

# Micromachining elettrochimico

## Introduzione

La tecnologia del *bulk* micromachining, usata per rimuovere selettivamente una ben definita quantità di silicio da un substrato cristallino mediante opportuno *etching* chimico, è oggi largamente impiegata nella fabbricazione di sensori, attuatori e strutture meccaniche di dimensioni micrometriche. La geometria della strutture realizzate dipende fortemente dal tipo di attacco chimico utilizzato. I principali attacchi del silicio possono essere distinti in:

- attacchi da fase liquida (*wet etching*), caratterizzati da un grado di anisotropia dipendente dalla natura della specie chimica utilizzata;
- attacchi da fase vapore, completamente isotropi, e attacchi in plasma, caratterizzati da un forte grado di anisotropia in direzione perpendicolare alla superficie del wafer (*dry etching*).

Gli attacchi da fase liquida possono essere ulteriormente distinti in:

- attacchi puramente chimici, in cui il meccanismo di dissoluzione coinvolge soltanto uno scambio locale di elettroni tra i legami superficiali e l'agente chimico in soluzione;
- attacchi elettrochimici (tra cui l'*etching* anodico), in cui elettroni in banda di valenza vengono rimossi dal semiconduttore l'applicazione di una opportuna tensione di polarizzazione.

Il più comune attacco chimico isotropo del silicio in fase liquida è l'HNA; tra gli attacchi anisotropi i più utilizzati sono il KOH (Idrossido d'ammonio) e il TMAH (Tetrametil idrossido d'ammonio), caratterizzati da una velocità di attacco dei piani (100) di due ordini di grandezza superiore a quella dei piani (111). Tra gli attacchi elettrochimici, oltre a quelli che utilizzano le specie chimiche sopra citate (KOH e TMAH), è da prendere in considerazione l'*etching* anodico del silicio in soluzioni di HF. Si tratta, in quest'ultimo caso, del processo di anodizzazione per la produzione del silicio poroso, che sotto condizioni particolari, permette di controllare la crescita dei pori, in termini di posizione, direzione, diametro, distanza tra i pori, e profondità. Il principale vantaggio di questo tipo di attacco, rispetto ai tipici attacchi *wet* del silicio, è quello di permettere la realizzazione di strutture in silicio con elevato rapporto superficie-volume a pareti perfettamente verticali, indipendentemente dall'orientazione dei piani cristallini. Tale tipo di attacco consentirebbe, quindi, una maggiore densità di integrazione delle strutture realizzate, rispetto ai tipici attacchi anisotropi in fase liquida: questi ultimi, infatti, attaccano selettivamente in piani (100) rispetto a quelli (111), così che su substrati con orientazione  $\langle 100 \rangle$  (quelli più comuni e meno costosi per l'industria microelettronica), non è possibile ottenere strutture con pareti verticali, e quindi un'elevata densità di integrazione.

## Attacco elettrochimico del silicio di tipo $n$

L' *etching* elettrochimico (anodizzazione) di un substrato di silicio in soluzioni a base di HF è una tecnica comunemente usata per la produzione del **silicio poroso**. Dipendentemente dal drogaggio e dal tipo di substrato utilizzato, differenti morfologie di pori possono essere ottenute controllando opportunamente i parametri del processo di anodizzazione (concentrazione di HF, densità di corrente e tensione).

**Macropori random.** Pori con diametro di dimensioni micrometriche (macropori), caratterizzati da una forte tendenza a crescere in direzione  $\langle 100 \rangle$ , sono stati ottenuti da substrati di silicio di tipo  $n$  opportunamente illuminati. Illuminando la superficie posteriore del wafer (quella non in contatto con l'elettrolita) con fotoni sufficientemente energetici, è possibile generare, mediante processi di assorbimento della luce, delle lacune nel substrato di silicio cristallino.

In condizioni di polarizzazione anodica, le lacune fotogenerate si muovono verso la superficie del wafer in contatto con l'elettrolita (superficie anteriore) e danno luogo alla reazione di dissoluzione del silicio.

Il tipo di morfologia risultante dalla dissoluzione anodica del silicio dipende essenzialmente dalla velocità relativa con cui avvengono due fenomeni:

- il trasporto degli ioni nell'elettrolita;
- il rifornimento di lacune nel silicio.

