρέπει να γίνει η αριστοποίηση των συνθηκών εγχάραξης και πυριτίωσης για να ληφθούν ικανοποιητικές δομές στα μεγάλα πάχη υμενίων.





## ***ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ***



## Οργανολογία

### A. Σύστημα εκτύπωσης με επαφή: Ευθυγραμμιστής μασκών (Mask Aligner) – KARL SUSS MJB 3

Ο ευθυγραμμιστής μασκών KARL SUSS MJB 3 προορίζεται για οπτική λιθογραφία σε εργαστηριακό περιβάλλον. Παρέχει τη δυνατότητα χρήσης δισκίων διαμέτρου μέχρι 3" καθώς και δισκίων ακανόνιστου σχήματος και διαφορετικού πάχους.

Πρόκειται για ένα σχετικά απλό αλλά ικανοποιητικής διακριτικής ικανότητας οπτικό σύστημα, όπως φαίνεται στο σχήμα 1, που περιλαμβάνει μια λυχνία εκκένωσης υδραργύρου ισχύος 200 W. Εκπέμπει ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία στη φασματική περιοχή 350-500 nm.

Το σύστημα εκθέτει το φωτοευαίσθητο υλικό πάνω στο υπόστρωμα μέσω κατάλληλων μασκών. Η επαφή υποστρώματος – μάσκας είναι δύο τύπων:

- **ισχυρή επαφή** (hard contact): χρησιμοποιείται ροή αζώτου για να πιέζει το υπόστρωμα πάνω στη μάσκα.
- **απαλή επαφή** (soft contact): το υπόστρωμα πιέζεται μηχανικά πάνω στη μάσκα.

Η μάσκα συγκρατείται με υποπίεση πάνω σε μεταλλικό υποδοχέα.



*Σχήμα 1 Ευθυγραμμιστής μασκών KARL SUSS MJB 3*

Το σύστημα επιτρέπει επίσης ευθυγράμμιση του υποστρώματος σε σχέση με τη μάσκα, ιδιαίτερα απαραίτητη όταν έχουν προηγηθεί ένα ή περισσότερα επίπεδα λιθογραφίας πάνω στο υπόστρωμα. Αυτό επιτυγχάνεται με χρήση τριών

μικρομετρικών κοχλιών (positioners) που μετακινούν το υπόστρωμα κατά τους άξονες x, y και τη γωνία θ, ώστε να τοποθετηθεί κατάλληλα σε σχέση με τη μάσκα, ενώ η ευθυγράμμιση ελέγχεται ταυτόχρονα στο μικροσκόπιο. Όταν έχει πραγματοποιηθεί η κατάλληλη τοποθέτηση του υποστρώματος σε σχέση με τη μάσκα, το υπόστρωμα εκτίθεται στην ακτινοβολία μέσω της μάσκας για χρόνο που ρυθμίζεται ανάλογα με τον τύπο της λιθογραφίας (θετικού ή αρνητικού τόνου) και την εκάστοτε ισχύ της λάμπας υδραργύρου.

Κάτω από βέλτιστες συνθήκες, η μέγιστη ονομαστική διακριτική ικανότητα που μπορεί να επιτευχθεί με το οπτικό σύστημα είναι 1.5 μm με ακρίβεια ευθυγράμμισης 0.2 μm, ενώ είναι οριακά δυνατή και η αποτύπωση γραμμών ή διακένων πλάτους 1 μm. Η ποιότητα του αποτελέσματος της λιθογραφίας είναι συνάρτηση πολλών μεταβλητών. Εκτός από την καθαριότητα του χώρου, η ποιότητα της μάσκας, το επίπεδο του υποστρώματος, η ποιότητα του φωτοπολυμερούς και της επίστρωσης, είναι μερικές από τις πιο σημαντικές παραμέτρους που συμβάλλουν στην ποιότητα της λιθογραφικής διεργασίας.

Στην παρούσα εργασία, για τη διεξαγωγή των πειραμάτων λιθογραφίας χρησιμοποιήθηκε ευρύ φίλτρο 365 nm ( $\pm 10$  nm), το οποίο τοποθετείται πάνω από τη μάσκα κατά την έκθεση.

## **B. Εγχαράκτης πλάσματος [Reactive Ion Etcher (RIE)] - Nextral Alcatel NE330**

Ο εγχαράκτης πλάσματος RIE NE330 (σχήμα 2) προορίζεται για εγχάραξη υλικών όπως πυρίτιο, νιτρίδιο και οξείδιο του πυριτίου, και φωτοπολυμερή. Η εγχάραξη γίνεται από αέριο σε χαμηλή πίεση (5-100 mTorr) στο οποίο ξεσπά ηλεκτρική εκκένωση πλάσματος με εφαρμογή τάσης με ραδιοσυχνότητα (RF). Η τάση επιταχύνει τα ιόντα και επιτυγχάνει έντονο βομβαρδισμό εξασφαλίζοντας εγχάραξη με κατάλληλη ανισοτροπία, εκλεκτικότητα και ομοιομορφία.

Ο **θάλαμος διεργασιών** έχει εσωτερική διάμετρο 420 mm, το υλικό κατασκευής του είναι αλουμίνιο. Η κάθοδος καλύπτεται από ένα δίσκο χαλαζία (quartz)<sup>6</sup> όπου τοποθετούνται τα προς εγχάραξη δείγματα για να αποφευχθεί οποιαδήποτε μόλυνση

---

<sup>6</sup> Εκτός από χαλαζία η κάθοδος είναι δυνατό να επικαλυφθεί με λεπτό φύλλο γραφίτη προς επίτευξη καλής θερμικής επαφής του υποστρώματος που εγχάρασσεται με το ψυχόμενο ηλεκτρόδιο. Σε αυτή την περίπτωση, η θερμοκρασία της καθόδου αυξάνει με σημαντικά χαμηλότερο ρυθμό. (βλ. σχ. 1, § 1.2, κεφ. 2)

από το χάλυβα της κάθοδο. Πάνω από την κάθοδο τοποθετείται το ηλεκτρόδιο της ανόδου (διαμέτρου 300 mm) που είναι γειωμένο και σε ρυθμιζόμενη απόσταση από την κάθοδο. Το πλάσμα δημιουργείται εφαρμόζοντας μια τάση RF (13.56 MHz) στην κάθοδο (διαμέτρου 330 mm). Επειδή τα δείγματα θερμαίνονται κατά τη διάρκεια της εγχάραξης, το ηλεκτρόδιο ψύχεται για να περιοριστεί η άνοδος της θερμοκρασίας. Τα αέρια των διεργασιών τροφοδοτούνται στο θάλαμο μέσα από την άνοδο. Κάτω από το θάλαμο διεργασιών βρίσκεται το αντλητικό σύστημα που επιτρέπει την εκκένωση των αερίων και των προϊόντων των αντιδράσεων συμμετρικά γύρω από την κάθοδο. Η συμμετρική ροή των αερίων στο θάλαμο μέσα από την άνοδο και η συμμετρική άντληση του θαλάμου γύρω από την κάθοδο εξασφαλίζουν την ομοιομορφία της εγχάραξης.



*Σχήμα 2 Εγχάρακτης πλάσματος του Ινστιτούτου Μικροηλεκτρονικής.*

Μοντέλο: NE330 (Nextral Alcatel)

Το **αντλητικό** σύστημα αποτελείται από μία μηχανική αντλία και μια τυρβομοριακή αντλία (turbomolecular pump) που εξασφαλίζει κενό μέχρι  $10^{-6}$  mbar (1 mbar=0.75 Torr) και μεγάλους ρυθμούς άντλησης στις χρησιμοποιούμενες συνθήκες πίεσης (5-100 mTorr). Η πίεση ρυθμίζεται σε επιθυμητές τιμές από το ποτενσιόμετρο πίεσης, και διατηρείται σταθερή ανεξάρτητα της ροής των εισαγόμενων αερίων με τη βοήθεια ρυθμιστικής βαλβίδας (που διαχωρίζει το θάλαμο διεργασιών από το αντλητικό σύστημα). Για την εισαγωγή των αερίων διατίθενται τρεις ρυθμιστές ροής για τα αέρια SF<sub>6</sub>, CHF<sub>3</sub> και O<sub>2</sub>. Η μέγιστη ροή για τα αέρια SF<sub>6</sub>, CHF<sub>3</sub> και O<sub>2</sub> είναι 25

sccm, 50 sccm και 100 sccm αντίστοιχα (sccm : standard cubic centimeters per minute).

Στη συχνότητα εναλλασσόμενης τάσης (13.56 MHz) που λειτουργεί ο εγχάρκτης NE 330 απαιτείται ένα δίκτυο προσαρμογής (matching network), για να ελαχιστοποιεί την ανακλώμενη ισχύ προς την πηγή RF. Το δίκτυο περιλαμβάνει μια σταθερή επαγωγή και δύο μεταβλητούς πυκνωτές. Η μέγιστη ισχύς της γεννήτριας RF είναι 600 W.

Η χημεία που χρησιμοποιείται για την εγχάραξη καθορίζεται από τις συνθήκες που επιλέγονται στον εγχάρκτη (ισχύς, πίεση, είδος και ροή αερίων, χρόνος εγχάραξης). Ποικίλλει ανάλογα με το προς εγχάραξη υλικό (είδος και πάχος υλικού) και τις επιθυμητές ιδιότητες εγχάραξης (ανισοτροπία, εκλεκτικότητα του φιλμ που εγχάρασσεται ως προς τη μάσκα που προστατεύει τις υποκείμενες περιοχές, ρυθμός εγχάραξης).

