

Irena Zubel

**Kształtowanie struktur przestrzennych
w krzemie
metodą trawienia anizotropowego
do zastosowań w mikroelektronice**



**Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej
Wrocław 2004**

Recenzenci
Keshra Sangwal
Jerzy Zdanowski

Redaktor
Alicja Kordas

Korekta
Alina Kaczak

Projekt okładki
Zofia i Dariusz Godlewscy

© Copyright by Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2004

ISBN 83-7085-823-6

OFICyna WYDAWNICZA POLITECHNIKI WROCLAWSKIEJ
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

Drukarnia Oficyny Wydawniczej Politechniki Wrocławskiej. Zam. nr 710/2004

Spis rzeczy

Wstęp.....	5
Ważniejsze oznaczenia.....	5
1. Właściwości i struktura monokryształu krzemu	9
1.1. Fizykochemiczne właściwości monokryształu krzemu	10
1.2. Krystalograficzny opis struktury monokryształu krzemu i wybranych płaszczyzn krystalograficznych	11
1.3. Zastosowanie rzutu stereograficznego do opisu monokryształu krzemu.....	22
2. Anizotropia trawienia krzemu w roztworach alkalicznych.....	28
2.1. Roztwory do anizotropowego trawienia krzemu	29
2.2. Molekularny opis trawienia krzemu w roztworach alkalicznych.....	31
2.3. Kinetyka trawienia krzemu w roztworach alkalicznych	34
2.4. Zależność szybkości trawienia od składu roztworu	39
2.5. Eksperymentalne metody określania szybkości trawienia	43
2.5.1. Metoda koła wagonowego	44
2.5.2. Metoda podtrawiania maski	46
2.5.3. Metoda trawienia sfery	51
2.6. Zastosowanie modeli anizotropowego trawienia krzemu do wyznaczania szybkości trawienia.....	53
2.6.1. Klasyfikacja wiązań na płaszczyznach (<i>hkl</i>).....	55
2.6.2. Trawienie anizotropowe w skali atomowej	60
2.6.3. Model trawienia płaszczyzn z pasa krystalograficznego [110].....	62
2.6.4. Model trawienia płaszczyzn z pasa krystalograficznego [100].....	66
2.6.5. Porównanie wyników teoretycznych i doświadczalnych.....	68
2.7. Modele trawienia anizotropowego stosowane do symulacji trawienia.....	71
2.7.1. Modele geometryczne.....	72
2.7.2. Modele atomistyczne	77
2.7.3. Modele kinematyczne	81
3. Charakterystyka anizotropowego trawienia krzemu w wybranych roztworach alkalicznych	89
3.1. Analiza szybkości trawienia krzemu w wybranych roztworach alkalicznych	89

3.1.1. Szybkość trawienia Si (<i>hkl</i>) w wodorotlenkach nieorganicznych i w roztworach TMAH	91
3.1.2. Wpływ alkoholu izopropylowego na szybkość trawienia Si (<i>hkl</i>).....	95
3.1.3. Wpływ dodatków różnych alkoholi na szybkość trawienia Si (<i>hkl</i>).....	106
3.2. Analiza gładkości powierzchni otrzymywanych w wyniku trawienia anizotropowego.....	109
3.2.1. Gładkość powierzchni Si (100) trawionych w wybranych roztworach alkalicznych	110
3.2.2. Wpływ koncentracji izopropanolu na gładkość powierzchni Si (100) ..	115
3.2.3. Gładkość powierzchni Si (<i>hkl</i>) trawionych w roztworach KOH i KOH+IPA.....	119
3.3. Zależność właściwości płaszczyzn (<i>hkl</i>) od konfiguracji wiązań na powierzchni.....	122
4. Mikroelektroniczne struktury przestrzenne otrzymywane w wyniku trawienia anizotropowego	129
4.1. Sposób identyfikacji płaszczyzn ograniczających struktury przestrzenne	130
4.2. Analiza kształtów struktur na podłożach Si (100)	132
4.3. Komputerowe symulacje trawienia anizotropowego	140
4.3.1. Symulacja przekrojów struktur	141
4.3.2. Symulacja trawienia w przestrzeni dwuwymiarowej (2D)	143
4.3.3. Symulacja trawienia w przestrzeni trójwymiarowej (3D)	146
4.4. Struktury przestrzenne na podłożach o dowolnych orientacjach krystalograficznych.....	149
4.5. Przykłady zastosowania trawienia anizotropowego.....	156
4.5.1. Redukcja podtrawienia naroży wypukłych przez modyfikację roztworu.....	157
4.5.2. Redukcja podtrawienia naroży wypukłych przez maski kompensacyjne	158
4.5.3. Zminiaturyzowane struktury wyspowe dla mikroelektroniki próżniowej	161
4.5.4. Rezultaty zastosowania trawienia wieloetapowego	163
4.6. Możliwości i perspektywy zastosowania w technice mikrosystemów konstrukcji mikromechanicznych wykonanych metodą trawienia anizotropowego.....	167
Podsumowanie	185
Literatura	188

Wstęp

Stosowanie monokrystalicznego krzemu do wytwarzania coraz bardziej złożonych struktur i przyrządów półprzewodnikowych, a zwłaszcza do wytwarzania precyzyjnych konstrukcji przestrzennych, wykorzystywanych w mikromechanice, optoelektronice i w mikroelektronice próżniowej, stwarza konieczność pogłębiania wiedzy na temat związku budowy kryształu krzemu z jego anizotropowymi właściwościami. Używane w technologii przyrządów półprzewodnikowych podłoża z monokrystalicznego krzemu stanowią bowiem już nie tylko konstrukcję nośną elementów elektronicznych, lecz są integralną częścią przyrządów, w których przestrzenna konstrukcja odgrywa decydującą rolę. Dotychczas praktycznie są to jedynie podłoża o trzech podstawowych orientacjach: (100), (110) i (111). Konfiguracja atomów i wiązań na powierzchni oraz układ płaszczyzn krystalograficznych występujących w tych podłożach są znane i używane w wielu dziedzinach mikroelektroniki. Skomplikowane konstrukcje przestrzenne, ograniczone wieloma płaszczyznami, wymagają jednak precyzyjnego opisu płaszczyzn o innych orientacjach krystalograficznych. Niewykluczone jest również, że zastosowanie w tej dziedzinie podłoży o nietypowych orientacjach pozwoli na zupełnie nowe, nieoczekiwane rozwiązania. Niezwykle istotne jest więc zwrócenie uwagi na zagadnienie krystalograficznej analizy płaszczyzn o różnych orientacjach.

Na szczególną uwagę zasługuje zjawisko anizotropii trawienia, które obserwowane jest podczas mokrego trawienia monokryształu krzemu w roztworach alkalicznych. Kryształ trawi się z różną szybkością w różnych kierunkach krystalograficznych, co stwarza olbrzymie możliwości jego przestrzennego kształtowania. Trawienie anizotropowe jest więc podstawą technologii bardzo wielu konstrukcji półprzewodnikowych. Zjawisko anizotropii jest obszernie opisywane w literaturze. Istnieje wiele roztworów alkalicznych trawiących anizotropowo, są one ciągle modyfikowane różnymi dodatkami w celu zmiany szybkości trawienia różnych płaszczyzn lub poprawy ich gładkości.

Istota procesu anizotropowego trawienia krzemu nadal nie jest ostatecznie wyjaśniona i pozostawia ogromne możliwości badawcze. Stosowane do trawienia różnorodne roztwory charakteryzują się różną szybkością trawienia poszczególnych płaszczyzn krystalograficznych i – co jest bardzo istotne – różną wzajemną relacją tych szybkości tra-

wienia. Stwarza to możliwości otrzymywania coraz bardziej skomplikowanych konstrukcji przestrzennych, utrudnia jednak znacznie teoretyczną interpretację zjawiska. Kontynuacja badań w tej dziedzinie ma na celu umożliwienie realizacji konstrukcji ograniczonych precyzyjnie określonymi płaszczyznami, narzuconymi przez projektanta.

Osobny problem stanowi określanie zależności szybkości trawienia różnych płaszczyzn od składu roztworu. Zagadnieniu temu uwagę poświęcało wielu naukowców. Znajomość szybkości trawienia różnych płaszczyzn jest niezbędna do projektowania użytecznych konstrukcji przestrzennych, a także do komputerowej symulacji struktur otrzymywanych w wyniku trawienia. Rozwój technik komputerowych pozwala bowiem na stworzenie precyzyjnych programów symulujących trawienie monokryształu z uwzględnieniem narzuconych przez konstruktora wzorów w postaci odpowiednich masek. Wymaga to jednak nie tylko znajomości szybkości trawienia, lecz także gruntownej wiedzy o samym mechanizmie i przebiegu procesu anizotropowego roztrawiania monokryształu krzemu. Duża zgodność między strukturami rzeczywistymi i ich symulacjami komputerowymi świadczy o tym, że stosowane do symulacji modele trawienia anizotropowego coraz bardziej zbliżają się do rzeczywistego przebiegu procesu, problem jest jednak tak skomplikowany, że najprawdopodobniej długo jeszcze symulacje nie będą mogły zastąpić eksperymentów.

Pomimo istnienia wspomnianych modeli mających na celu próbę opisania przebiegu procesu trawienia anizotropowego, mechanizm trawienia nie jest ostatecznie wyjaśniony. Dużym utrudnieniem jest występowanie zmiennych relacji szybkości trawienia różnych płaszczyzn w różnych roztworach, szczególnie w roztworach wzbogaconych o pewne domieszki modyfikujące proces trawienia. Prace nad wyjaśnieniem zjawiska anizotropii wydają się więc konieczne do zrozumienia i świadomego sterowania tym procesem oraz do zwiększenia możliwości kształtowania przestrzennych struktur krzemowych.

Przedstawione zagadnienia pokazują jak złożonym, a jednocześnie niosącym duże możliwości, procesem jest anizotropowe trawienie krzemu. Połączenie miniaturowych struktur mikromechanicznych z nowoczesnymi rozwiązaniami elektronicznymi prowadzi do powstawania coraz nowszych generacji skomplikowanych mikrosystemów elektromechanicznych (MEMS), które znajdują obecnie zastosowanie prawie we wszystkich dziedzinach nauki i techniki. Zawierają one różnego rodzaju czujniki i systemy do kontroli ciśnienia, przyspieszenia, przepływu, oparte na membranach, belkach, masach drgających, mikrokanalach itp. Sprzężenie mikroczujników z elementami wykonawczymi i mikroprocesorami (μ TAS-y) prowadzi do nowoczesnych rozwiązań, służących do kontroli, analizy, diagnostyki, dozowania, sterowania, stosowanych w medycynie, ochronie środowiska, przemyśle motoryzacyjnym i w wielu innych dziedzinach.

Autorka niniejszej pracy podejmuje większość przedstawionych problemów technologicznych, związanych z anizotropowym trawieniem monokryształu krzemu w roztworach alkalicznych, ukazując własne koncepcje i rozwiązania na tle ogólnego stanu zaawansowania zagadnień.