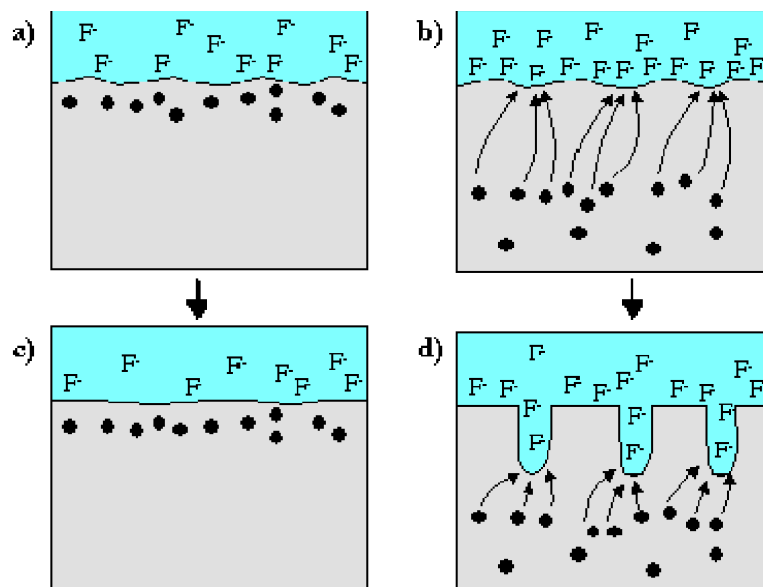


Figura 4. Schematizzazione dei fenomeni di *electropolishing* (a, c) e di formazione dei pori (b, d) nel caso di anodizzazione del silicio in soluzioni acquose di HF.

Da qui l'origine di due regimi di dissoluzione distinti nella zona anodica della caratteristica  $J$ - $V$  del sistema Si-HF, riportata in **figura 2**.

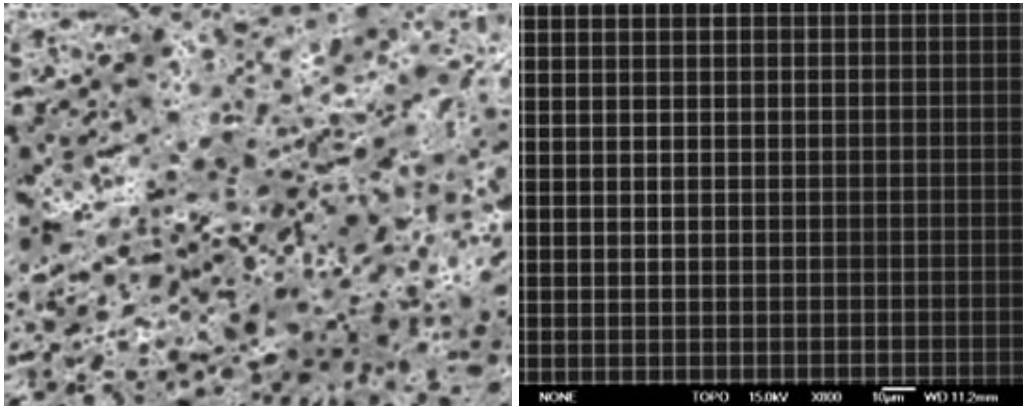
In particolare, se la reazione di dissoluzione è limitata dal trasporto di lacune nel substrato (il che avviene per basse densità di corrente), si ha la formazione di pori; se è la diffusione degli ioni nell'elettrolita lo *step* limitante (il che avviene per alte densità di corrente), si ha il fenomeno dell' *electropolishing* .

Un picco nella densità di corrente nella caratteristica  $J$ - $V$  del sistema (indicato con  $J_{PS}$  ), indica la transizione tra i due regimi di dissoluzione. Infatti, per densità di corrente superiori a  $J_{PS}$ , sulla superficie del silicio in contatto con l'elettrolita si ha un'accumulazione di lacune, a causa del fatto che il fenomeno limitante è il trasporto della specie ionica in soluzione, e non arrivano sufficienti ioni per consumare tutte le lacune disponibili (fig. 4a); in queste condizioni, le irregolarità maggiormente pronunciate della superficie del silicio sono dissolte più velocemente delle zone che presentano una depressione, a causa del più breve tratto che gli ioni devono percorrere per diffusione.

Il risultato che si ottiene è, in questo caso, una superficie quasi piatta (fig. 4c). Per densità di corrente inferiore a  $J_{PS}$  c'è al contrario un'accumulazione di ioni nell'elettrolita in prossimità della superficie del silicio (fig. 4b), ma ci sono poche lacune disponibili per la dissoluzione nel silicio; in queste condizioni, le lacune generate nel substrato che arrivano per diffusione e/o *drift* in prossimità della superficie, si concentrano in corrispondenza delle depressioni della superficie stessa, a causa del campo elettrico più elevato, dove danno luogo alla reazione di dissoluzione (fig. 4d).

I difetti superficiali agiscono, dunque, come siti preferenziali per la crescita iniziale dei pori. Con il passare del tempo, i pori cominciano a propagarsi nel substrato, ed il campo elettrico si concentra maggiormente alla loro estremità, cosicché un numero sempre maggiore di lacune reagiscono con l'elettrolita alla punta dei pori, alimentandone la crescita.