Για τον έλεγχο και παρακολούθηση των επιτελούμενων διεργασιών, ο εγχάρκτης πλάσματος έχει εξοπλιστεί με τα ακόλουθα όργανα:

**1. συμβολόμετρο με λέιζερ** (Nextral Alcatel) για τη μέτρηση αλλαγών πάχους λεπτών στρωμάτων. Το συμβολόμετρο μαζί με το λογισμικό<sup>7</sup> που έχει αναπτυχθεί, χρησιμοποιείται για τον in situ υπολογισμό του ρυθμού εγχάραξης καθώς και για τον προσδιορισμό του τέλους της εγχάραξης.

Το σύστημα υπολογισμού του ρυθμού εγχάραξης αποτελείται από τα ακόλουθα τμήματα:

- **Σύστημα λέιζερ He-Ne** (μήκος κύματος εκπομπής: 632.8 nm) και **ανιχνευτή** του ανακλώμενου φωτός (σχήμα 3): είναι συνδεδεμένο με το θάλαμο του αντιδραστήρα πλάσματος. Το λέιζερ στοχεύει κάθετα στο κέντρο του ηλεκτροδίου της καθόδου.
- **Ενισχυτής.** Συνδέεται με το λέιζερ με δύο καλώδια: το καλώδιο τροφοδοσίας υψηλής τάσης του λέιζερ και το καλώδιο που δίνει την τάση από το κύκλωμα του ανιχνευτή. Ο ενισχυτής επίσης μειώνει το θόρυβο του σήματος που λαμβάνεται από το κύκλωμα του ανιχνευτή.
- **Στοιχείο (module) προστασίας της κάρτας συλλογής δεδομένων και υποδιπλασιασμού της τάσης.** Επειδή για τη λειτουργία του απαιτείται πρότυπη τάση 5 V, το module συνδέεται με ένα μετασχηματιστή που περιλαμβάνει

---

<sup>7</sup> Διπλωματική εργασία Α. Αρμάου με τίτλο «Λιθογραφία στα 193 nm και εγχάραξη με πλάσμα : Επιλογή πολυμερών υλικών και αυτόματη συλλογή δεδομένων κατά την εγχάραξη αυτών» (1996)

σύστημα ανόρθωσης και μείωσης θορύβου.

- **Ηλεκτρονικός υπολογιστής** που περιλαμβάνει κάρτα συλλογής δεδομένων PC-LPM-16 (National Instruments) και το κατάλληλο λογισμικό.



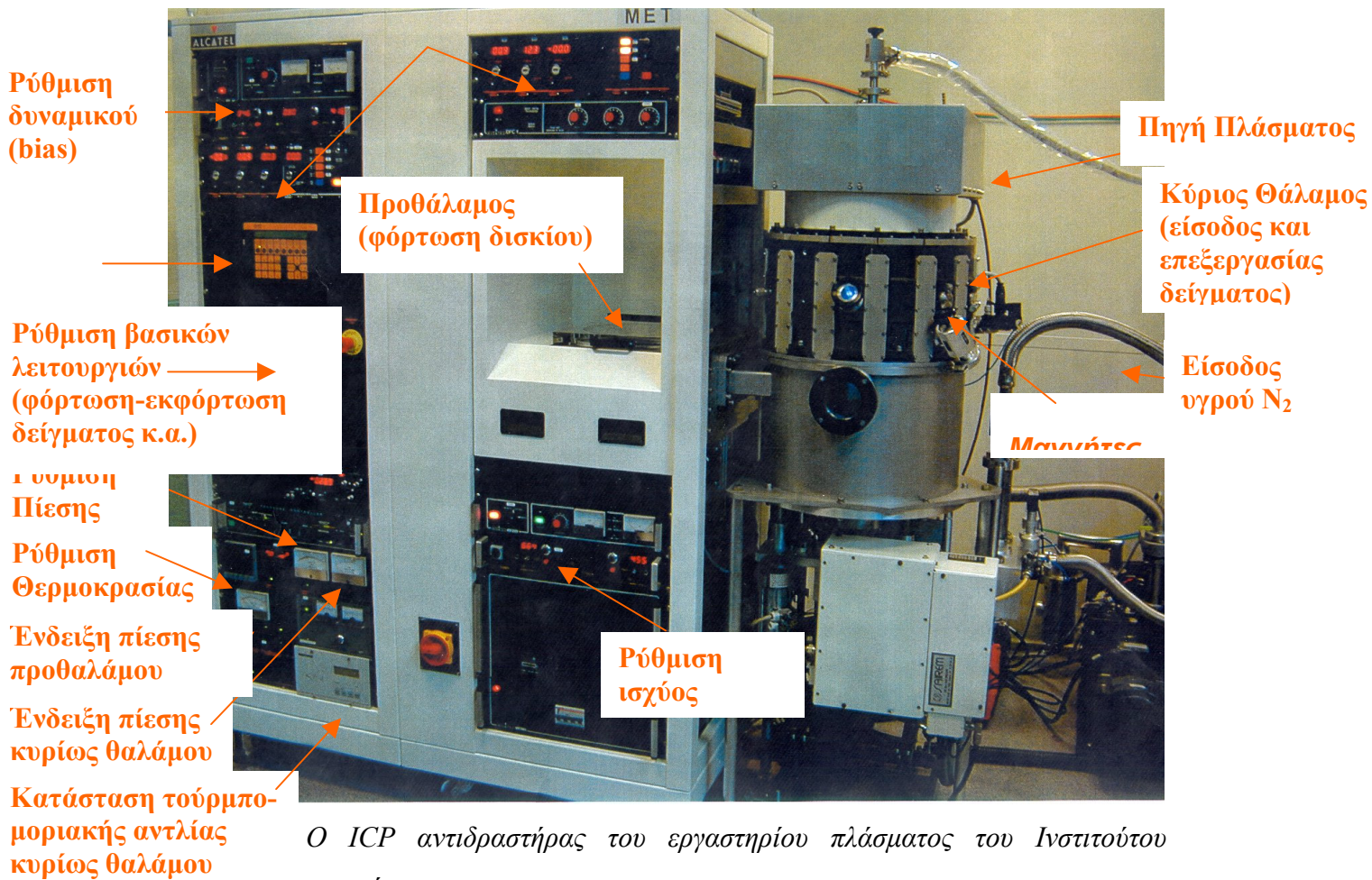
*Σχήμα 3 Σύστημα λέιζερ He-Ne που χρησιμοποιείται για τη συμβολομετρία στον εγχάρακτη πλάσματος NE330 του Ινστιτούτου Μικροηλεκτρονικής*

2. **φασματοφωτόμετρο** για τον προσδιορισμό του τέλους εγχάραξης ενός φιλμ υλικού με βάση αλλαγές στο φάσμα εκπομπής του πλάσματος
3. **φασματογράφο μάζας**, επίσης για τον προσδιορισμό του τέλους εγχάραξης ενός φιλμ υλικού με βάση αλλαγές στο φάσμα μάζας αερίου δείγματος του αντιδραστήρα

### **Γ. Εγχάρακτης πλάσματος [Αντιδραστήρας Επαγωγικής Σύζευξης, Inductively Coupled Plasma, (ICP)] – MET Alcatel**

Το εργαστήριο πλάσματος του Ινστιτούτου Μικροηλεκτρονικής είναι εξοπλισμένο με έναν αντιδραστήρα πλάσματος υψηλής πυκνότητας, στον οποίο έχουν συνδεθεί ένα φασματοφωτόμετρο, μία διάταξη μέτρησης της ροής των ιόντων και ένα ελλειψόμετρο.





Ο ICP αντιδραστήρας του εργαστηρίου πλάσματος του Ινστιτούτου Μικροηλεκτρονικής

Πίνακας 4.6 Χαρακτηριστικά μεγέθη του ICP αντιδραστήρα του εργαστηρίου πλάσματος

Μέγεθος	Όρια λειτουργίας
Ισχύς Πηγής	μέχρι 2000 Watts
Τάση Υποστρώματος (Volts)	-20 μέχρι -250 Volts
Πίεση	0.2 – 133 Pa
Θερμοκρασία	-100 μέχρι +150 °C

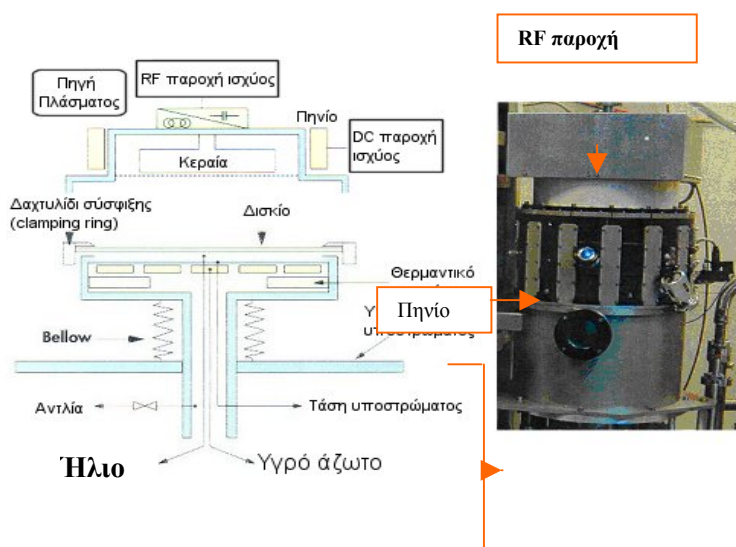
Ο αντιδραστήρας πλάσματος που βρίσκεται στο εργαστήριο πλάσματος του Ινστιτούτου Μικροηλεκτρονικής είναι κατασκευασμένος από την Alcatel, έχει την ονομασία MET (Micromachining Etch Tool) και χρησιμοποιείται για διεργασίες εγχάραξης ή εναπόθεσης διαφόρων υλικών. Όπως φαίνεται και στην παραπάνω εικόνα το σύστημα αποτελείται από έναν προθάλαμο, από τον κύριο θάλαμο και από διάφορες επιμέρους μονάδες που χρησιμεύουν για τη λειτουργία του αντιδραστήρα. Αυτές είναι η κεντρική μονάδα για τις βασικές λειτουργίες του συστήματος (π.χ.