1. Właściwości i struktura monokryształu krzemu

Podstawowe właściwości i struktura monokryształu krzemu znane są od dawna, ponieważ dziedziny, takie jak krystalografia i krystalochemia, zajmujące się opisem budowy i właściwości kryształów, mają swój początek w XIX wieku. Dotyczy to jednak głównie budowy i właściwości objętościowych kryształu. Konfiguracja atomów i układ wiązań na płaszczyznach o określonej orientacji krystalograficznej znane są w znacznie mniejszym stopniu, szczególnie na płaszczyznach o nietypowych orientacjach (innych niż (100), (110), (111)). Przedstawione w tym rozdziale rozważania zmierzają do określenia struktury powierzchni wybranych płaszczyzn krystalograficznych, dotychczas bowiem nie były one przedmiotem zainteresowania na szerszą skalę, prawdopodobnie z powodu ograniczonych możliwości graficznego przedstawienia dowolnej, ściśle określonej płaszczyzny krystalograficznej. Rozwój grafiki komputerowej umożliwia obecnie wizualizację dowolnego kryształu w dowolnym kierunku, a także wygenerowanie przekrojów kryształu określonymi płaszczyznami krystalograficznymi, dając podstawę do analizy układu atomów w pobliżu dowolnych płaszczyzn krystalograficznych. Dzięki temu możliwe jest określenie konfiguracji wiązań w obszarze przypowierzchniowym, a zwłaszcza wiązań swobodnych (pozbawionych jednego elektronu ze wspólnej pary elektronowej tworzącej wiązania kowalencyjne w kryształach).

Określenie konfiguracji przypowierzchniowych atomów i wiązań nie obejmuje kompletu informacji o danej płaszczyźnie krystalograficznej. Ze względu na konstrukcję przyrządów mikroelektronicznych istotne jest wzajemne usytuowanie różnych płaszczyzn względem siebie. Informacje o tym można uzyskać dzięki analizie tzw. rzutu stereograficznego na określoną płaszczyznę. Także w tej dziedzinie rozwój techniki komputerowej spowodował, że wygenerowanie rzutu stereograficznego kryształu na dowolną płaszczyznę stało się wygodnym narzędziem, a nie problemem samym w sobie. Umożliwia to szybką i precyzyjną ocenę konfiguracji przestrzennej różnych płaszczyzn krystalograficznych w stosunku do analizowanej powierzchni.

Opis kryształu z uwzględnieniem jego przekrojów i rzutów stereograficznych przedstawiono w odniesieniu do krzemu. Umożliwia to pełną krystalograficzną analizę budowy kryształu zorientowanego (przeciętego) w dowolny, ale ściśle zdefiniowany sposób. Przedstawione w tym rozdziale rozważania dotyczą idealnych płaszczyzn krystalograficznych. Rzeczywiste powierzchnie kryształu, stanowiące podłoża krze-

mowe o odpowiedniej orientacji (zwykle (100), (110) lub (111)), stosowane w technologii przyrządów półprzewodnikowych i struktur mikromechanicznych, znacznie odbiegają od opisywanych płaszczyzn „geometrycznych” ze względu na przebudowę struktury powierzchni, adsorpcję niektórych substancji z otoczenia, wynikającą z braku ciągłości sieci krystalicznej oraz ze względu na brak idealnej gładkości. Ponieważ rozważania te mają służyć jedynie do analizy procesu trawienia, z dużym przybliżeniem można przyjąć, że w trakcie dynamicznego procesu „niszczenia kryształu” zanurzonego w roztworze trawiącym na zachowanie się powierzchni wpływa w przeważającej mierze jej struktura idealna, mniejszy wpływ natomiast ma „stan początkowy”, wynikający z kontaktu powierzchni z otoczeniem.

Można więc założyć, że analiza struktury idealnych płaszczyzn krystalograficznych (hkl) przybliży zrozumienie anizotropowego zachowania się kryształu podczas trawienia w roztworach alkalicznych.

1.1. Fizykochemiczne właściwości monokryształu krzemu

Krzem, jeden z najbardziej rozpowszechnionych pierwiastków chemicznych, odkryty został stosunkowo późno (J.J. Berzelius, 1824 r.). Jest on jednym z głównych składników skorupy ziemskiej, stanowi 27,7% masowych jej składu i zajmuje drugie (po tlenie) miejsce pod względem rozpowszechnienia na Ziemi [14].

Atom krzemu ma 14 elektronów, w układzie okresowym pierwiastków zajmuje położenie w 14. grupie, 3. okresie, ma więc konfigurację elektronową $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ (gdzie cyfry oznaczają kolejne powłoki, litery – podpowłoki, a górne indeksy – liczbę elektronów na danej podpowłoce). W sąsiedztwie innych atomów jego powłoka walencyjna ulega hybrydyzacji, uzyskując stan kwantowy sp^3 . W kryształach krzemu każdy atom tworzy równoważne cztery wiązania kowalencyjne z czterema sąsiednimi atomami. Silne wiązania kowalencyjne powodują, że krzem jest materiałem twardym, kruchym i ma wysoką temperaturę topnienia. Duża energia wiązania (energia potrzebna do rozerwania pary elektronowej) i brak wolnych par elektronowych powodują, że jest on wyjątkowo odporny na działanie czynników chemicznych. Podstawowe parametry krzemu zestawiono w tabeli 1.1.

Krzem monokrystaliczny wykazuje właściwości anizotropowe, niektóre jego parametry fizyczne i chemiczne zależą od orientacji krystalograficznej. Charakter anizotropowy wykazują zwłaszcza parametry mechaniczne, takie jak: twardość, łupliwość, wytrzymałość na łamanie, moduł sprężystości.

Proces roztwarzania krzemu również przebiega anizotropowo, szczególnie podczas trawienia w roztworach alkalicznych. Anizotropowy przebieg procesu wiąże się z parametrami charakteryzującymi płaszczyzny krystalograficzne o różnych orientacjach. Do takich parametrów należą:

- energia powierzchniowa,
- energia aktywacji procesu trawienia,
- gęstość upakowania atomów,
- koncentracja wolnych wiązań.

Tabela 1.1. Podstawowe właściwości fizykochemiczne krzemu [14, 34, 119, 120]

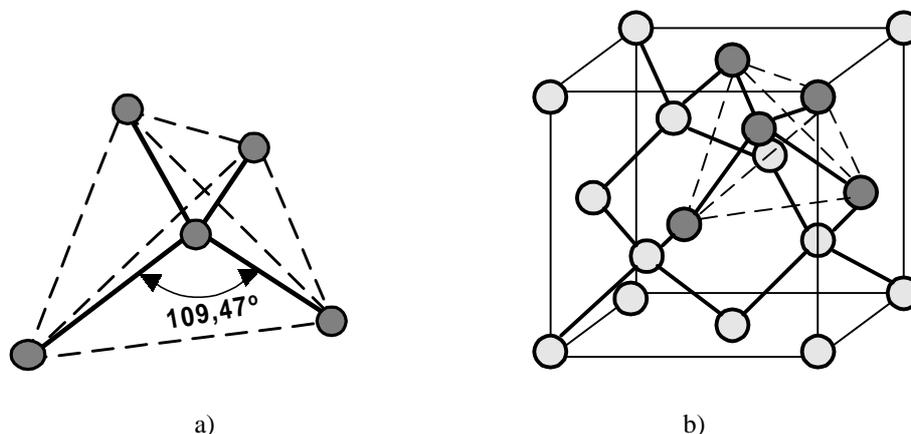
Parametr	Symbol	Jednostka	Wartość
Liczba atomowa	Z	–	14
Masa atomowa	m_{at}	–	28,09
Promień atomowy	r_{at}	Å	1,17
Promień jonowy Si^{4+}	r^{4+}	Å	0,26
Stała sieciowa	a_s	Å	5,43
Gęstość	ρ	$\cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$	2,33
Koncentracja atomów w sieci	C_L	$\cdot 10^{28}/\text{m}^3$	5,00
Temperatura topnienia	T_m	°C	1417
Temperatura wrzenia	T_b	°C	2628
Szerokość przerwy energetycznej	W_g	eV	1,12
Energia wiązania	E	eV	1,84
Praca wyjścia	W	eV	4,8
Elektroujemność (w skali Paulinga)	–	–	1,9
Powinowactwo elektronowe $\text{M} \rightarrow \text{M}^-$	–	kJ mol^{-1}	133,6
Energia jonizacji $\text{M} \rightarrow \text{M}^+$	–	kJ mol^{-1}	786,5

Parametry te są na ogół znane jedynie w odniesieniu do trzech podstawowych płaszczyzn (100), (110) i (111). Ich wartości liczbowe podano w dalszej części pracy. Charakterystyczny jest jednak fakt, że różnią się one między sobą nie więcej niż dwukrotnie. Te podstawowe parametry nie wyjaśniają więc w pełni anizotropowego zachowania się kryształu podczas trawienia w roztworach alkalicznych, szybkości trawienia wymienionych płaszczyzn w niektórych roztworach różnią się bowiem ponad 100-krotnie.

1.2. Krystalograficzny opis struktury monokryształu krzemu i wybranych płaszczyzn krystalograficznych

Krzem ma strukturę krystaliczną typu diamentu (A4), która w symbolice Pearsona jest określana jako cF8, co oznacza układ krystaliczny regularny (c), ściennie centrowany (F) z ośmioma atomami przypadającymi na jedną komórkę sieciową. Sieć krystaliczna krzemu może być traktowana jako złożenie dwóch podsieci regularnych, ściennie centrowanych, przesuniętych względem siebie o 1/4 przekątnej sześcianu. Elementarnym ogniwem struktury krystalicznej jest tetraedr, zawierający centralnie położony atom krzemu z czterema wiązaniami skierowanymi ku wierzchołkom czwo-

rościanu, tworzącymi kąt $109,47^\circ$ (rys. 1.2.1a). Komórkę sieciową krzemu przedstawiono na rysunku 1.2.1b.

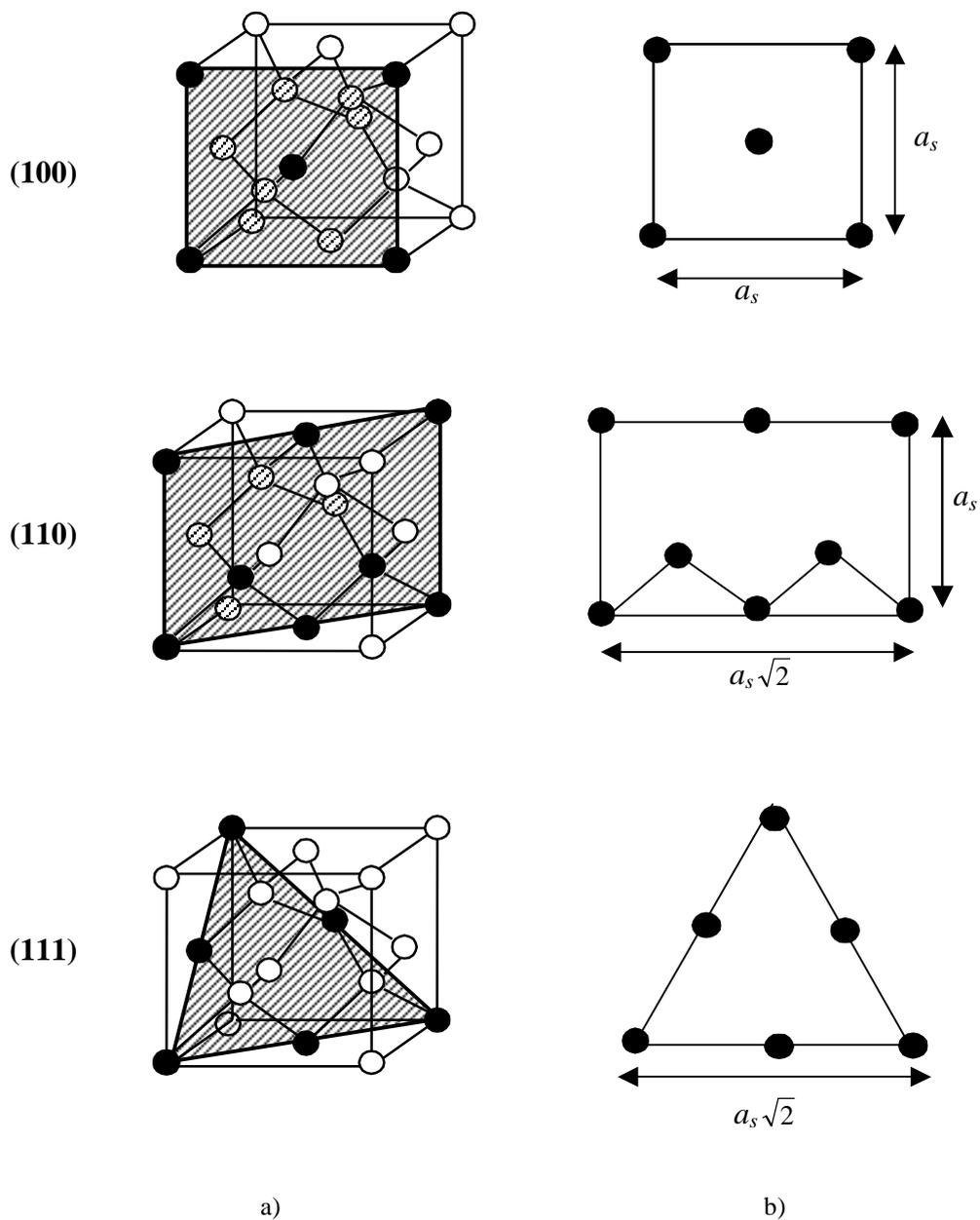


Rys. 1.2.1. Struktura krystaliczna krzemu: a) podstawowe ogniwo struktury, b) komórka sieciowa (wyróżniono atomy należące do jednego tetraedru)