Se tutte le lacune vengono consumate all'estremità dei pori, non restano lacune disponibili per la dissoluzione del silicio tra pori adiacenti, che è quindi "protetto" dall'attacco elettrochimico. In questo caso si ha la formazione di macropori *random* con pori che si estendono nel substrato in direzione  $\langle 100 \rangle$ , caratterizzati da una buona uniformità in direzione perpendicolare alla superficie del wafer (fig. 5, a sinistra)



**Figura 5. Foto al microscopio elettronico a scansione (SEM) di uno strato macroporoso *random* (a sinistra) e di uno ordinato (a destra).**

Quando  $J=J_{PS}$  il meccanismo di trasporto ionico ed il rifornimento di lacune sono in condizioni stazionarie. E' dunque questa condizione che, se localmente verificata sulla punta dei pori, conduce alla formazione di strati macroporosi uniformi, caratterizzati da pori privi di *branching* (si definisce *branching* la nascita di pori secondari che alterano la struttura del poro principale). Se indichiamo con  $J_{TIP}$  la densità di corrente all'estremità di ciascun poro, allora la condizione precedentemente detta si può scrivere semplicemente come  $J_{TIP} = J_{PS}$ .

## Macropori ordinati.

Anziché basare l' *etching* sui difetti intrinseci della superficie del wafer, è possibile creare dei “difetti” macroscopici (di dimensione e periodicità opportuna) sulla superficie stessa, e determinare a-priori, con precisione inferiore a frazioni di micron, la posizione dei pori (fig. 5, a destra).

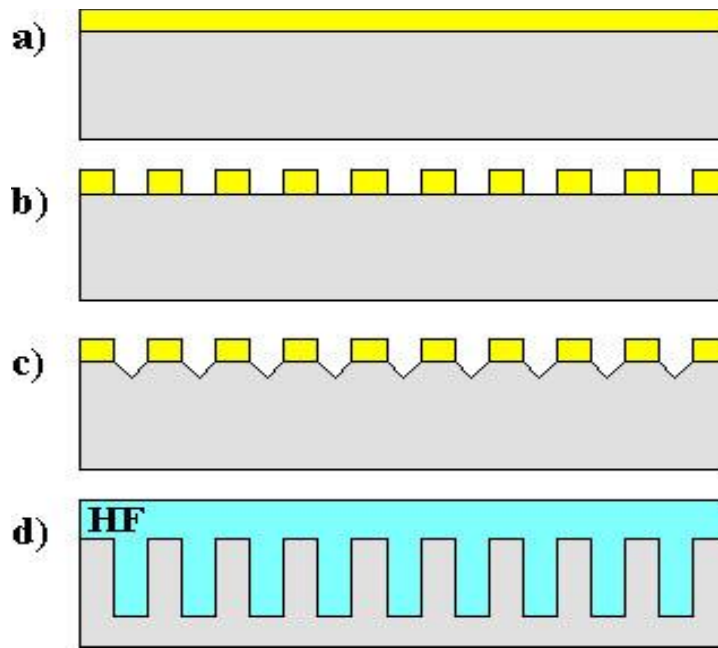
Attacchi in KOH o in plasma, dopo un processo di litografia standard, vengono generalmente utilizzati per la creazione di siti che agiscano come una matrice di difetti, in modo da determinare la posizione dei pori.

La morfologia dei pori cresciuti dipende significativamente da un certo numero di parametri caratteristici del processo di anodizzazione, quali la densità di corrente, la tensione e il tempo di anodizzazione, la concentrazione di HF, la temperatura, l'orientazione e il drogaggio del substrato utilizzato, etc.

Il materiale utilizzato è silicio di tipo *n* con orientazione  $\hat{a} 100 \bar{n}$ , resistività 2.4-4 Ohm cm e spessore di 550 micron. Il processo di fabbricazione è schematicamente riportato in fig. 6 e consiste dei seguenti passi:

- ossidazione termica (spessore: 500 nm). Lo strato di ossido di silicio cresciuto è utilizzato per definire, mediante un opportuno processo litografico e successivo BHF, la geometria da realizzare (fig. 6a);
- definizione della geometria da fabbricare. Viene definita mediante fotolitografia ottica la geometria da realizzare (per es. pori, piani, spirali, punte, tubi, etc.); quindi la geometria viene trasferita allo strato di ossido di silicio mediante un opportuno attacco chimico (BHF) (fig. 6b);
- attacco in KOH. Mediante un attacco chimico in KOH la geometria definita nell'ossido viene trasferita nel silicio. In questo modo vengono creati i siti preferenziali in cui cresceranno i macropori durante l'attacco elettrochimico (fig. 6c);
- anodizzazione in HF. Il campione di silicio viene sottoposto all'attacco elettrochimico per la fabbricazione delle strutture in silicio, utilizzando la cella elettrochimica prima descritta. I valori della densità di corrente utilizzata ed il tempo di anodizzazione dipendono dalla particolare struttura da realizzare (fig. 6d).