φόρτωση – εκφόρτωση δισκίου), το σύστημα ρύθμισης δυναμικού (bias), το σύστημα ελέγχου πίεσης, η μονάδα ελέγχου ισχύος, το σύστημα ρύθμισης θερμοκρασίας, οι ρυθμιστές ροής των αερίων, οι ενδείξεις πίεσης του προθαλάμου και του κυρίου θαλάμου και η μονάδα ενημέρωσης της κατάστασης των αντλιών του συστήματος (Σχήμα 4).

Στον προθάλαμο γίνεται η φόρτωση των δειγμάτων που πρόκειται να επεξεργαστούν τα οποία μπορεί να είναι είτε επιμέρους κομμάτια είτε δισκίο 3'' ή 4'' ιντσών. Στην περίπτωση που τα δείγματα είναι επιμέρους κομμάτια ή δισκίο 3'' τοποθετούνται πάνω σε ειδική βάση από ανοδιωμένο αλουμίνιο με τη μεσολάβηση θερμικής κόλλας ώστε να εξασφαλίζεται ομαλή μεταφορά θερμότητας από το δίσκο αλουμινίου προς το δείγμα. Στην περίπτωση που το δείγμα είναι δισκίο 4'' τοποθετείται ως έχει μέσα στον προθάλαμο. Στη συνέχεια ο προθάλαμος αντλείται με τη βοήθεια μια μηχανικής και μιας τούρμπο αντλίας και η πίεσή του κατεβαίνει μέχρι τα  $\sim 10^{-4}$  mbar. Αφού αποκατασταθεί το κενό μπορούμε να μεταφέρουμε το δισκίο από τον προθάλαμο στον κύριο θάλαμο. Αυτό πραγματοποιείται με τη βοήθεια ένας βραχίονα ο οποίος αναλαμβάνει να πάρει το δισκίο και να το μεταφέρει στον κύριο θάλαμο.

Μέσα στον κύριο θάλαμο παράγεται το πλάσμα. Η πηγή πλάσματος βρίσκεται τοποθετημένη στο επάνω μέρος του κυλινδρικού θαλάμου και το πλάσμα διαχέεται μέσα σε αυτόν (Σχήμα 5). Η πηγή πλάσματος μπορεί να επιτύχει πυκνότητες του ρεύματος πλάσματος μεγαλύτερες από 40 mA/cm<sup>2</sup>. Ο κύριος θάλαμος είναι ανοδιωμένος και βρίσκεται υπό κενό με τη βοήθεια δύο αντλιών μια μηχανικής και μιας τούρμπο-μοριακής αντλίας. Η πίεση στην οποία βρίσκεται είναι συνήθως 10<sup>-6</sup> mbar. Ο βραχίονας αφού φέρει το δισκίο από τον προθάλαμο, το αφήνει στην υποδοχή που υπάρχει στο κάτω μέρος του θαλάμου και κατόπιν αποσύρεται ενώ στη συνέχεια το δισκίο σφραγίζεται μηχανικά μέσα στον υποδοχέα υποστρώματος (substrate holder). Αυτό βελτιώνει τη θερμική μεταφορά μεταξύ του δισκίου και του υποδοχέα του υποστρώματος. Το υπόστρωμα ψύχεται με υγρό άζωτο και θερμαίνεται με αντιστάσεις. Επίσης στην κάτω πλευρά του δισκίου εφαρμόζεται πίεση ηλίου ώστε να εξασφαλίζεται η ομαλή μεταφορά θερμότητας μεταξύ του δισκίου και της ψυχρής υποδοχής του υποστρώματος. Τέλος ο κύριος θάλαμος είναι εξοπλισμένος και με ένα μαγνητικό, πολυπολικό σύστημα περιορισμού (πολλοί ραβδόμορφοι μαγνήτες σε διάταξη NS-SN), που αναγκάζει τα ηλεκτρόνια να επιστρέφουν στον κύριο όγκο του πλάσματος και να μην χάνονται στα τοιχώματα. Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται ο κύριος θάλαμος του ICP αντιδραστήρα με την πηγή πλάσματος και την παροχή

ισχύος:



**Σχήμα 5** Ο κύριος θάλαμος του ICP αντιδραστήρα με την πηγή πλάσματος και τη παροχή ισχύος. Δεξιά φαίνεται η σύζευξη ηλεκτρικού και μαγνητικού πεδίου.

Το σύστημα ελέγχου ισχύος μπορεί να ρυθμίσει την ισχύ (ισχύς ραδιοσυχνότητας - RF) σε ένα εύρος από 0 μέχρι 2000 Watts. Η RF παροχή ισχύος βρίσκεται σε σύζευξη με το πλάσμα μέσω μιας επιχαλκωμένης κεραίας (πηνίο) που ψύχεται με νερό και που περιβάλλει την πηγή. Η κεραία αυτή συνδέεται σε αυτόματο δίκτυο προσαρμογής ειδικής αντίστασης. Το εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο που προκύπτει από την κεραία έχει μια συχνότητα στα 13.56 MHz. Η συχνότητα λειτουργίας στα 13.56 MHz προσφέρει το πλεονέκτημα υψηλότερης ιοντικής ενέργειας χωρίς περιπλοκές που προέρχονται από τη σύζευξη της εμπέδησης (impedance matching) και μεγαλύτερη απόδοση ισχύος σε σχέση με αντιδραστήρες που λειτουργούν σε χαμηλότερες συχνότητες [2].

Το σύστημα ρύθμισης δυναμικού ρυθμίζει το δυναμικό του υποστρώματος (substrate bias) σε μια περιοχή από 0 μέχρι -200 Volts με τη βοήθεια μιας RF πηγής τάσης. Στην ουσία ποτέ δεν έχουμε 0 Volts πόλωση αφού το πλάσμα δημιουργεί από μόνο του ένα αρνητικό δυναμικό που ονομάζεται floating potential. Το δυναμικό είναι αρνητικό επειδή τα ηλεκτρόνια κινούνται πιο γρήγορα από τα ιόντα μέσα στο πλάσμα με αποτέλεσμα να φορτίζουν τις επιφάνειες αρνητικά. Καθώς η παροχή των ηλεκτρονίων προς τις επιφάνειες συνεχίζεται το αρνητικό φορτίο των ηλεκτρονίων που βρίσκονται στις επιφάνειες δημιουργεί ένα ηλεκτρικό πεδίο που απωθεί τα εισερχόμενα ηλεκτρόνια και έλκει τα ιόντα. Έτσι δημιουργείται μια αρνητική τάση

πόλωσης (DC bias) που αυξάνει μέχρι η ροή των ηλεκτρονίων στην επιφάνεια και η ροή των ιόντων εξισορροπηθούν. Η τιμή αυτή είναι το floating potential και για τον αντιδραστήρα μας είναι περίπου -20 Volts. Η επιπλέον παροχή εξωτερικού δυναμικού μεγαλώνει κατά απόλυτη τιμή την αρνητική τιμή της τάσης. Το σύστημα ελέγχου πίεσης στην ουσία ελέγχει τη θέση μιας βάνας που την κλείνει ή την ανοίγει, αυξάνοντας έτσι η μειώνοντας αντίστοιχα την τιμή της πίεσης σε ένα εύρος από 0.13 μέχρι 133 Pa (1 mTorr – 1 Torr). Το σύστημα ελέγχου θερμοκρασίας μπορεί να ρυθμίσει τη θερμοκρασία του υποστρώματος από -100 ως +150 °C. Η ψύξη πραγματοποιείται με τη βοήθεια υγρού αζώτου ενώ η θέρμανση με τη χρήση θερμαντικής αντίστασης.

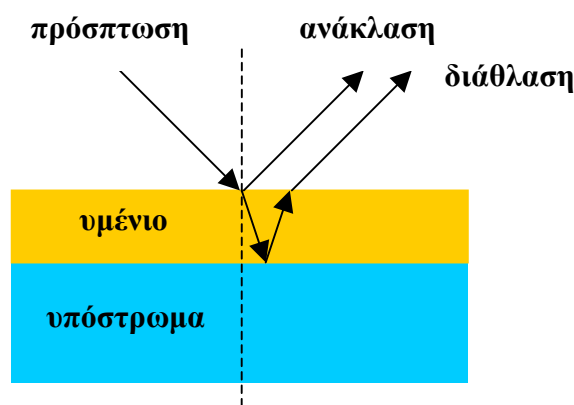
Από τη στιγμή που το δισκίο έχει φορτωθεί στον κύριο θάλαμο για να εισάγουμε τα αέρια το υπόστρωμα μετακινείται, μαζί με τη βάση του, σε μια υψηλότερη θέση (μαζί με όλους τους μηχανισμούς που το συνοδεύουν από κάτω και αποτελούν το λεγόμενο chuck). Η άνοδος του δισκίου γίνεται ώστε αυτό να είναι πιο κοντά στην πηγή. Κατόπιν τα αέρια εισέρχονται στο θάλαμο. Η ροή των αερίων ρυθμίζεται από ελεγκτές αερίων (mass flow controllers) και μπορούμε να εισάγουμε ένα μέχρι τέσσερα αέρια (ταυτόχρονα) στο θάλαμο.

Οι αντιδραστήρες ICP επιτρέπουν στο υπόστρωμα του δισκίου να τροφοδοτείται με διαφορετική ισχύ από αυτή της πηγής γεγονός που προκαλεί σημαντική αποσύζευξη μεταξύ της ιοντικής ενέργειας (wafer bias) και της συγκέντρωσης των ιόντων (που προκαλείται κυρίως από την ισχύ της πηγής). Έτσι καθώς η ισχύς της πηγής μπορεί να πάρει διάφορες τιμές, ο αριθμός των σωματιδίων που προκαλούν την εγχάραξη μπορεί να αυξηθεί χωρίς να χρειάζεται να αυξήσουμε την τάση του υποστρώματος. Το αποτέλεσμα είναι ότι ένας αντιδραστήρας ICP μπορεί να λειτουργήσει σε υψηλότερες πυκνότητες και σε χαμηλότερες πιέσεις από τα συμβατικά εργαλεία πλάσματος.