Poszczególne płaszczyzny sieciowe w kryształach są opisywane za pomocą wskaźników Millera (hkl), cała rodzina równoważnych płaszczyzn, będąca dowolną kombinacją płaszczyzn (hkl) i ($\bar{h}\bar{k}\bar{l}$) jest w krystalografii oznaczana jako $\{hkl\}$. Prostopadłe do rozpatrywanych płaszczyzn kierunki krystalograficzne $[hkl]$ tworzą analogiczną rodzinę kierunków $\langle hkl \rangle$. Trzy podstawowe płaszczyzny, (100), (110) i (111), zaznaczone w komórce sieciowej krzemu wraz ze znajdującymi się na nich atomami pokazano na rysunku 1.2.2. Płaszczyzny (hkl), równoległe do kierunków $\langle 100 \rangle$ i $\langle 110 \rangle$, a więc prostopadłe odpowiednio do płaszczyzn $\{100\}$ i $\{110\}$, umieszczone w komórce sieciowej pokazano na rysunku 1.2.3. Określenie układu atomów na tych płaszczyznach na podstawie budowy jednej komórki jest jednak niemożliwe. Przedstawiony tu opis struktury krzemu opiera się na podstawowych pojęciach z dziedziny krystalografii, które są powszechnie znane z literatury dotyczącej zarówno krystalografii, jak i technologii półprzewodnikowych [38, 116, 122, 164].

Rozważania sprowadzone do pojedynczej komórki sieciowej umożliwiają analizę co najwyżej trzech podstawowych płaszczyzn krystalograficznych. Za pomocą specjalnych programów komputerowych można wygenerować obszar sieci przestrzennej krzemu obejmujący więcej niż jedną komórkę.

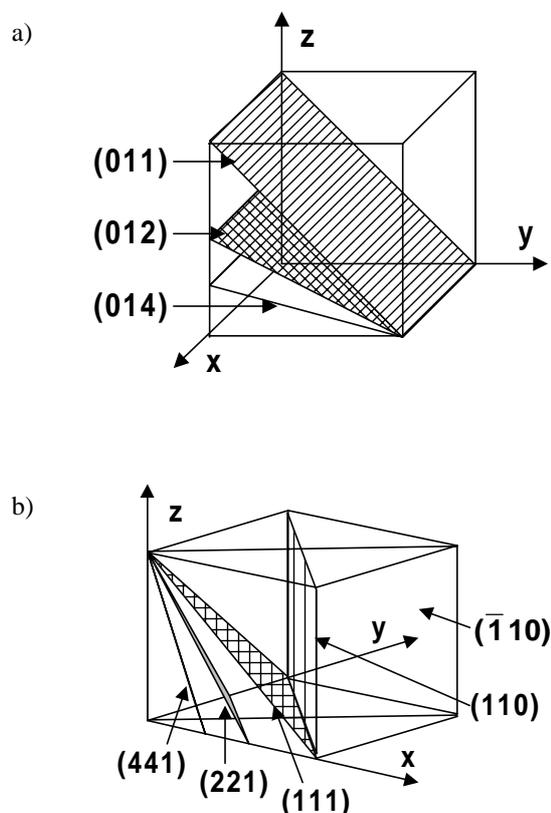
Na rysunku 1.2.4 pokazano fragmenty sieci uzyskane za pomocą – opracowanego pod kierunkiem autorki – programu SiCryst, który – oprócz ustawienia kryształu wzdłuż wybranej osi, odpowiednio usytuowanej względem płaszczyzny obserwatora – umożliwia przecięcie go płaszczyzną o dowolnych wskaźnikach (hkl) i określenie dowolnych odległości w sieci za pomocą specjalnej siatki pomiarowej [202].



Rys. 1.2.2. Podstawowe płaszczyzny krystalograficzne (100), (110) i (111)

w monokryształe krzemu:

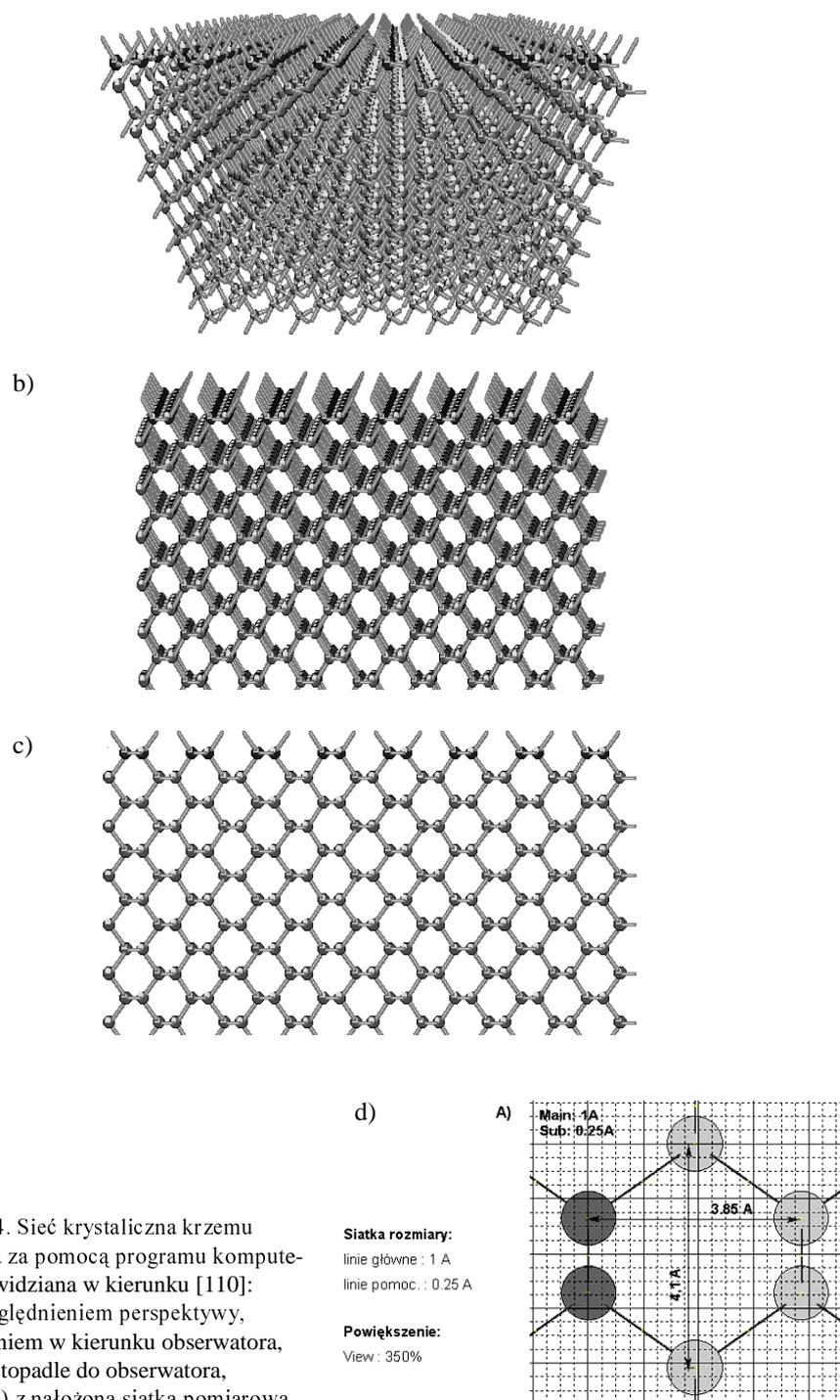
- a) płaszczyzny w komórce sieciowej krzemu
(wyróżniono atomy znajdujące się na tych płaszczyznach),
- b) płaszczyzny z atomami znajdującymi się na ich powierzchni



Rys. 1.2.3. Płaszczyzny (hkl) równoległe do kierunków:
a) $[100]$, b) $[\bar{1}10]$

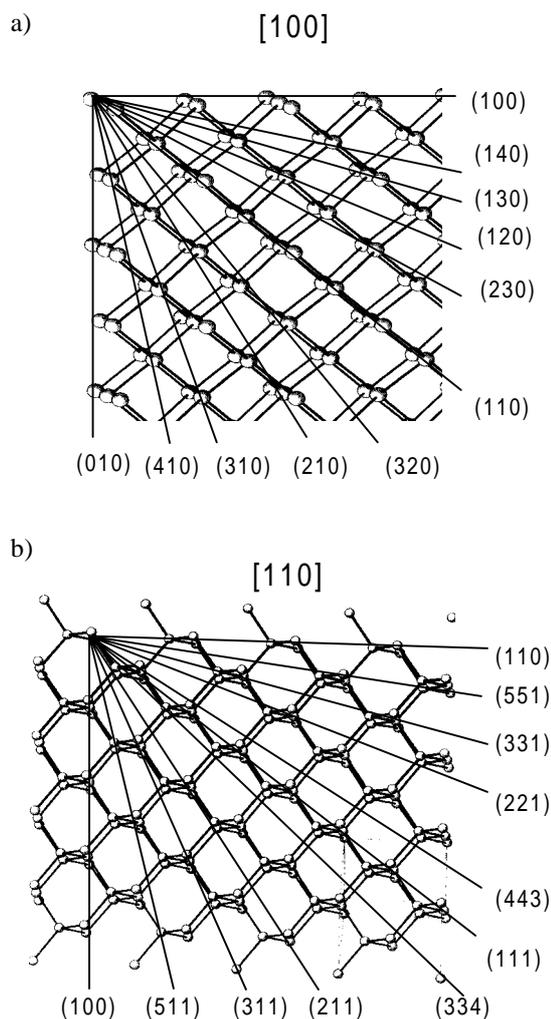
Fragmenty sieci widziane dokładnie w kierunkach $[100]$ i $[110]$ wraz z zaznaczonymi przecięciami z płaszczyznami (hkl) , równoległymi do tych kierunków (analogicznymi do pokazanych na rys. 1.2.3) przedstawiono na rysunku 1.2.5 [217]. W dalszej części rozdziału zaprezentowano zaproponowaną przez autorkę klasyfikację wiązań w tych płaszczyznach, umożliwiającą porównanie konfiguracji atomowej różnych płaszczyzn krystalograficznych. Klasyfikacja ta stanie się podstawą do dalszych rozważań dotyczących anizotropii trawienia krzemu [25, 198, 216, 217].