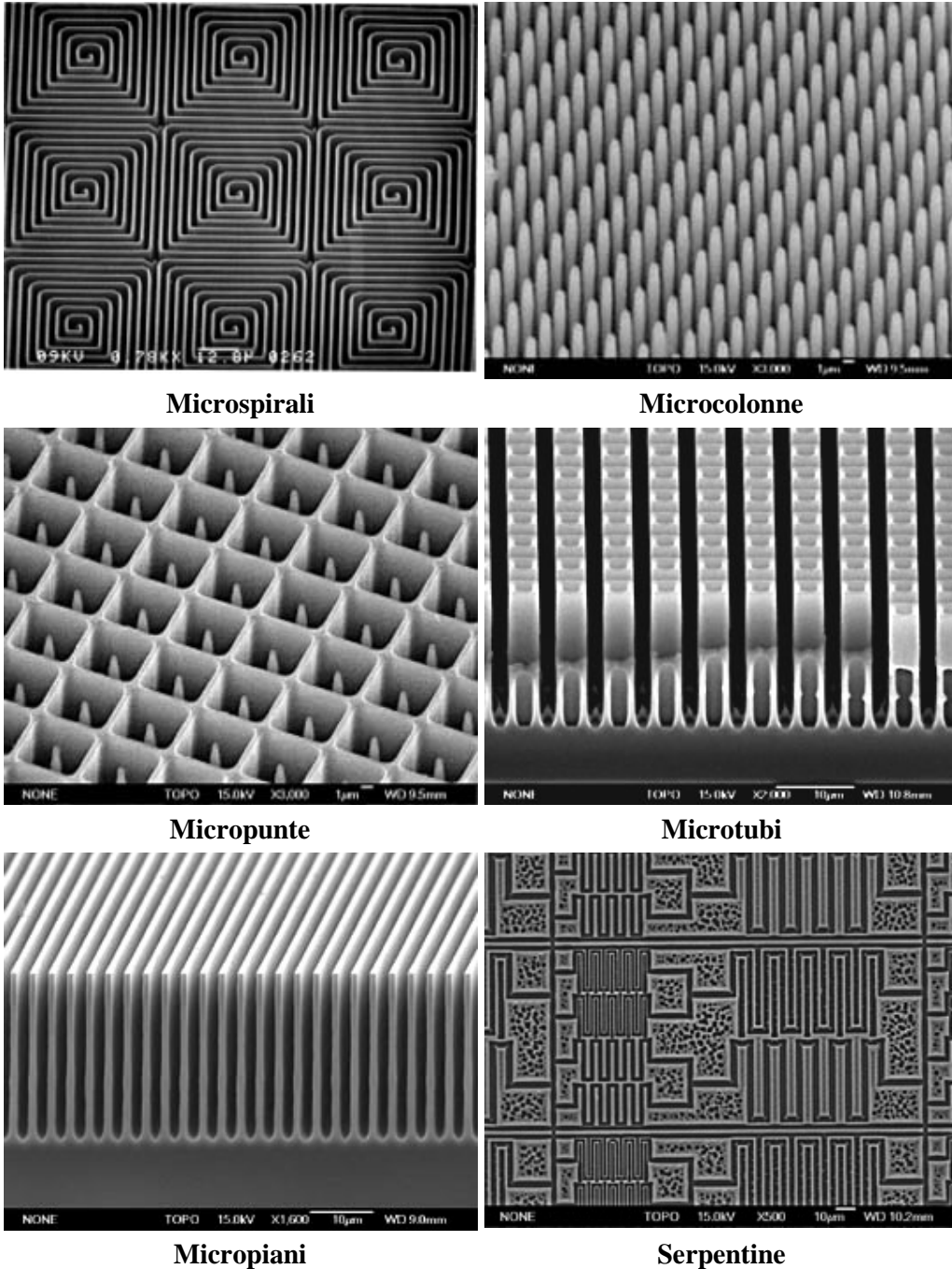
L'ultimo passo del processo è l'asciugatura del campione realizzato, effettuata in aria a 95 °C per 10 minuti.



**Figura 6. Processo di fabbricazione di microstrutture ordinate in silicio mediante attacco elettrochimico in HF.**

## Strutture complesse.

Andando dunque a definire dei difetti di geometria opportuna nel substrato da sottoporre ad anodizzazione (per es. dei punti, delle spirali, delle linee parallele, delle serpentine, etc. nel passo b) del processo riportato in fig. 6) e' possibile realizzare strutture molto complesse e diverse tra di loro, che vanno oltre le semplici matrici di pori ordinati (figura 7).



**Figura 7. Microstrutture in silicio realizzate mediante l'attacco elettrochimico in soluzioni acquose a base di HF.**