#### **Δ. Συμβολομετρία με laser (laser interferometry)**

Η συμβολομετρία με laser είναι μια in situ διαγνωστική μέθοδος με την οποία είναι δυνατός ο υπολογισμός του ρυθμού εγχάραξης ή εναπόθεσης ενός υλικού. Όταν μια δέσμη ακτινοβολίας προσπίπτει σε μια διεπιφάνεια μεταξύ δύο μέσων με διαφορετικούς συντελεστές διάθλασης, ένα μέρος της δέσμης ανακλάται ενώ το υπόλοιπο διαθλάται, δηλαδή διαπερνά αυτήν την επιφάνεια και εισέρχεται στο μέσο

με τον διαφορετικό συντελεστή διάθλασης [17]. Αν η δέσμη προσπέσει σε ένα λεπτό και διαφανές υμένιο που βρίσκεται πάνω σε ένα υπόστρωμα, ένα μέρος της θα ανακλάται από την επιφάνεια του υμενίου και ένα μέρος από την επιφάνεια του υποστρώματος όπως φαίνεται στο Σχήμα 6. Τότε λαμβάνει χώρα συμβολή των δύο ανακλώμενων δεσμών, ενισχυτική ή καταστροφική, που εξαρτάται από το μήκος κύματος του προσπίπτοντος φωτός και από το πάχος του υμενίου. Όταν το πάχος μειώνεται ή αυξάνεται, λόγω π.χ. εγχάραξης ή εναπόθεσης σε πλάσμα αντίστοιχα, η ένταση της συμβολής μεταβάλλεται. Όταν η ένταση παραμένει σταθερή σημαίνει ότι το πάχος του υμενίου δεν μεταβάλλεται, και συνήθως αυτό συμβαίνει όταν έχει εγχαραχτεί πλήρως.



**Σχήμα 6** Πρόσπτωση δέσμης ακτινοβολίας σε διεπιφάνειες μεταξύ μέσων με διαφορετικό συντελεστή διάθλασης

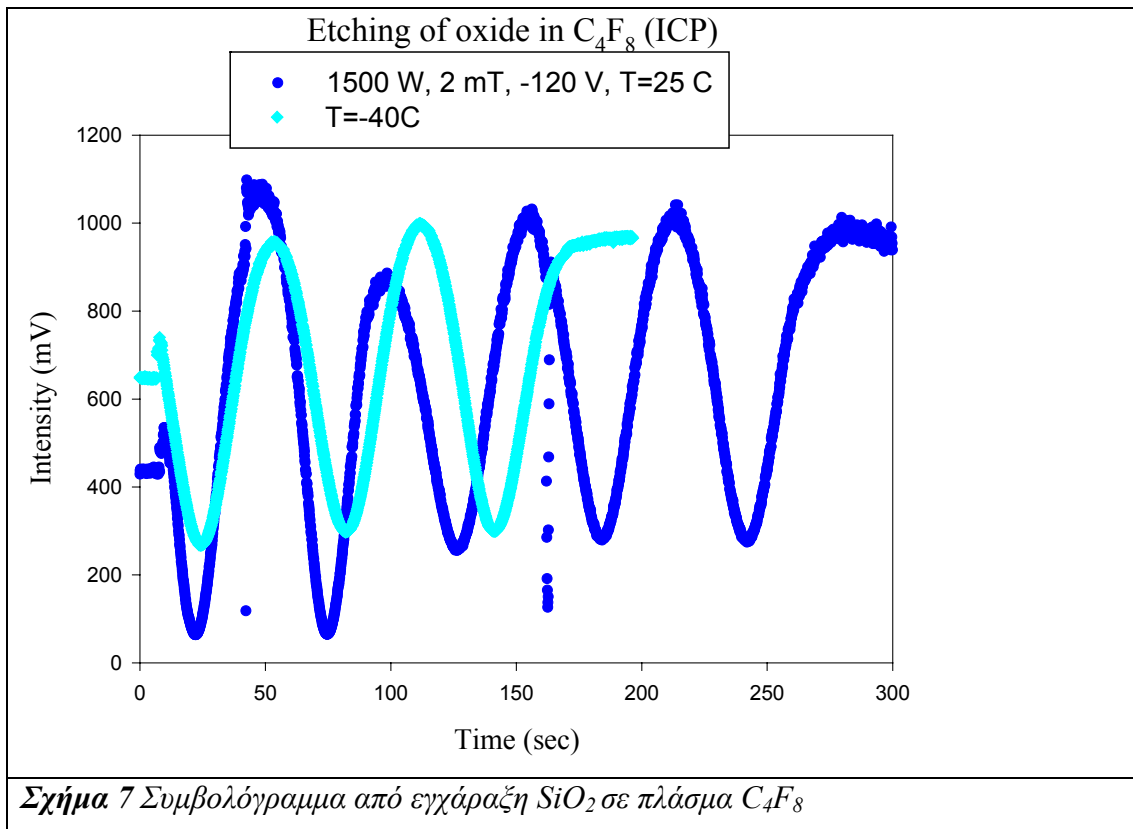
Πάνω στον αντιδραστήρα πλάσματος της Alcatel είναι προσαρμοσμένη μια απλή διάταξη συμβολόμετρου που περιλαμβάνει δέσμη laser He-Ne που εκπέμπει σε μήκος κύματος 632,8 nm. Η δέσμη πέφτει κάθετα πάνω στο δείγμα που υποβάλλεται σε κατεργασία εγχάραξης ή εναπόθεσης μέσα στο πλάσμα. Η απόσταση μεταξύ δύο μέγιστων ή δύο ελάχιστων του συμβολογράμματος που δίνει την ένταση της δέσμης που προκύπτει από την συμβολή των ανακλώμενων δεσμών συναρτήσει του χρόνου,  $L$  (σε nm), δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$L = \lambda / 2n$$

όπου  $\lambda$  είναι το μήκος κύματος της δέσμης laser που χρησιμοποιείται και  $n$  ο δείκτης διάθλασης του υλικού. Για το  $\text{SiO}_2$  και την ρητίνη AZ οι δείκτες διάθλασης είναι  $n_{\text{SiO}_2}=1,46$  και  $n_{\text{AZ}}=1,64$ . Άρα  $L_{\text{SiO}_2}=223$  και  $L_{\text{AZ}}=198$ . Υπολογίζοντας το χρόνο μιας περιόδου,  $T$  (σε min), από το συμβολόγραμμα μπορεί να υπολογιστεί ο ρυθμός εγχάραξης ( $P.E.$ ) ενός υλικού από την παρακάτω σχέση:

$$P.E. = L / T$$

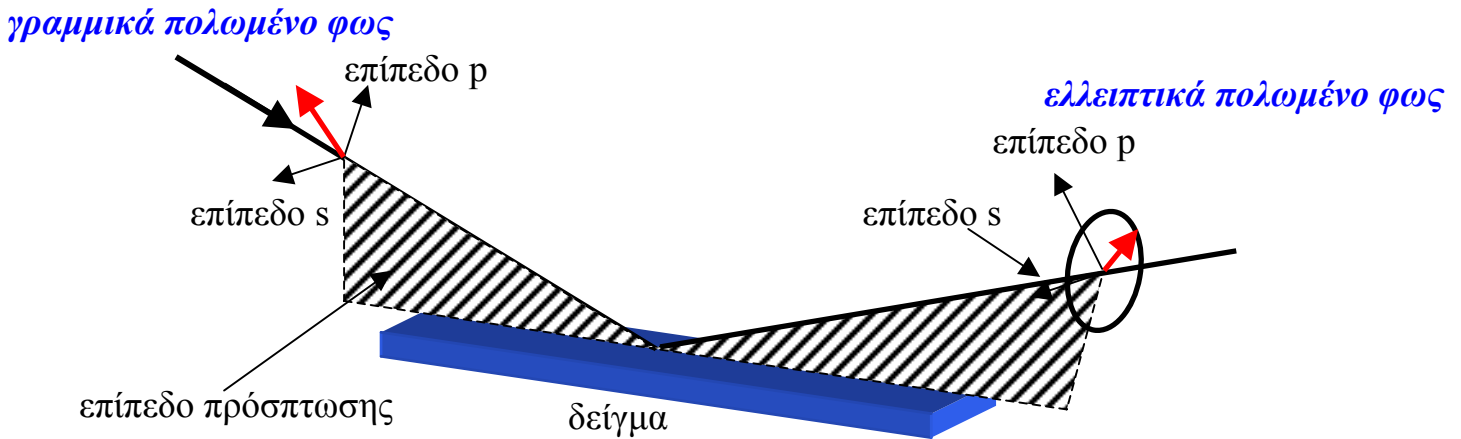
Στο Σχήμα 7 δείχνεται ένα τυπικό συμβολόγραμμα κατά την διάρκεια της εγχάραξης  $SiO_2$  σε πλάσμα  $C_4F_8$ . Η ένταση της συμβολής μεταβάλλεται ημιτονοειδώς με το πάχος του υμενίου και τελικά σταθεροποιείται όταν αυτό εγχαράσσεται πλήρως.