Trzy podstawowe płaszczyzny: (100) , (110) i (111) , różniące się rodzajem wiązań na powierzchni pokazano na rysunku 1.2.6. Każdy atom leżący na powierzchni o orientacji (100) ma dwa wolne wiązania skierowane na zewnątrz kryształu i dwa wiązania skierowane do jego wnętrza, połączone z innymi atomami w sieci (tzw. wiązania objętościowe). Taką konfigurację wiązań atomu znajdującego się na powierzchni kryształu (dwa wiązania wolne, dwa objętościowe) oznaczono jako A.

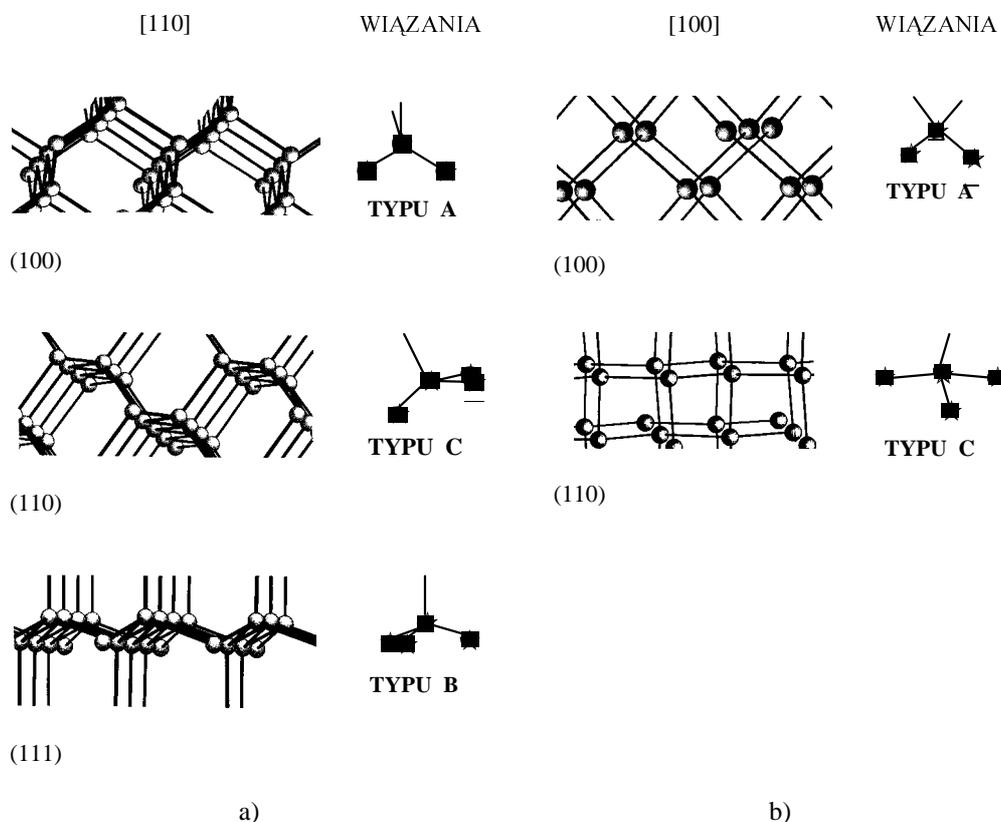


Rys. 1.2.4. Sieć krystaliczna krzemu wygenerowana za pomocą programu komputerowego, widziana w kierunku [110]:
 a) z uwzględnieniem perspektywy,
 b) z pochyleniem w kierunku obserwatora,
 c) prostopadle do obserwatora,
 d) fragment c) z nałożoną siatką pomiarową

Atomy leżące na powierzchni (111) mają jedno wolne wiązanie prostopadłe do powierzchni i trzy wiązania skierowane w głąb kryształu, połączone z innymi atomami objętościowymi. Oznaczono je jako B. Na powierzchni (110) znajdują się atomy, które mają jedno wolne wiązanie nachylone do powierzchni, dwa wiązania leżące w płaszczyźnie powierzchni, połączone z sąsiednimi atomami powierzchniowymi (nazywane dalej wiązaniami powierzchniowymi) i jedno wiązanie objętościowe, skierowane w głąb kryształu. Taką konfigurację wiązań nazwano wiązaniami typu C. W ten sposób zdefiniowano trzy podstawowe typy wiązań.



Rys. 1.2.5. Fragmenty sieci krzemu widziane w kierunku:
a) [100], b) [110] z zaznaczonymi przecięciami z płaszczyznami (hkl) [217]

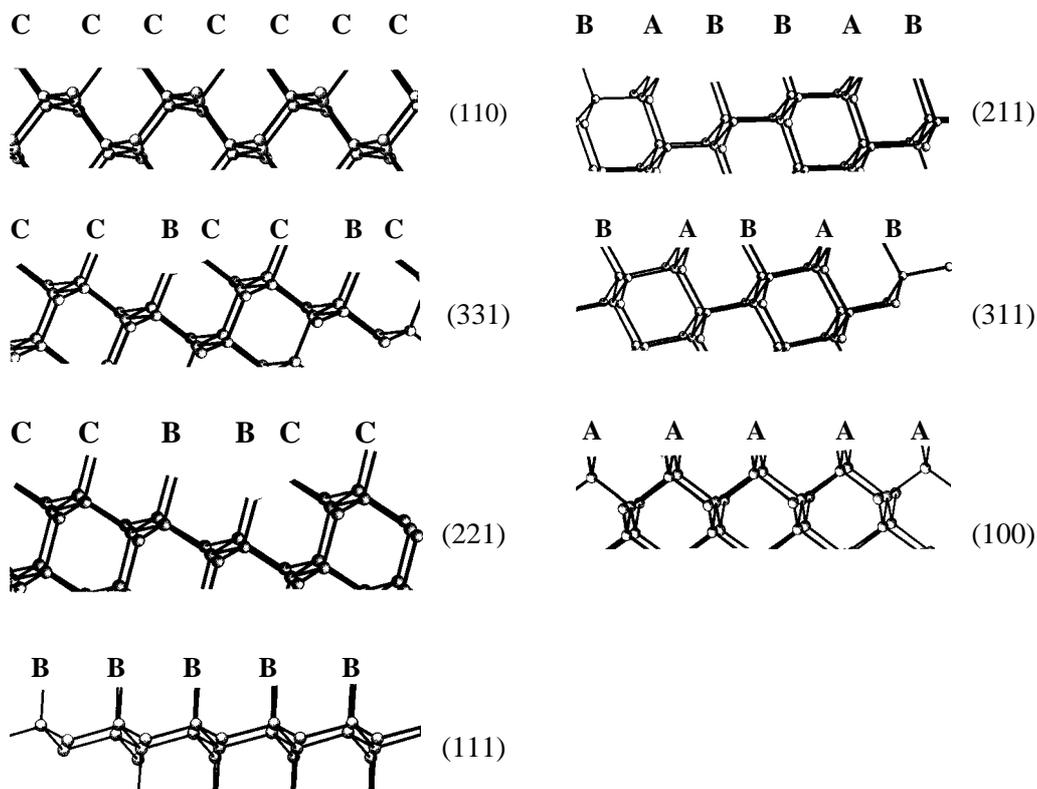


Rys. 1.2.6. Typy wiązań na płaszczyznach (100), (110) i (111) widziane w kierunkach: a) [110], b) [100] [217]

Przekroje kryształu płaszczyznami (hkl) równoległymi do kierunku [110] zestawiono na rysunku 1.2.7 [216, 217]. Kolejne płaszczyzny (110), (331), (221), (111), (211), (311), (100) nachylone są względem powierzchni (110) pod coraz większym kątem. Zaobserwowano, że na płaszczyznach o wyższych wskaźnikach (tzw. płaszczyznach wysokowskaźnikowych) pojawiają się obok siebie wiązania różnych typów, odpowiadające wiązaniom na trzech podstawowych płaszczyznach (100), (110) i (111), bądź też stanowiące ich niewielką modyfikację. Zgodnie z wcześniejszymi oznaczeniami wiązaniom tym przypisano odpowiednie symbole A, B, C (rys. 1.2.7).

Zestawienie układów wiązań przyporządkowanych wymienionym płaszczyznom zamieszczono w tabeli 1.2. Zdefiniowane typy wiązań (A, B, C) zmieniają się nieco na kolejno rozpatrywanych płaszczyznach. Różnice te dotyczą głównie nachylenia wolnych wiązań i wiązań powierzchniowych w stosunku do analizowanej powierzchni, nie można więc przyjąć, że wiązania określonych typów są zupełnie identyczne na różnych płaszczyznach. Przedstawione w tabeli konfiguracje tych wiązań są więc je-

dynie pewnym przybliżeniem ich rzeczywistego układu, pokazującym pewne systematyczne zmiany udziału wiązań podstawowych.



Rys. 1.2.7. Konfiguracja wiązań na płaszczyznach (hkl) z pasa krystalograficznego $[110]$ [216]

Tabela 1.2. Układ wiązań na płaszczyznach (hkl) równoległych do kierunku $[110]$ [216]

(hkl)	Układ wiązań	Uwagi
(110)	CCCCCCCCCC	–
(441)	CCBCCBCCCCB	↓ maleje udział wiązania typu C rośnie udział wiązania typu B
(331)	CCBCCBCCBCCB	
(221)	CCBCCBCCBCCB	
(111)	BBBBBBBBBBBB	–
(211)	ABBABBABBABB	↑ maleje udział wiązania typu A rośnie udział wiązania typu B
(311)	ABABABABABAB	
(411)	ABABAABABABAAB	
(100)	AAAAAAAAAAAA	–

W celu pokazania różnic między wiązaniami danego typu na różnych płaszczyznach (*hkl*) obliczono kąty nachylenia wolnych wiązań do powierzchni o określonych wskaźnikach (tab. 1.3). Są one pewnym uzupełnieniem tabeli 1.2 i mogą stanowić dodatkowy czynnik wyjaśniający anizotropowe właściwości kryształu.

Tabela 1.3. Kąty między płaszczyzną (*hkl*) i określonymi typami wiązań [216]

(<i>hkl</i>)	Typ wiązania	Kąt między wiązaniem i płaszczyzną (<i>hkl</i>)	Typ wiązania	Kąt między wiązaniem i płaszczyzną (<i>hkl</i>)
(110)	C	54,74°		
(441)	C	64,76°; 44,71°	B	64,76°
(331)	C	68,00°; 41,47°	B	68,00°
(221)	C	74,21°; 35,26°	B	74,21°
(111)			B	90°
(211)	A	35,26°; 54,74° ^(*)	B	70,53°
(311)	A	35,26°; 64,76° ^(*)	B	60,50°
(411)	A	35,26°; 70,53° ^(*)	B	54,74°
(100)	A	35,26°; 90° ^(*)		

^(*)Nachylenie płaszczyzny, w której znajdują się wiązania A, do płaszczyzny (*hkl*).

Wymienione kąty nachylenia wyznaczono na podstawie analizy podstawowych zależności geometrycznych w kryształach (rys. 1.2.8) według następujących zasad:

1. Wiązania typu C tworzą z powierzchnią (110) kąt $\beta/2 = 109,47^\circ/2 = 54,74^\circ$. W stosunku do kolejnych płaszczyzn (441), (331), (221) wiązania C są odchylone o kąt $90^\circ \pm \alpha$, gdzie α jest kątem między płaszczyzną (110) i płaszczyzną (*hkl*).

2. Wiązania typu B są prostopadłe do płaszczyzny (111).

3. Nachylenie wiązań B w stosunku do płaszczyzn (441), (331), (221) zależy od kąta γ między płaszczyzną (111) i płaszczyzną (*hkl*). Nachylenie to jest równe $90^\circ - \gamma$.

4. Na płaszczyźnie (100) każde z dwóch wiązań w wiązaniu typu A jest nachylone do powierzchni pod kątem $(180^\circ - \beta)/2 = (180^\circ - 109,47^\circ)/2 = 35,26^\circ$. Każda taka para wiązań leży w płaszczyźnie prostopadłej do powierzchni (100).

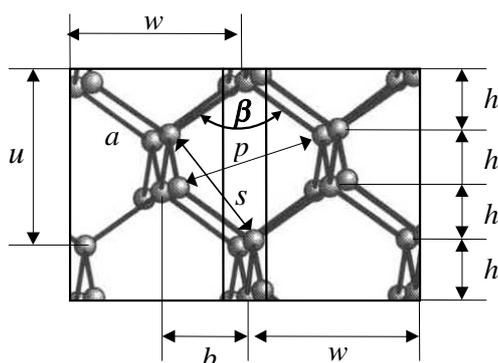
5. W stosunku do kolejnych płaszczyzn (411), (311), (211) para wiązań typu A nie leży w płaszczyźnie prostopadłej, lecz w płaszczyźnie nachylonej pod kątem α równym kątowi między płaszczyznami (110) i (*hkl*). Kąt ten oznaczono symbolem ^(*).

6. Nachylenie wiązań typu B w stosunku do płaszczyzn (211), (311), (411) wynosi $180^\circ - (90^\circ + \gamma) = 90^\circ - \gamma$, gdzie γ jest kątem między płaszczyzną (111) a płaszczyzną (*hkl*).

W wyniku poczynionych obserwacji analizowane płaszczyzny można podzielić na dwie grupy: płaszczyzny z udziałem wiązań typu C: (110), (441), (331), (221) i płaszczyzny z udziałem wiązań typu A: (100), (411), (311), (211). Pomiędzy obiema grupami płaszczyzn znajduje się płaszczyzna (111), zawierająca wyłącznie wiązania typu B. Udział wiązań typu B maleje wraz ze wzrostem kąta nachylenia płaszczyzny (*hkl*) w stosunku do płaszczyzny (111). Regularne zmiany udziału poszczególnych typów wiązań wraz ze zmianą kąta nachylenia płaszczyzn (*hkl*) w stosunku do płaszczyzny

(110) sugerują, że szybkości trawienia tych płaszczyzn powinny się zmieniać w regularny sposób. Pokazano to w podrozdziale 2.6.

Pewnym uzupełnieniem opisu monokryształu krzemu i analizowanych płaszczyzn (hkl) może być określenie wielkości związanych z budową sieci krystalicznej. Wielkości te zaznaczono na rzucie komórki sieciowej krzemu na płaszczyznę (110) na rysunku 1.2.8 [202, 203].



Rys. 1.2.8. Parametry związane z siecią krystaliczną krzemu [202]

Są one powiązane ze sobą prostymi zależnościami geometrycznymi. Jako parametry wyjściowe przyjęto:

- a) długość wiązania między dwoma atomami krzemu $a = 2,360 \text{ \AA}$,
- b) kąt między wiązaniami $\beta = 109,471^\circ$.

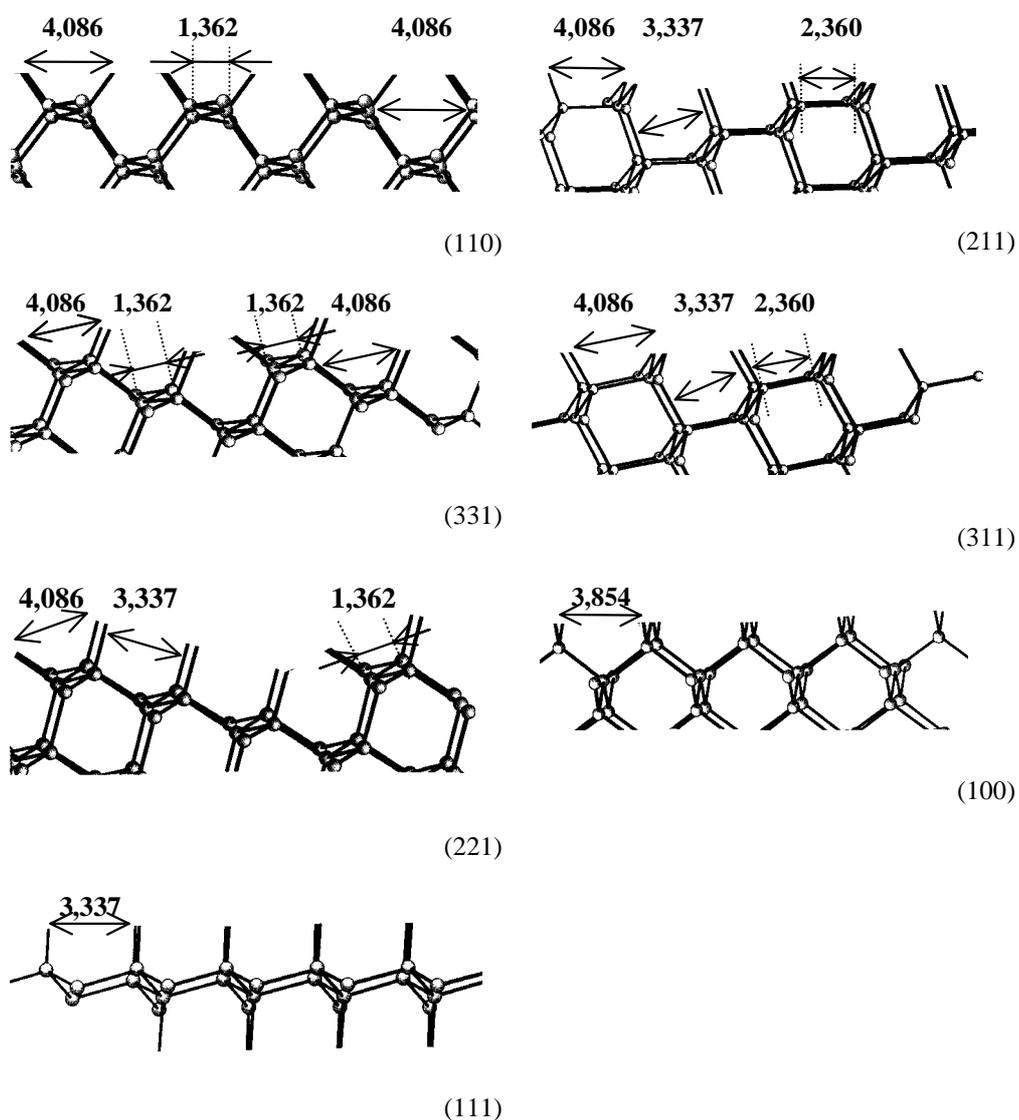
Wielkości wyznaczone na podstawie tych parametrów mają następujące wartości:

- najmniejsza odległość między płaszczyznami o konfiguracji (100)
 $h = a \cos \beta/2 = 1,362 \text{ \AA}$,
- najmniejsza odległość między płaszczyznami o konfiguracji (110)
 $b = a \sin \beta/2 = 1,927 \text{ \AA}$,
- odległość między atomami na płaszczyźnie (100) i (111)
 $w = 2b = 3,854 \text{ \AA}$,
- stała sieciowa
 $a_s = 2^{1/2} w = 5,450 \text{ \AA}$,
- wielkość „tunelu” w płaszczyznach (110), (221), (331) itp.
 $u = 3h = 4,086 \text{ \AA}$,
- wielkość „tunelu” w płaszczyznach (211), (311) itp.
 $p = [(2b)^2 + h^2]^{1/2} = 4,086 \text{ \AA}$,
- wielkość „tunelu” w płaszczyźnie (111)
 $s = [b^2 + (2h)^2]^{1/2} = 3,337 \text{ \AA}$

(odległości między atomami na wymienionych płaszczyznach są nieco większe niż wielkości „tunelu” utworzonego przez szeregi wiązań, ponieważ atomy te nie leżą w płaszczyźnie obserwacji, którą jest płaszczyzna (110)).

Analizowane płaszczyzny (hkl) z zaznaczonymi charakterystycznymi odległościami pokazano na rysunku 1.2.9.

Obliczone wielkości są istotne w przypadku analizy procesów na poziomie atomowym. Relacje wymiarów sieciowych i wymiarów cząsteczek lub jonów będących składnikami roztworów trawiących pozwalają rozpatrywać zjawisko adsorpcji na powierzchni, szczególnie adsorpcji czynników modyfikujących roztwory do trawienia anizotropowego [202, 203, 216].



Rys. 1.2.9. Podstawowe odległości (\AA) w kryształach krzemu zaznaczone na płaszczyznach (hkl) [202]

Przedstawione w tym rozdziale rozważania są podstawą do analizy anizotropii trawienia i anizotropii adsorpcji czynników modyfikujących roztwory. Autorka zastosowała je w prostym modelu trawienia anizotropowego krzemu [217], przedstawionym w dalszej części pracy.

1.3. Zastosowanie rzutu stereograficznego do opisu monokryształu krzemu

Jednoznaczny i przejrzysty obraz trójwymiarowych zależności między płaszczyznami krystalograficznymi, sporządzony w dwuwymiarowej przestrzeni (na płaszczyźnie), można uzyskać za pomocą rzutu stereograficznego. Ze względu na to, że rzut stereograficzny odgrywa niezwykle ważną rolę w analizie i projektowaniu struktur trójwymiarowych w krzemie, poniżej pokazano sposób powstawania takiego rzutu i przykłady rzutów na podstawowe podłoża krzemowe stosowane w technologii przyrządów półprzewodnikowych.

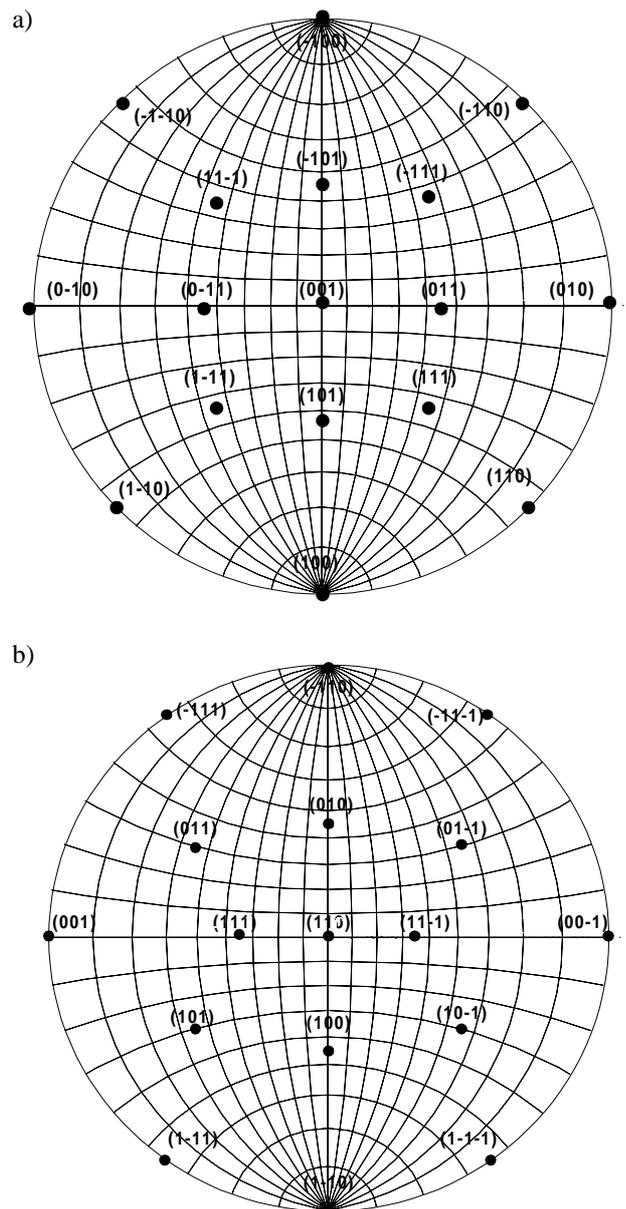
Konstrukcja rzutu stereograficznego jest poprzedzona tzw. rzutem sferycznym, który jest zbiorem punktów przecięcia z powierzchnią sfery prostych, wychodzących z jej środka i prostopadłych do płaszczyzn sieciowych kryształu umieszczonego w środku sfery, jak pokazano na rysunku 1.3.1a [164]. W ten sposób punkty, czyli tzw. bieguny sferyczne, reprezentują płaszczyzny sieciowe.