Σχήμα 7 Συμβολόγραμμα από εγχάραξη  $SiO_2$  σε πλάσμα  $C_4F_8$

### E. Ελλειψόμετρο M2000F (EC400), (Xe Arc Light Source (FLS-300), J.A. Woollam Co.Inc., Spectroscopic Ellipsometer).

Η ελλειψομετρία είναι μια πολύ ευαίσθητη τεχνική μέτρησης που χρησιμοποιεί πολωμένο φως για να χαρακτηρίσει λεπτά υμένια, επιφάνειες και μικροδομή υλικών. Βασίζεται στον καθορισμό της σχετικής αλλαγής φάσης σε μια δέσμη ανακλώμενου πολωμένου φωτός.



**Σχήμα 8** Γεωμετρία ελλεισομετρικής μέτρησης

Το Σχήμα 8 δείχνει την βασική αρχή στην οποία βασίζεται η ελλεισομετρία. Αρχικά η κατάσταση πόλωσης του εισερχόμενου φωτός είναι γνωστή. Το προσπίπτων αυτό φως αλληλεπιδρά με το δείγμα και ανακλάται. Αυτή η αλληλεπίδραση προκαλεί μια αλλαγή στην πόλωση του φωτός, από γραμμική σε ελλειπτική. Αυτή η αλλαγή στην πόλωση μπορεί να μετρηθεί αναλύοντας το ανακλώμενο από το δείγμα φως.

Η ελλεισομετρία μετρά δύο παραμέτρους,  $\Psi$  και  $\Delta$ , που περιγράφουν αυτήν την αλλαγή στην πόλωση. Αυτοί οι παράμετροι σχετίζονται με τον λόγο των συντελεστών ανάκλασης Fresnel,  $R_p$  και  $R_s$  για το πολωμένο φως στα επίπεδα p και s αντίστοιχα.

$$\rho = \tan(\Psi) e^{i\Delta} = R_p / R_s \quad (1)$$

Επειδή η ελλεισομετρία υπολογίζει τον λόγο των δύο παραμέτρων, μπορεί να είναι πολύ ακριβής και επαναλήψιμη.

Η ελλεισομετρία λοιπόν, μετρά την αλλαγή στην πόλωση, που εκφράζεται ως  $\Psi$  και  $\Delta$ , για να χαρακτηρίσει λεπτά υμένα. Χρησιμοποιώντας αυτές τις παραμέτρους σε διάφορες εξισώσεις και αλγορίθμους παράγεται ένα μοντέλο που περιγράφει την αλληλεπίδραση του φωτός με το δείγμα και μέσω αυτού βρίσκονται χαρακτηριστικά του δείγματος όπως το πάχος και οπτικές σταθερές (δείκτης διάθλασης, συντελεστής απορρόφησης).

Ο δείκτης διάθλασης  $n$  και ο συντελεστής απορρόφησης  $k$  αλλάζουν με το μήκος κύματος και την θερμοκρασία. Ισχύουν οι σχέσεις:

$$\tilde{n}(\lambda) = n(\lambda) + i k(\lambda) \quad (2)$$

$$\varepsilon(\lambda) = \varepsilon_1(\lambda) + i \varepsilon_2(\lambda) \quad (3)$$

όπου  $\epsilon$  η διηλεκτρική σταθερά.

Εκτός από το πάχος και τις οπτικές σταθερές, η ελλειψομετρία μπορεί να περιγράψει και άλλα χαρακτηριστικά όπως την επιφανειακή τραχύτητα, διεπιφάνειες, την σύσταση, την κρυσταλλικότητα, την ανισοτροπία, την ομοιομορφία, και οποιοδήποτε φυσικό χαρακτηριστικό μπορεί να προκαλέσει αλλαγές στις οπτικές ιδιότητες ενός υλικού. Στο Σχήμα 9 φαίνεται το φασματοσκοπικό ελλειψόμετρο που χρησιμοποιήθηκε για τον χαρακτηρισμό των εναποτιθέμενων στο πλάσμα υμενίων.



**Σχήμα 9** Φασματοσκοπικό ελλειψόμετρο που καλύπτει την περιοχή 245-1000 nm (470 μήκη κύματος)

Ελλειψόμετρα υψηλής ποιότητας μπορούν να διακρίνουν χαρακτηριστικά ενός υμενίου ή μιας επιφάνειας πάχους 1 Angstrom. Εκτός από ex-situ μπορούν να γίνουν και in-situ μετρήσεις, με το ελλειψόμετρο τοποθετημένο πάνω στον αντιδραστήρα πλάσματος. Κατά την διάρκεια μιας διεργασίας είναι δυνατόν να παρακολουθείται η αλλαγή του πάχους ή των οπτικών σταθερών ενός υλικού καθώς αυτό εγχαράσσεται ή εναποτίθεται. Με αυτόν τον τρόπο μπορεί να υπολογιστεί ο ρυθμός εγχάραξης ή εναπόθεσης κάτι το οποίο δίνει την δυνατότητα καλύτερου ελέγχου μιας διεργασίας στο πλάσμα.



## ΣΤ. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC)

### ΣΤ.1 Αρχή μεθόδου

Η **διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης** είναι μία από τις ευρύτερα χρησιμοποιούμενες τεχνικές της θερμικής ανάλυσης που καταγράφει τη ροή θερμότητας σε σχέση με τις αλλαγές (transitions) που συμβαίνουν στο δείγμα, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Παρέχονται λοιπόν ποιοτικές και ποσοτικές πληροφορίες για τις ενδόθερμες και εξώθερμες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα, καθώς και για την αλλαγή της θερμοχωρητικότητας του υλικού.

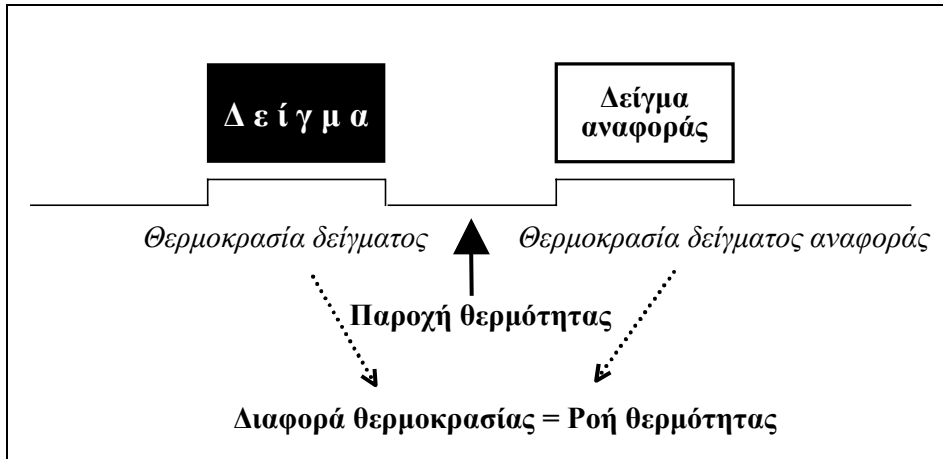
Στο σχήμα 10 φαίνεται η αρχή λειτουργίας ενός **διαφορικού θερμιδόμετρου σάρωσης**. Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται με τον ίδιο ρυθμό μεταξύ του υλικού που προσδιορίζεται και του αδρανούς δείγματος αναφοράς, μετράται η διαφορά της ροής θερμότητας ανάμεσα στα δύο δείγματα<sup>8</sup>. Έτσι, είναι δυνατό να παρατηρείται οποιοδήποτε φυσικοχημικό φαινόμενο εξώθερμο ή ενδόθερμο που συμβαίνει στο δείγμα.

Στο σχηματικό θερμογράφημα DSC που παρατίθεται (σχήμα 11) φαίνονται συνήθεις φυσικοχημικές αλλαγές που είναι δυνατό να συμβούν στο δείγμα με την αύξηση της θερμοκρασίας<sup>9</sup>.

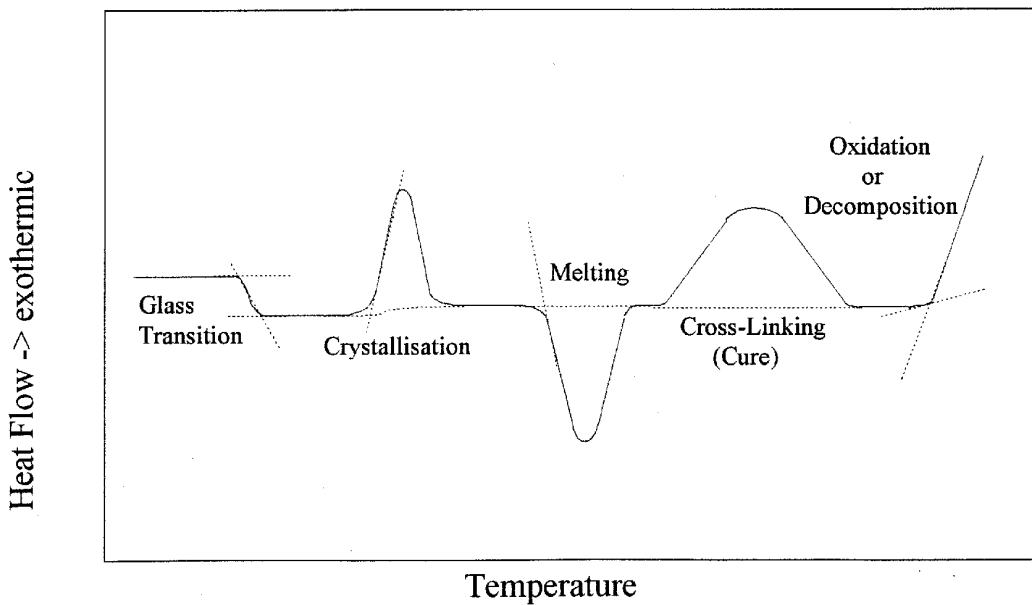
---

<sup>8</sup> *Fundamental principles of polymeric materials*, S.L. Rosen, 1982, John Wiley and sons

<sup>9</sup> *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Edith A. Turi, 1981, Academic Press

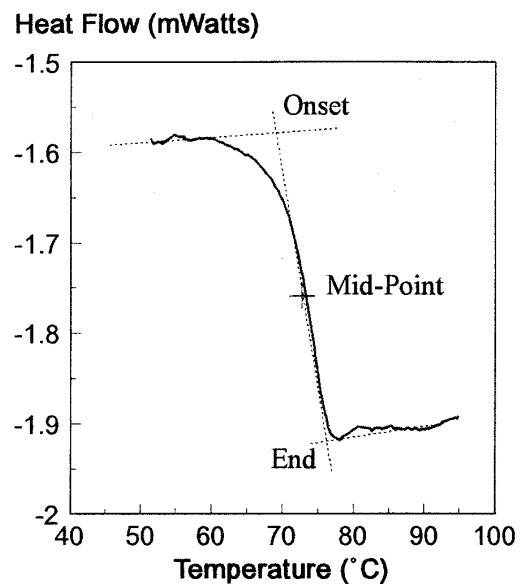


**Σχήμα 10** Το διαφορικό θερμιδόμετρο σάρωσης καταγράφει τη ροή θερμότητας σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία.