Rzutem stereograficznym każdej płaszczyzny sieciowej jest punkt przecięcia z płaszczyzną równikową sfery prostej łączącej biegun sferyczny z tzw. „biegunem południowym” (lub „biegunem północnym” dla rzutu punktów z dolnej półkuli – rys.1.3.1b) [164]. Rzut stereograficzny może przedstawiać obraz jednej półkuli lub obu półkul jednocześnie, wtedy punkty rzutowane z górnej i dolnej półkuli są zazwyczaj różnie oznaczane (np. \bullet i \circ lub \bullet i \times). Jeżeli płaszczyzna rzutu jest płaszczyzną symetrii kryształu, rzuty stereograficzne obu półkul się pokrywają. W układzie regularnym jedynie płaszczyzny (100) i (110) są płaszczyznami symetrii. Rzuty stereograficzne z górnej i dolnej półkuli na każdą inną płaszczyznę (hkl) nie są tożsame.

W układzie regularnym kierunek krystalograficzny [hkl] jest prostopadły do płaszczyzny o tych samych wskaźnikach, rzuty biegunów płaszczyzn sieciowych są zatem jednocześnie rzutami kierunków krystalograficznych. Rzut stereograficzny charakteryzują następujące cechy:

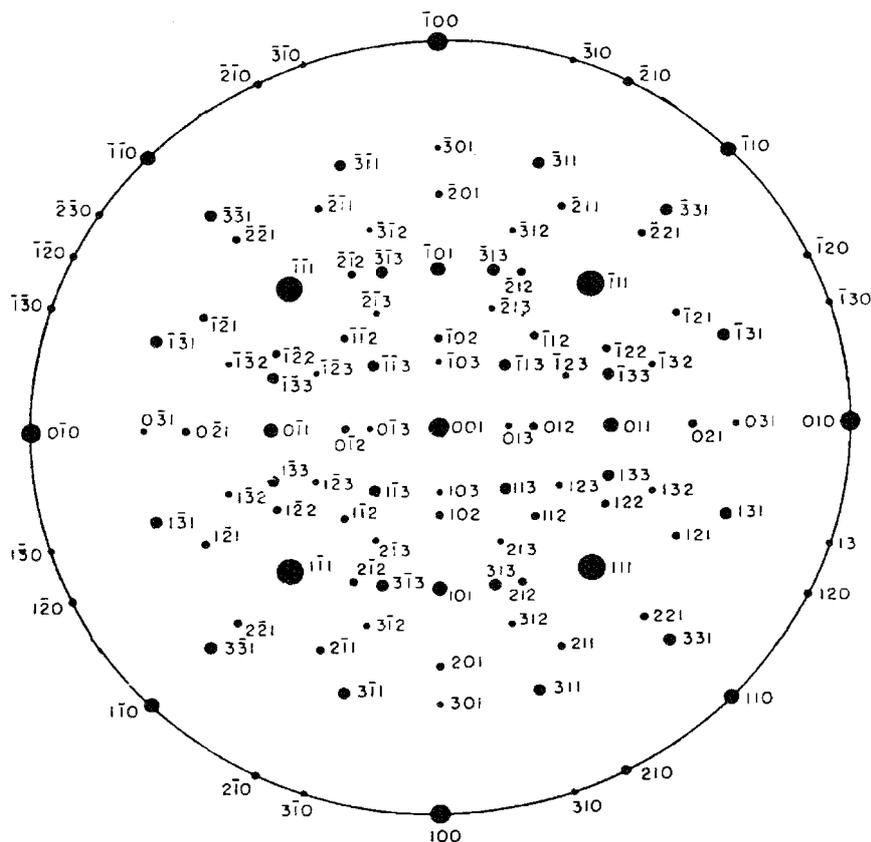
- rzut stereograficzny płaszczyzny, na którą wykonuje się rzutowanie, leży w środku koła,
- rzuty ścian prostopadłych do płaszczyzny rzutu leżą na obwodzie koła,
- im mniejszy kąt tworzy rzutowana płaszczyzna z płaszczyzną rzutu, tym bliżej środka koła znajduje się jej rzut stereograficzny.

Przykłady rzutów podstawowych płaszczyzn na dwie płaszczyzny (100) i (110) pokazano na rysunku 1.3.2. Rzut taki można otrzymać dla dowolnej płaszczyzny (hkl), umieszczając ją w płaszczyźnie równikowej sfery.



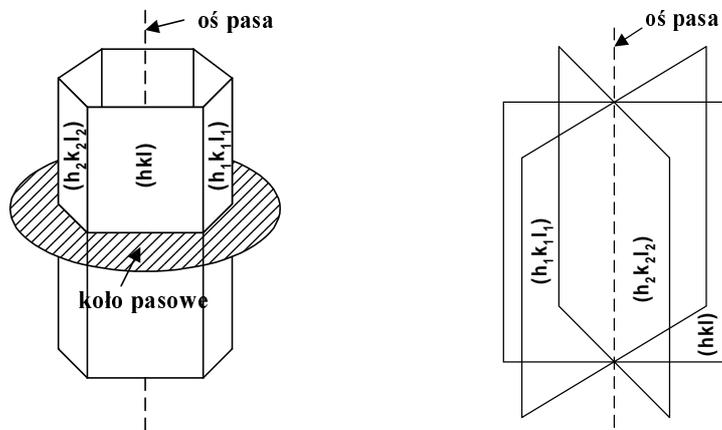
Rys. 1.3.2. Przykłady rzutów stereograficznych podstawowych płaszczyzn $\{100\}$, $\{110\}$ i $\{111\}$:
a) na płaszczyznę (001), b) na płaszczyznę (110)

Rzuty stereograficzne, sporządzane obecnie za pomocą specjalnych programów komputerowych, pozwalają dowolnie wybrać płaszczyznę rzutowania, a także liczbę rzutowanych płaszczyzn. Ograniczeniem jest jedynie czytelność zapisu rzutu. Uzyskuje się w ten sposób pełny obraz układu płaszczyzn krystalograficznych przecinających daną płaszczyznę rzutu, jak to pokazano na rysunku 1.3.3 [164].



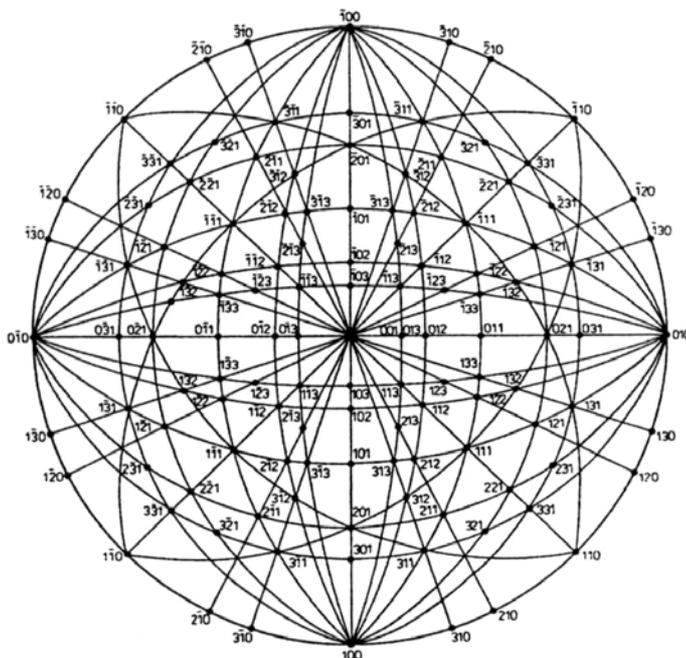
Rys. 1.3.3. Rzut stereograficzny na płaszczyznę (001) uwzględniający płaszczyzny o wskaźnikach Millera 1–3 [164]

Bardzo przydatne jest określenie pasa krystalograficznego, do którego należy grupa rozpatrywanych płaszczyzn sieciowych. Pas płaszczyzn jest to zbiór płaszczyzn sieciowych równoległych do wspólnego kierunku, zwanego osią pasa. Oś pasa jest więc równoległa do krawędzi przecięcia dwóch dowolnych płaszczyzn należących do tego pasa. Pas jest opisywany wskaźnikami prostej, będącej osią pasa. Oś każdego pasa jest prostopadła do płaszczyzny tzw. koła pasowego, przechodzącego przez środek rzutu (rys. 1.3.4).

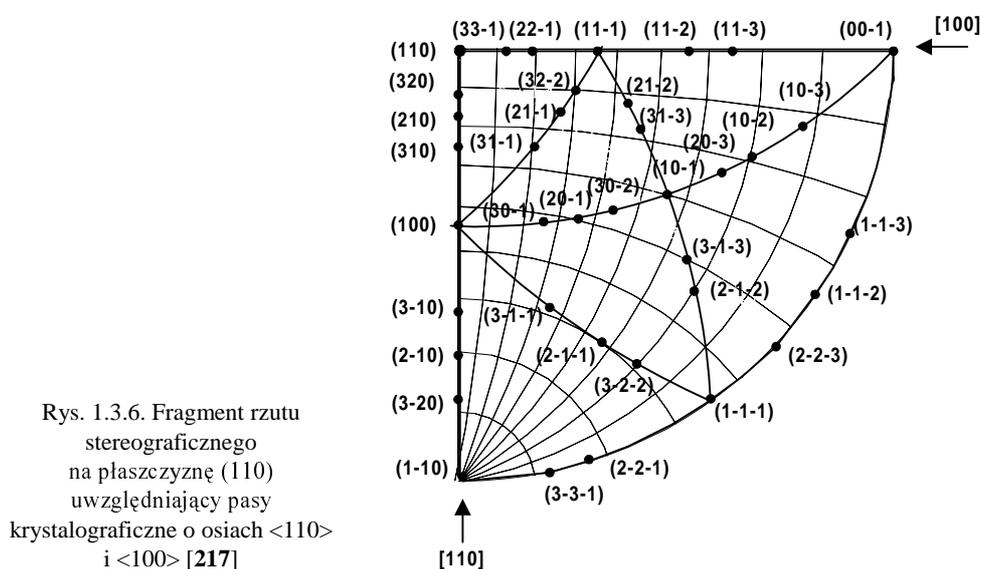


Rys. 1.3.4. Przykłady płaszczyzn (hkl) należących do wspólnego pasa krystalograficznego

Znając symbole dwóch płaszczyzn $(h_1k_1l_1)$ i $(h_2k_2l_2)$, możemy wyznaczyć oś pasa, do którego należą te płaszczyzny, znając natomiast symbole osi dwóch pasów płaszczyzn $[u_1v_1w_1]$, $[u_2v_2w_2]$, można wyznaczyć wspólną dla nich płaszczyznę (należącą do obu pasów). Zaznaczone na rzutach stereograficznych linie są zbiorem płaszczyzn należących do poszczególnych pasów krystalograficznych. Przykład rzutu z zaznaczonymi pasami krystalograficznymi pokazano na rysunku 1.3.5 [6]. Dowolną płaszczyznę można więc przypisać do różnych pasów krystalograficznych.



Fragment rzutu stereograficznego na płaszczyznę (110) z zaznaczonymi pasami krystalograficznymi o osiach $\langle 100 \rangle$ i $\langle 110 \rangle$ pokazano na rysunku 1.3.6. Na podstawie rzutu stereograficznego można stwierdzić, że wszystkie analizowane w poprzednim podrozdziale płaszczyzny (hkl) należą do pasów krystalograficznych o osiach $\langle 110 \rangle$. Istnieje 6 takich pasów krystalograficznych. W wyniku analizy wiązań na tych płaszczyznach (rys. 1.2.7) pokazano jak zmienia się (w sposób ciągły) konfiguracja wiązań na płaszczyznach należących do jednego pasa krystalograficznego. Z układu tych pasów na płaszczyźnie rzutu (110) widać, że ich analiza zapewnia praktycznie opis krystalograficzny płaszczyzn należących do całej półsfery. Nie bez powodu więc w dalszej części pracy głównie te płaszczyzny będą przedmiotem rozważań.



Rys. 1.3.6. Fragment rzutu stereograficznego na płaszczyznę (110) uwzględniający pasy krystalograficzne o osiach $\langle 110 \rangle$ i $\langle 100 \rangle$ [217]

Rzut stereograficzny używany jest przede wszystkim do analizy i projektowania struktur przestrzennych w monokryształach krzemu. Skorelowanie kształtów struktur wytrawionych na podłożu o orientacji (hkl) z rzutem stereograficznym pozwala przyporządkować tym strukturom odpowiednie płaszczyzny krystalograficzne. Na podstawie rzutu stereograficznego można także zaprojektować nowe, nietypowe struktury na podłożach o dowolnych orientacjach [204]. Praktyczne wykorzystanie rzutu stereograficznego przedstawiono w rozdziale 4.

2. Anizotropia trawienia krzemu w roztworach alkalicznych

Anizotropowe właściwości monokryształu krzemu obserwowane były od dawna, wszechstronne badania tego zjawiska stały się jednak możliwe dopiero w latach sześćdziesiątych ubiegłego stulecia, kiedy rozpoczęto na dużą skalę produkcję monokrystalicznego krzemu na potrzeby elektroniki półprzewodnikowej. Konieczność przestrzennego kształtowania podłoży krzemowych, zarówno płytkiego w technologii przyrządów półprzewodnikowych (np. struktury „mesa”), jak i głębokiego na potrzeby mikromechaniki, stała się przyczyną rozwoju różnych metod trawienia krzemu. Należy rozróżnić dwa rodzaje tych metod: trawienie suche [195] i trawienie mokre, przebiegające izotropowo lub anizotropowo, zależnie od składu roztworu trawiącego [123]. Izotropowe roztwarzanie krzemu zachodzi w roztworach kwaśnych (zawierających silny utleniacz, np. kwas azotowy i jony fluorkowe), anizotropowe właściwości krzemu ujawniają się podczas trawienia w roztworach alkalicznych, organicznych i nieorganicznych. Spośród różnych metod trawienia krzemu anizotropowe trawienie mokre zasługuje na szczególną uwagę ze względu na niewielkie nakłady finansowe i aparaturowe oraz ogromne możliwości sterowania procesem przez zmianę składu roztworu i warunków trawienia.

W niniejszym rozdziale omówiono i sklasyfikowano roztwory trawiące anizotropowo, przedstawiono także aktualny stan wiedzy na temat przebiegu samego procesu trawienia. Anizotropia właściwości chemicznych monokryształu krzemu objawia się m.in. przez różne szybkości trawienia w różnych kierunkach krystalograficznych. Podstawową miarą anizotropii trawienia jest wzajemny stosunek szybkości trawienia wybranych płaszczyzn. Do oceny anizotropii istotne jest więc w miarę precyzyjne wyznaczenie tych szybkości.

W kolejnych podrozdziałach przedstawiono problemy związane z teoretycznym i eksperymentalnym wyznaczaniem szybkości trawienia, a także pewne modele trawienia anizotropowego, służące do określenia tej szybkości. Modele te stosowane są przede wszystkim do komputerowej symulacji procesu trawienia, a konfrontacja rezultatów symulacji z wynikami eksperymentalnymi ułatwia zrozumienie przebiegu samego procesu.

2.1. Roztwory do anizotropowego trawienia krzemu

Pierwszymi znaczącymi pozycjami literaturowymi, zawierającymi kompendium wiedzy teoretycznej na temat właściwości i zjawisk fizykochemicznych zachodzących w półprzewodnikach i na ich powierzchni, były pozycje książkowe [123, 124]. Badania nad mokrym trawieniem krzemu rozpoczęły się już w latach pięćdziesiątych ubiegłego stulecia, dotyczyły jednak głównie trawienia w roztworach kwaśnych [30, 37, 136, 137, 155].

Najstarsze doniesienia literaturowe dotyczące anizotropowego trawienia krzemu w roztworach alkalicznych i jego zastosowania do konstrukcji elementów użytkowych zawarte są w pracach z lat sześćdziesiątych i siedemdziesiątych [27, 31, 32, 53, 64, 89, 94, 180, 187]. Prace te dotyczyły trawienia w roztworach zarówno nieorganicznych (NaOH, KOH), jak i organicznych (etylenodiamina–pirokatechina–woda lub hydrazyna–woda). Prezentowano w nich pierwsze rozwiązania aplikacyjne dotyczące prostych struktur, takich jak V-rowki, struktury „mesa”, membrany, dysze, siatki optyczne. Opierano się głównie na fakcie występowania wyjątkowo małej szybkości trawienia płaszczyzn {111}, co stwarzało możliwość uzyskiwania odpowiednio usytuowanych struktur o prawie doskonałym odwzorowaniu maski. Nie bez znaczenia było również opracowanie doskonałej maski odpornej na działanie czynników alkalicznych w postaci termicznie utworzonego tlenku krzemu, co pozwalało na uzyskiwanie głęboko wytrawionych wzorów. Znane od dawna zjawisko zmniejszenia szybkości trawienia, przy dostatecznie dużej koncentracji domieszek w trawionym kryształ (etch-stop), wykorzystano do wytwarzania membran o ściśle określonej grubości [95, 129, 157]. Prowadzone badania podstawowe i stosowane przez długie lata dotyczyły podłoży (100), rzadziej (110). Najczęściej stosowano roztwory organiczne ze względu na korzystny stosunek szybkości trawienia krzemu do szybkości trawienia tlenku krzemu jako maski oraz stosunkowo małe podtrawienie naroży wypukłych, a także brak obecności jonów metali alkalicznych. [30, 32, 53, 64, 94].

Ostatnie dziesięciolecie, ze względu na szybki rozwój mikroelektroniki i mikro-mechaniki oraz coraz większe wymagania stawiane zarówno przyrządom, jak i strukturom półprzewodnikowym, przyniosły szczególnie szybki rozwój badań nad możliwościami otrzymywania nowych struktur przestrzennych [2, 3, 8, 9, 41, 51, 54, 117, 126, 127, 128, 189, 194]. Pojawiły się też doniesienia o intensywnych badaniach dotyczących zarówno samego mechanizmu reakcji trawienia, jak i doboru składu roztworu trawiącego [4, 5, 36, 67, 68, 69, 77, 97, 98, 105, 115, 156]. Głównym celem poszukiwania nowych roztworów była potrzeba zwiększenia współczynnika anizotropii V_{hkl}/V_{111} (ograniczenie szybkości trawienia płaszczyzn {111}). Przeanalizowane zostały również możliwości trawienia w innych niż NaOH i KOH wodorotlenkach nieorganicznych. Badania dotyczyły wodorotlenków wszystkich metali z pierwszej grupy układu okresowego, zarówno lżejszych od sodu (LiOH), jak i cięższych od potasu (RbOH i CsOH), a także wodorotlenku amonu (NH₄OH) [47, 84, 85, 148, 156, 185, 190, 192]. Określenie zależności szybkości trawienia od temperatury pozwoliło

na wyznaczenie i porównywanie energii aktywacji trawienia poszczególnych płaszczyzn w różnych roztworach.

Równoległym kierunkiem badań było modyfikowanie właściwości roztworów nieorganicznych pod kątem zmiany relacji szybkości trawienia różnych płaszczyzn. Pierwsze informacje o dodaniu alkoholu izopropylowego do roztworu KOH podał w 1973 r. Price w pracy [125], w której stwierdził, że alkohol ten powoduje znaczne obniżenie szybkości trawienia płaszczyzn $\{110\}$ i $\{111\}$ w stosunku do czystego roztworu KOH i poprawia gładkość powierzchni (100). W dalszych badaniach stwierdzono, że alkohol ten wpływa na zmianę relacji szybkości trawienia także innych niż (110) płaszczyzn krystalograficznych w stosunku do szybkości trawienia płaszczyzny (100) (V_{hkl}/V_{100}). W roztworach z alkoholem izopropylowym, w szerokim zakresie stężeń wodorotlenku, stosunek V_{hkl}/V_{100} jest < 1 dla niektórych płaszczyzn (hkl), w przeciwieństwie do roztworów czystego KOH, w których $V_{hkl}/V_{100} > 1$. Ma to duże znaczenie w niektórych rozwiązaniach technologicznych [13, 17, 23, 127, 208]. W kolejnych badaniach wykazano, że podobny skutek wywołują dodatki innych alkoholi [35, 45, 98, 115, 206, 209].

Badano też inne związki organiczne, dodawane zarówno do roztworów nieorganicznych, jak i organicznych, których zadaniem było przede wszystkim zwiększenie szybkości trawienia płaszczyzny (100) lub poprawa jej gładkości [97, 99, 107]. Gładkość powierzchni jest obecnie jednym z podstawowych parametrów decydujących o przydatności roztworu i jej analizie poświęca się wiele uwagi [15, 16, 19, 24, 28, 45, 140, 145, 151, 162, 183, 184, 214].

W ostatnich latach powszechnie stosowany jest nowy roztwór organiczny – wodorotlenek tetrametyloamoniowy (tzw. TMAH), szczególnie w mikroelektronice, ze względu na kompatybilność z technologiami CMOS (*Complementary MOS*) i korzystny współczynnik anizotropii. Zmodyfikowanie go alkoholem izopropylowym daje podobny skutek jak w przypadku roztworów nieorganicznych [11, 12, 26, 49, 93, 103, 139, 147, 159, 165, 166, 177, 181, 191, 199, 210].

Coraz bardziej skomplikowane struktury mikromechaniczne wymagają znajomości szybkości trawienia wielu płaszczyzn krystalograficznych. Szybkości trawienia innych płaszczyzn niż trzy podstawowe wyznaczano dopiero w latach dziewięćdziesiątych ubiegłego stulecia, w miarę rozwoju nowych metod badawczych [75, 76, 84, 85, 143, 144, 161, 170, 171, 172, 173, 185, 210]. Obecnie powstają całe bazy danych zawierające szybkości trawienia dowolnych płaszczyzn w różnych roztworach.