**Σχήμα 11** Φυσικοχημικά φαινόμενα σε πολυμερή που μελετώνται με DSC.

Ο ακριβής προσδιορισμός της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης γίνεται όπως φαίνεται στο σχήμα 12. Είναι ιδιαίτερα εύκολος για πολυμερή συστήματα ενός συστατικού (π.χ. πολυστυρένιο), που δεν παρουσιάζουν ενδόθερμες ή εξώθερμες αντιδράσεις στην περιοχή του  $T_g$ . Στην περίπτωση των φωτοπολυμερικών υλικών όμως (συστήματα δύο ή περισσότερων συστατικών) λαμβάνουν



**Σχήμα 12** Ακριβής τρόπος προσδιορισμού της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης ( $T_g$ )

χώρα θερμικές αντιδράσεις διάσπασης της πολυμερικής αλυσίδας ή του φωτοευαισθητοποιητή καθώς και σχηματισμού σταυροδεσμών ανάμεσα στις αλυσίδες, που καλύπτουν τη βηματική αλλαγή στην περιοχή του  $T_g$ . Για το λόγο αυτό καθώς επίσης και για μεγαλύτερη ευαισθησία στον προσδιορισμό του  $T_g$  προτιμότερη μέθοδος είναι η TMA.

## **ΣΤ.2 Οργανολογία**

Το όργανο που χρησιμοποιείται στα πρώτα πειραματικά αποτελέσματα είναι το 910 DSC από την εταιρία Du Pont. Στα πιο πρόσφατα πειράματα, χρησιμοποιείται ένα πιο αναβαθμισμένο μοντέλο από την ίδια εταιρία, το DSC 10 (TA Instruments). Η βαθμονόμηση (καλιμπράρισμα) του οργάνου γίνεται με βάση τη θερμοκρασία τήξης πρότυπου δείγματος ίνδιου ( $156.6\text{ }^\circ\text{C}$ ).

Για όλα τα πειράματα επιλέχθηκε ένας μέσος ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Ας σημειωθεί ότι οι μεγάλοι ρυθμοί αύξησης θερμοκρασίας ( $> 10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ) δίνουν μεγαλύτερα σήματα αλλά μετατοπισμένα σε ψηλότερες θερμοκρασίες στο θερμογράφημα.

Η μάζα του δείγματος, όπως και ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας, είναι παράμετροι που πρέπει να παραμένουν σταθερές, όταν συγκρίνονται θερμογραφήματα διαφόρων υλικών. Για καλύτερη αναλογία σήματος προς θόρυβο (Signal/Noise ratio) σε όλα πειράματα χρησιμοποιούνται δείγματα μάζας 3-8 mg.

## **Z. Φασματοφωτόμετρο υπερύθρου FT-IR, Magna IR Spectrometer 550 Nicolet.**

Πρόκειται για ένα φασματοφωτόμετρο υπερύθρου μονής δέσμης με φασματική περιοχή σάρωσης  $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$ . Τα κύρια τμήματά του είναι η πηγή ακτινοβολίας, ο επιλογέας μήκους κύματος, ο ανιχνευτής, ο ενισχυτής και ο ηλεκτρονικός υπολογιστής με το ιδιαίτερα εξελιγμένο λειτουργικό σύστημα που επιτρέπει τη γρήγορη και εύκολη αποτίμηση του φάσματος. Μερικές από τις παραμέτρους που ρυθμίζονται μέσω του ηλεκτρονικού υπολογιστή, είναι:

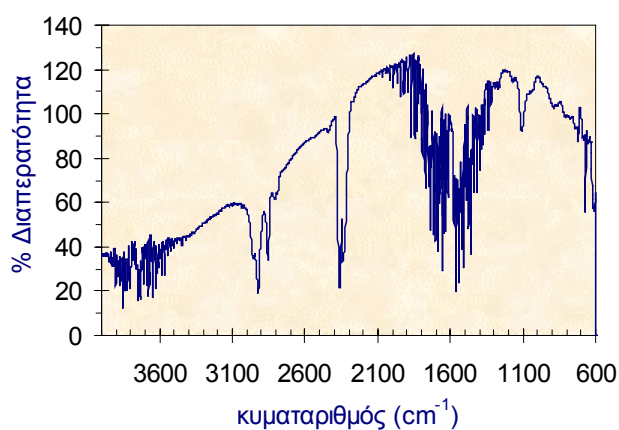
(α) πριν τη λήψη του φάσματος

η ευθυγράμμιση της φωτεινής δέσμης, το εύρος του φάσματος απορρόφησης, η ταχύτητα σάρωσης, η υψηλή ή χαμηλή ανάλυση, κ.α.

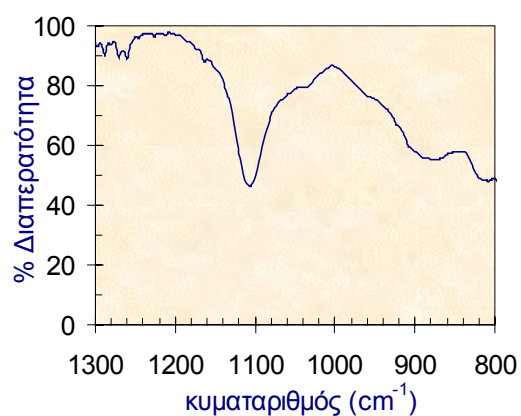
(β) μετά τη λήψη του φάσματος

η αυτόματη διόρθωση της γραμμής αναφοράς (baseline), η ρύθμιση του 100% της διαπερατότητας, η αυτόματη εύρεση κορυφών, κ.α.

Για τους ίδιους λόγους, όπως και στη φασματοφωτομετρία υπερύθρου, αντί για τις κοινές κυψελίδες NaCl, για τη λήψη φασμάτων υπερύθρου χρησιμοποιούνται δισκία πυριτίου 4" πάνω στα οποία είναι επιστρωμένα τα φιλμ των πολυμερών. Τα δισκία τοποθετούνται κάθετα ως προς τη φωτεινή δέσμη. Ο μηδενισμός του οργάνου γίνεται με καθαρά δισκία πυριτίου 4" τα οποία χρησιμοποιούνται ως δείγματα αναφοράς. Στο σχήμα 4.19 (α) φαίνεται το φάσμα ενός καθαρού δισκίου πυριτίου μαζί με τα συστατικά του αέρα (υγρασία, CO<sub>2</sub>). Αυτό το φάσμα λαμβάνεται πριν από κάθε φάσμα φωτοπολυμερούς (φάσμα υποβάθρου, background) και αφαιρείται κάθε φορά. Φαίνεται η απορρόφηση των συστατικών του αέρα καθώς και η χαρακτηριστική κορυφή απορρόφησης του δεσμού Si-O-Si του επιφανειακού στρώματος οξειδίου του πυριτίου που σχηματίζεται αυτόματα σε κάθε δισκίο λόγω της επαφής του με τον ατμοσφαιρικό αέρα. Στο σχήμα 13 (β) φαίνεται το φάσμα απορρόφησης του δισκίου πυριτίου μετά από κατάλληλες διορθώσεις (αφαίρεση της απορρόφησης των συστατικών του αέρα, ευθυγράμμιση της γραμμής βάσης στο 100% της διαπερατότητας, επιλογή του επιθυμητού φασματικού εύρους).



(α)



(β)

- 1115-1065 cm<sup>-1</sup>: δόνηση τάσης του δεσμού Si-O-Si
- 2350 cm<sup>-1</sup> : ασύμμετρη δόνηση τάσης του CO<sub>2</sub>
- 3700 cm<sup>-1</sup> : δόνηση τάσης του H<sub>2</sub>O
- 700-600 cm<sup>-1</sup> : δονήσεις κάμψης του CO<sub>2</sub>

**Σχήμα 13** Φάσματα υπερύθρου (α) για ένα καθαρό δισκίο πυριτίου, όπως λαμβάνεται από το φασματοφωτόμετρο χωρίς τις απαραίτητες ρυθμίσεις. Το δισκίο πυριτίου χρησιμοποιείται ως δείγμα αναφοράς στη λήψη φασμάτων φιλμ φωτοπολυμερικών υλικών. (β) για ένα καθαρό δισκίο πυριτίου μετά την αφαίρεση των κορυφών που οφείλονται στα συστατικά του αέρα. (αριθμός σαρώσεων : 128, ανάλυση: 4 cm<sup>-1</sup>)

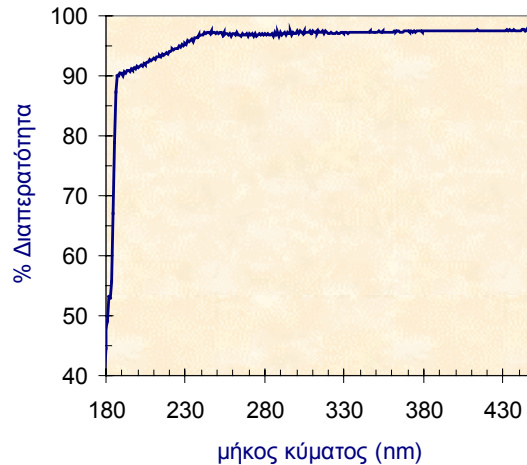
## Η. Φασματοφωτόμετρο υπεριώδους-ορατού (UV-Vis) Lambda 40 Perkin Elmer

Με το φασματοφωτόμετρο λαμβάνεται το φάσμα απορρόφησης για δεδομένη περιοχή μήκους κύματος. Η περιοχή σάρωσης του συγκεκριμένου οργάνου είναι 90-900 nm. Το φασματοφωτόμετρο αποτελείται από: α) Το κύριο όργανο το οποίο περιλαμβάνει: την πηγή, το οπτικό σύστημα φακών και τον ανιχνευτή. β) Σύστημα ηλεκτρονικού υπολογιστή για τη ρύθμιση λειτουργίας και την επεξεργασία του σήματος του ανιχνευτή ως τη λήψη του τελικού φάσματος, όπως φαίνεται στο 14.



*Σχήμα 14 Φασματοφωτόμετρο UV-Vis. Μοντέλο Lambda 40 Perkin Elmer.*

Συγκεκριμένα οι βασικές παράμετροι που ρυθμίζονται μέσω του ηλεκτρονικού υπολογιστή, είναι: το εύρος του φάσματος απορρόφησης, το βήμα του μήκους κύματος, η ταχύτητα σάρωσης, ο αυτόματος μηδενισμός του οργάνου πριν τη σάρωση και πλήθος άλλων ρυθμίσεων, που αφορούν εκτός από τη λήψη των φασμάτων και τον τρόπο παρουσίασης αυτών επιτρέποντας τη μεταξύ τους σύγκριση. Η ιδιαιτερότητα στα πειράματα που έγιναν στα πλαίσια της εργασίας αυτής είναι ότι αντί κυβελίδων χρησιμοποιούνται ειδικά δισκία χαλαζία (quartz), τα οποία είναι διαπερατά στην υπεριώδη ακτινοβολία. Στα δισκία αυτά γίνεται η επίστρωση του φωτοπολυμερούς, του οποίου επιθυμείται η μέτρηση της τιμής απορρόφησης. Το δισκίο χαλαζία με το υμένιο του πολυμερούς τοποθετείται κάθετα στη θέση μέτρησης του οργάνου, ενώ ως δείγμα αναφοράς χρησιμοποιείται καθαρό δισκίο χαλαζία.

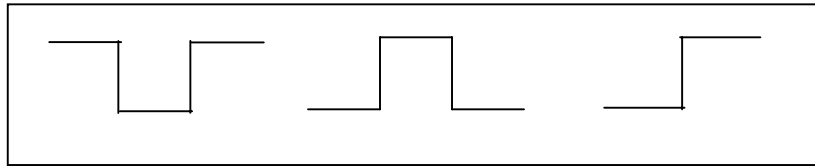


*Σχήμα 15* Φάσμα απορρόφησης δισκίου χαλαζία. Το δισκίο χαλαζία χρησιμοποιείται ως δείγμα αναφοράς στη λήψη φασμάτων φιλμ πολυμερών.

Η λήψη των φασμάτων γίνεται με την τοποθέτηση των δισκίων με την ίδια κλίση ως προς τη φωτεινή δέσμη για την αποφυγή διαφορετικής ανάκλασης σε κάθε σάρωση. Επίσης η δέσμη πρέπει να διέρχεται, όσο είναι δυνατό, από το ίδιο σημείο του δισκίου δεδομένου ότι διαφορετικά σημεία πάνω στο δισκίο συχνά έχουν διαφορετικό πάχος (σημεία πιο κοντά στο κέντρο του δισκίου έχουν μικρότερο πάχος από σημεία της περιφέρειάς του), γεγονός που οδηγεί σε σφάλμα στην τιμή της απορρόφησης  $A$ , η οποία εξαρτάται από το πάχος  $d$ , μέσω της σχέσης:  $A = \alpha \cdot d$ , όπου  $\alpha$  ο συντελεστής απορρόφησης.

### **Θ. Προφιλόμετρο ακίδας – XP 2™ (AMBIOS TECHNOLOGY, INC.)**

Το προφιλόμετρο XP-2 παρέχει τη δυνατότητα μετρήσεων υψηλής ανάλυσης της επιφανειακής τοπογραφίας ποικίλου εύρους δειγμάτων. Ειδικά για τα φωτοπολυμερικά υμένια δημιουργείται μια χαραγή στην επιφάνειά τους. Η ακίδα του οργάνου σαρώνει το υμένιο σε ευθεία κάθετη ως προς τη χαραγή. Πριν τη μέτρηση του πάχους είναι απαραίτητη η επιλογή του κατάλληλου «βήματος» (step). Το προφιλόμετρο κινεί την ακίδα κατά μήκος της επιφάνειας του δείγματος που περιλαμβάνει το «βήμα». Καθώς η ακίδα συναντά το «βήμα» προκαλείται αλλαγή στο σήμα επαγωγικού χαρακτήρα, που είναι ενδεικτική του ύψους του βήματος. Στο σχήμα 16 φαίνονται διάφοροι τύποι «βήματος» που μπορούν να επιλεγούν.



**Σχήμα 16** Τύποι «βήματος».

Το προφιλόμετρο ακίδας αποτελείται από δύο τμήματα: το χώρο του δείγματος όπου υπάρχει η ακίδα μέτρησης, τα αισθητήρια όργανα και η κάμερα και τον ηλεκτρονικό υπολογιστή. Μια εικόνα του οργάνου φαίνεται στο σχήμα 17.



**Σχήμα 17** Προφιλόμετρο ακίδας. Μοντέλο XP 2™.

Ο χώρος του δείγματος, περιλαμβάνει: α) Ακίδα πολύ μικρής τελικής διατομής, έτσι ώστε η επαφή με την επιφάνεια του φωτοπολυμερικού υμενίου να είναι όσο το δυνατόν ανεπαίσθητη και να μη χαράζει το υμένιο. Επιπλέον όσο πιο λεπτή είναι η κεφαλή της ακίδας τόσο πιο ακριβής είναι η μέτρηση. β) Επιφάνεια τοποθέτησης του δείγματος, η οποία μετακινείται μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή παρέχοντας τη δυνατότητα μέτρησης του πάχους σε οποιοδήποτε σημείο του πολυμερικού υμενίου. Οι ρυθμίσεις που γίνονται στο χώρο του δείγματος αφορούν κυρίως την κλίση της επιφάνειας τοποθέτησης του δείγματος. Οι ρυθμίσεις που γίνονται μέσω του ηλεκτρονικού υπολογιστή αφορούν: το είδος του «βήματος», το μήκος του προφίλ, την ταχύτητα σάρωσης της επιφάνειας από την ακίδα, την πίεση της ακίδας πάνω

στην επιφάνεια του υμενίου. Με τον υπολογιστή δίνεται η εντολή σάρωσης του δείγματος και τελικά μετράται το πάχος από την υψομετρική διαφορά ανάμεσα στο σημείο αναφοράς και στο σημείο που γίνεται η μέτρηση.

### **I. Περιστροφικός επιστρωτής (Spin Coater) – Karl Suss RC-8**

Ο περιστροφικός επιστρωτής χρησιμοποιείται για την επίστρωση διαλύματος πάνω σε δισκίο πυριτίου ώστε να σχηματιστεί υμένιο επιθυμητού πάχους. Το στάδιο αυτό είναι σημαντικό για τη λήψη ομοιόμορφων υμενίων καθώς επίσης και την απομάκρυνση του μεγαλύτερου ποσοστού του διαλύτη. Το δισκίο συγκρατείται με υποπίεση, η οποία δημιουργείται με μηχανική αντλία κενού, πάνω σε αυτοπεριστρεφόμενη, με τη βοήθεια ηλεκτρικού κινητήρα, κεφαλή ειδικού περιστροφέα. Η διάταξη του περιστροφικού επιστρωτή ελέγχεται από ένα ταμπλό οργάνων. Ο περιστροφικός επιστρωτής που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία φαίνεται στο σχήμα 18.



*Σχήμα 18 Περιστροφικός επιστρωτής. Μοντέλο Karl Suss RC-8*

Πριν από κάθε επίστρωση, ρυθμίζονται οι εξής παράγοντες: α) ταχύτητα περιστροφής της κεφαλής β) χρόνος περιστροφής. Αυτές οι δύο ρυθμίσεις προσδιορίζουν το πάχος του λαμβανόμενου υμενίου. Η αρχή λειτουργίας του περιστροφικού επιστρωτή έχει ως εξής:

- Το δισκίο με το υπόστρωμα τοποθετείται στην κεφαλή του περιστροφέα.



- Με τη βοήθεια σταγονόμετρου μεταφέρεται στο δισκίο ποσότητα διαλύματος, το οποίο απλώνεται κυκλικά και η διάμετρος του είναι συνήθως μικρότερη (τα  $\frac{3}{4}$  περίπου) από τη συνολική διάμετρο του δισκίου. (Απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή, έτσι ώστε στο διάλυμα να μην υπάρχουν φυσαλίδες καθώς επίσης και σκόνη στο δισκίο διότι επηρεάζουν την ποιότητα του υμενίου.)
- Εκκίνηση της περιστροφής κατά την οποία εφαρμόζεται το κενό που συγκρατεί το δισκίο.
- Τερματισμός της περιστροφής και παύση της εφαρμογής κενού. Το επιστρωμένο δισκίο απομακρύνεται και είναι έτοιμο για την εφαρμογή των επόμενων σταδίων της λιθογραφικής διαδικασίας.

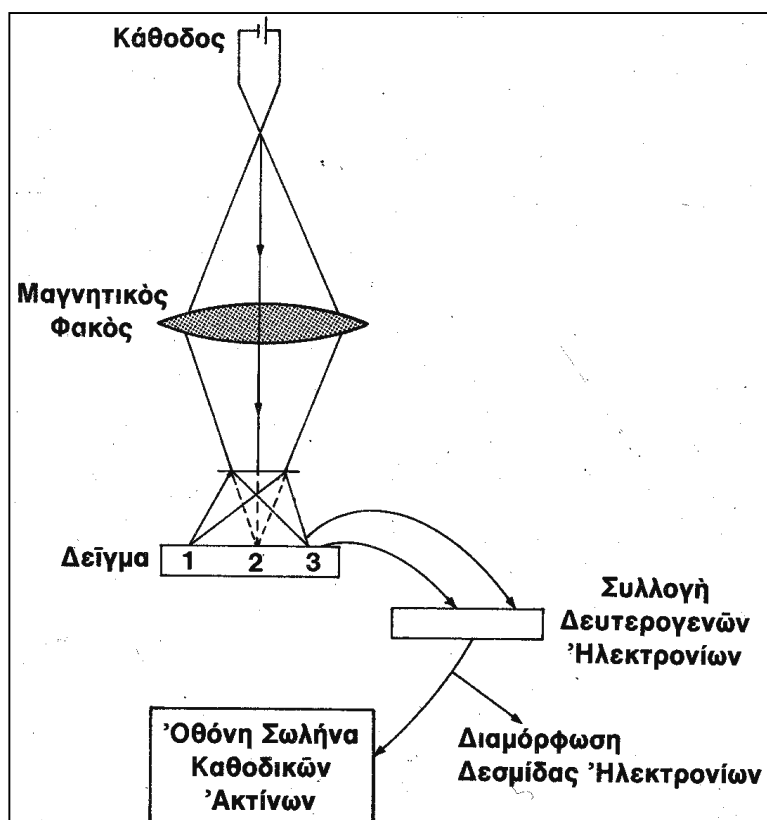
## **ΙΑ. Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (Scanning Electron Microscope, SEM) Leo 440 (Zeiss-Leica)**

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης χρησιμοποιεί ηλεκτρόνια μεγάλης κινητικής ενέργειας, αντί για φως ή υπεριώδη ακτινοβολία, που χρησιμοποιούν τα κοινά μικροσκόπια, για να «φωτίσει» το υπό μεγέθυνση αντικείμενο. Παρέχει εικόνες τριών διαστάσεων που παριστάνουν την εξωτερική επιφάνεια του αντικειμένου.

### **Αρχή λειτουργίας**

Στο SEM τα ηλεκτρόνια παράγονται σε θερμαινόμενο νήμα, που έχει διαστάσεις λεπτής ακίδας, επιταχύνονται με τη χρήση κατάλληλου πεδίου, δέχονται την επίδραση ενός ή περισσότερων μαγνητικών φακών και στη συνέχεια προσπίπτουν στο υπό μεγέθυνση αντικείμενο και προκαλούν την εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων, που χρησιμοποιούνται για τη διαμόρφωση της εικόνας (σχήμα 4.25). Η διατομή της δέσμης ηλεκτρονίων είναι πάρα πολύ μικρή, όταν αυτή προσπίπτει στο αντικείμενο. Η δέσμη των ταχέων ηλεκτρονίων, αφού δεχτεί την επίδραση του μαγνητικού φακού, που ελαττώνει τη διατομή της, εστιάζεται αρχικά σε ένα σημείο του υπό μεγέθυνση αντικειμένου και, στη συνέχεια, με την επίδραση κατάλληλων πεδίων, σαρώνει όλο το αντικείμενο από αριστερά προς τα δεξιά, όπως φαίνεται στο σχήμα 19, όπου παρουσιάζονται τρία διαδοχικά σημεία της εστιασμένης δέσμης (1,2,3). Όταν η δέσμη φτάσει στο δεξιό άκρο του αντικειμένου επανέρχεται αριστερά, αλλά μία βαθμίδα χαμηλότερα, και συνεχίζεται η σάρωση σε σειρές, όπως μια

γραφομηχανή γράφει μια σειρά και, όταν τελειώσει η σειρά, συνεχίζει στο κάτω αριστερό άκρο της επόμενης σειράς κ.ο.κ. Όταν τα ηλεκτρόνια προσπέσουν στο υπό μεγέθυνση δείγμα, εκπέμπονται δευτερογενή ηλεκτρόνια. Η πιθανότητα των δευτερογενών ηλεκτρονίων να εξέλθουν από το δείγμα ελαττώνεται εκθετικά, καθώς το σημείο παραγωγής τους μετακινείται από την επιφάνεια προς το βάθος του δείγματος. Πρακτικά τα δευτερογενή ηλεκτρόνια αναδύονται από επιφανειακό στρώμα πάχους 5-50 Å. Τα εκπεμπόμενα δευτερογενή ηλεκτρόνια συλλέγονται σε μια μεγάλη στερεή γωνία, σχεδόν ημισφαιρική. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι εκείνα που διαμορφώνουν τελικά την ένταση μιας άλλης δέσμης ηλεκτρονίων, που σαρώνει την οθόνη του σωλήνα καθοδικών ακτίνων του μικροσκοπίου σάρωσης, και παρουσιάζει μια εικόνα όπως η οθόνη της τηλεόρασης. Η δέσμη των ηλεκτρονίων που σαρώνει το αντικείμενο βρίσκεται σε συγχρονισμό με τη δέσμη των ηλεκτρονίων που σαρώνει την οθόνη του σωλήνα καθοδικών ακτίνων.



*Σχήμα 19 Αρχή λειτουργίας του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM).*

Τα βασικά μέρη που αποτελούν το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, όπως φαίνεται και στο σχήμα 20, είναι τα εξής:

- Η «**κολόνα**» της **δέσμης ηλεκτρονίων**, όπου παράγεται και εστιάζεται η δέσμη των ηλεκτρονίων πάνω στο υπό μεγέθυνση αντικείμενο. Το θερμαινόμενο νήμα (δηλαδή η «πηγή» των ηλεκτρονίων) είναι συνήθως κατασκευασμένο από εξαβοριούχο λανθάνιο ( $\text{LaB}_6$ ). Στην «κολόνα» υπάρχουν ηλεκτρομαγνητικοί φακοί που εστιάζουν τη δέσμη πριν αυτή σαρώσει τελικά το δείγμα.
- Ο **θάλαμος** του δείγματος. Στην πόρτα του θαλάμου βρίσκεται η ειδική βάση πάνω στην οποία τοποθετείται το δείγμα. Υπάρχουν οι εξής δυνατότητες κίνησης του δείγματος: (α) μετακίνηση και στους τρεις άξονες συντεταγμένων (x, y, z), (β) επίπεδη περιστροφή κατά γωνία  $\theta$  (μέχρι  $360^\circ$ ) και (γ) κλίση μέχρι  $90^\circ$ . Ο έλεγχος των κινήσεων που πραγματοποιεί το δείγμα γίνεται από το εξωτερικό χειριστήριο.
- Το **σύστημα άντλησης**. Η λειτουργία της ηλεκτρονικής δέσμης εξαρτάται όχι μόνο από την ύπαρξη υψηλού κενού, αλλά και από το βαθμό του υψηλού κενού. Χαρακτηριστική τιμή λειτουργίας του SEM είναι : πίεση  $10^{-4}$ - $10^{-6}$  torr. Η τιμή αυτή επιτυγχάνεται με τη χρήση μιας αντλίας turbo και μιας μηχανικής που υποστηρίζει την turbo. Κατά το άνοιγμα του θαλάμου, η λειτουργία των αντλιών διακόπτεται ενώ ανοίγει μια βαλβίδα που επιτρέπει την είσοδο του αέρα στο σύστημα.
- Το **εξωτερικό χειριστήριο**, το οποίο στα πιο εξελιγμένα μοντέλα SEM, έχει αντικατασταθεί από ειδικό software για τη ρύθμιση της λειτουργίας του οργάνου. Οι ρυθμίσεις γίνονται στη διαφορά δυναμικού που επιταχύνει τη δέσμη ηλεκτρονίων, στην ένταση του ρεύματος (στον κορεσμό ή μη του νήματος), στην εστίαση και στη μεγέθυνση, στον αστιγματισμό, στη φωτεινότητα, στην αντίθεση της εικόνας κ.λπ.



*Σχήμα 20 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης. Μοντέλο Leo 440 (Zeiss-Leica).*

Στην περίπτωση των υμενίων των φωτοπολυμερών (και γενικά των μη αγώγιμων υλικών), πριν την παρατήρηση στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης χρειάζεται συχνά να γίνει επικάλυψη με αγωγό (π.χ. Pt, Au, C) των δειγμάτων για να αποφευχθεί η φόρτισή τους. Η επικάλυψη γίνεται με εναπόθεση λεπτού στρώματος (μερικά nm) αγωγού με ιονοβολή και φθορά του στόχου (sputtering).

Η μέθοδος βασίζεται στην εξαναγκασμένη απόσπαση ατόμων από την επιφάνεια στερεού (στόχου) με μεταφορά ορμής κατά τον βομβαρδισμό της με ιόντα ενέργειας στην περιοχή 10 eV-10 KeV. Τα άτομα διαφεύγουν από την επιφάνεια προς την αέρια φάση με ενέργειες 10-40 eV και προσπίπτουν στο υπόστρωμα όπου και συμπυκνώνονται σχηματίζοντας λεπτά υμένια.