Po przeanalizowaniu wszystkich roztworów do trawienia anizotropowego autorka niniejszej pracy zaproponowała ich podział na dwie grupy, ze względu na szybkość trawienia różnych płaszczyzn krystalograficznych:

1. **Roztwory I rodzaju** – w których $V_{100} < V_{hkl}$ w całym zakresie stężeń wodorotlenków (z pominięciem płaszczyzn bliskich płaszczyźnie (111), której szybkość trawienia jest bezwzględnie najmniejsza we wszystkich roztworach). Do takich roztworów należą: LiOH, NaOH, KOH.

2. **Roztwory II rodzaju** – w których szybkość trawienia niektórych płaszczyzn krystalograficznych V_{hkl} jest mniejsza, równa lub większa od V_{100} , zależnie od stężenia roztworu. Należą do nich:

- roztwory wodorotlenków metali o dużych średnicach jonów: RbOH i CsOH,
- roztwory NaOH i KOH z dodatkiem izopropanolu i innych alkoholi,
- roztwory TMAH i TMAH z dodatkiem izopropanolu,
- roztwory innych związków organicznych (np. EDP o odpowiednim stężeniu).

Zaproponowany podział jest dość istotny, ponieważ relacja szybkości trawienia V_{hkl}/V_{100} w decydującym stopniu rzutuje na kształty struktur wytrawianych w krzemie, a także jest pewnym punktem odniesienia do analizy samego mechanizmu trawienia anizotropowego.

Wodorotlenki metali lekkich, należących do pierwszej grupy układu okresowego: LiOH, NaOH i KOH (roztwory I rodzaju) charakteryzują się występowaniem wyraźnego maksimum na krzywych zależności szybkości trawienia od stężenia roztworu [69, 156]. Jeżeli zostaną one potraktowane jako podstawowe roztwory do trawienia anizotropowego, to można pozostałe roztwory (II rodzaju) określić jako roztwory charakteryzujące się zmniejszeniem szybkości trawienia niektórych płaszczyzn (hkl) (przynajmniej w pewnym zakresie stężeń) w stosunku do szybkości trawienia w roztworach podstawowych [185, 190, 210]. Zastosowany podział roztworów stanie się bardziej uzasadniony po zapoznaniu się z zależnościami szybkości trawienia od składu roztworu (p. 2.4).

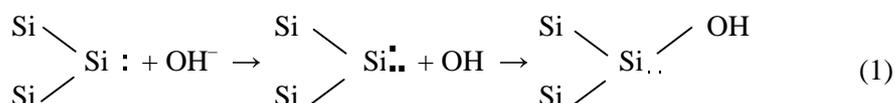
2.2. Molekularny opis trawienia krzemu w roztworach alkalicznych

Podstawą każdego procesu trawienia krzemu jest utlenianie atomów znajdujących się na powierzchni i doprowadzenie produktów utleniania do postaci jonowej, tzn. rozpuszczalnej w roztworze. Rolę czynnika utleniającego w roztworach alkalicznych spełniają jony OH^- i – zgodnie z elektrochemiczną interpretacją procesu – w wyniku utleniania generowane są cztery elektrony, które z kolei uczestniczą w etapie redukcji [129].

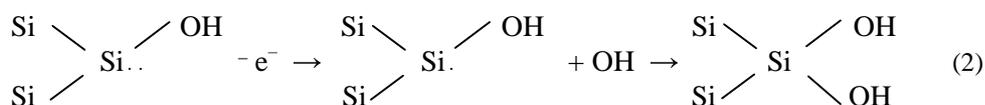
W modelu trawienia zaproponowanym przez Seidla i in. [156], dotyczącym trawienia w roztworach KOH, założono, że cztery elektrony, powstające w wyniku utleniania krzemu (przez jony OH^-) są wstrzykiwane do pasma przewodnictwa i biorą udział w redukcji wody. Mechanizm ten przeanalizowali Glembocki i Palik dla LiOH, NaOH oraz KOH [69]. Porównanie wyników teoretycznych i doświadczalnych umożliwiło wyznaczenie i zweryfikowanie odpowiednich stałych, niezbędnych do opisanie wyników eksperymentalnych ogólnymi równaniami kinetycznymi. Model ten potwierdzony został również w odniesieniu do trawienia krzemu w CsOH [190] i RbOH [186]. Podobny mechanizm związany z wstrzykiwaniem elektronów do pasma przewodnictwa podczas przechodzenia krzemu do roztworu (utleniania krzemu) $\text{Si} \rightarrow \text{Si}^{4+}$ zaproponowano także dla reakcji w roztworach organicznych [67, 98].

Podlegającym trawieniu atomom powierzchniowym można przypisać pewne poziomy energetyczne (stany powierzchniowe) w paśmie zabronionym, przy czym stany powierzchniowe związane z wolnymi wiązaniami leżą wyżej niż stany powierzchniowe pochodzące od „tylnych” wiązań (wiązań objętościowych), podlegających zrywaniu. Atom krzemu na powierzchni (100) ma dwa wolne wiązania (niesparowane elektrony) i dwa wiązania połączone z sąsiednimi atomami, skierowane w głąb kryształu. Proces trawienia z uwzględnieniem zjawisk elektrochemicznych zachodzi według przedstawionego poniżej schematu [156]:

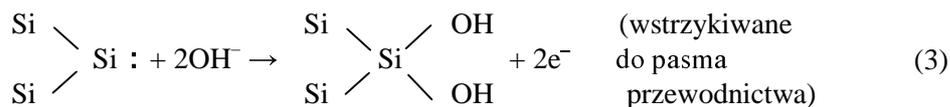
1. Przy powierzchni krzemu jon OH^- traci elektron, tworząc rodnik wodorotlenowy OH. Uwolnione elektrony przenoszą się na wolne orbitale atomów powierzchniowych z niesparowanymi elektronami, a utworzone rodniki wodorotlenowe tworzą wiązania Si–OH



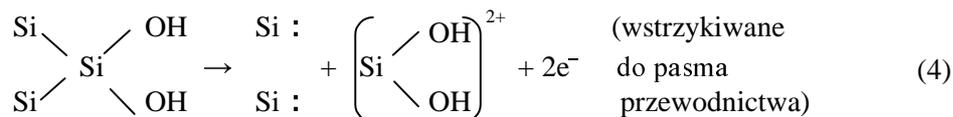
Energia termiczna wydzielana w tym procesie powoduje przeniesienie elektronu z poziomu energetycznego związanego z wolnym wiązaniem do pasma przewodnictwa i kolejny rodnik tworzy wiązanie Si–OH



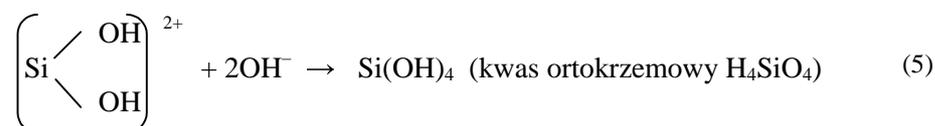
Etap ten, opisywany jako adsorpcja jonów OH^- na powierzchni, można sumarycznie zapisać



2. W wyniku przyłączenia jonów OH^- wiązania objętościowe zostają osłabione, stany powierzchniowe związane z tymi wiązaniami przechodzą na nieco wyższy poziom energetyczny i staje się prawdopodobne termiczne przemieszczenie się elektronów z tych stanów do pasma przewodnictwa. W następstwie tego zachodzi zerwanie wiązań objętościowych i powstają jony $\text{Si}(\text{OH})_2^{2+}$



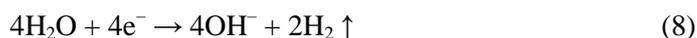
3. Pozbawiony dwóch elektronów atom krzemu w jonie $\text{Si}(\text{OH})_2^{2+}$ przyłącza jony OH^- , tworząc kwas ortokrzemowy. W ten sposób zostaje zakończony proces utleniania krzemu



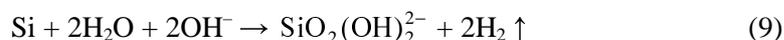
4. Kwas ten dysocjuje w silnie alkalicznych roztworach i uwalnia dwa protony, które z jonami OH^- tworzą cząsteczki wody



5. Znajdujące się w pobliżu powierzchni elektrony z pasma przewodnictwa powodują redukcję wody na granicy faz krzem–roztwór. Powstające w pobliżu powierzchni jony OH^- biorą udział w kolejnych etapach utleniania krzemu

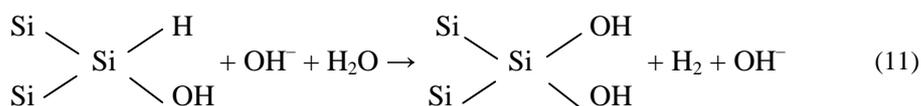
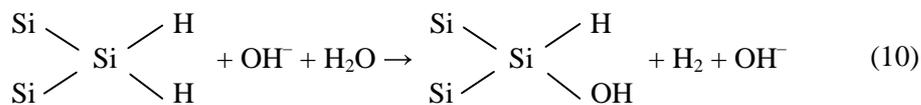


W procesie trawienia uczestniczą więc głównie jony OH^- , które tworzą się przy powierzchni międzyfazowej. Sumaryczny przebieg reakcji można więc zapisać



Jest to zgodne z podstawowymi elektrochemicznymi zależnościami między potencjałem równowagowym elektrody krzemowej a pH roztworu [124], z których wynika, że dla $\text{pH} > 13$ ($[\text{OH}^-] > 0,1 \text{ M}$) produktem utleniania krzemu są jony $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$.

Pomimo że ostateczny zapis reakcji jest zgodny z doświadczalnie obserwowanymi produktami reakcji (powstawaniem jonów $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ i wydzielaniem się dwóch cząsteczek wodoru przypadających na każdy usunięty atom krzemu) [115], to sam mechanizm trawienia w roztworze KOH budzi do dziś kontrowersje. Brak jest bowiem eksperymentalnego potwierdzenia składu chemicznego powierzchni w trakcie przebiegu procesu trawienia. Wiadomo jednak, że powierzchnia krzemu bezpośrednio po procesie trawienia jest hydrofobowa, co jest charakterystyczne dla powierzchni nasyconych wodorem. Rozważania dotyczące hydrofobowości powierzchni (111) i (100), udokumentowane bogatym przeglądem literaturowym, są zawarte w pracy [188]. Z rozważań tych wynika, że wolne wiązania na powierzchni wysyczone są w dużym stopniu wodorem, a początkowy etap trawienia to zastępowanie wodoru przez jony OH^- i szybkość trawienia w niektórych przypadkach może być ograniczona przez ten etap. Można to zapisać, zgodnie z reakcjami zaproponowanymi w [188],



Kolejne etapy trawienia prowadzą do utworzenia jonów $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ i wysyconych wodorem powierzchniowych atomów krzemu, co powoduje kontynuację trawienia zgodnie z zależnościami (10) i (11).

Taki mechanizm w swoich rozważaniach przyjmuje wielu autorów [62, 70, 71, 72, 78, 109, 190]; jest on podstawą najnowszych symulacji komputerowych procesu trawienia, które pozostają w dużej zgodności z wynikami eksperymentalnymi, co świadczy o poprawności przyjętego modelu.

Z przedstawionego modelu trawienia wynika, że w procesie uczestniczą zarówno jony OH^- , jak i cząsteczki wody. Szybkość trawienia jest funkcją koncentracji obu tych składników $V = f(c_{\text{H}_2\text{O}}, c_{\text{OH}^-})$. Model ten w następnych podrozdziałach skonfrontowano z rozważaniami kinetycznymi i wynikami eksperymentalnymi.

2.3. Kinetyka trawienia krzemu w roztworach alkalicznych

Na podstawie ogólnych praw kinetyki reakcji chemicznych [14, 34] wiadomo, że szybkość reakcji jest proporcjonalna do stężenia reagentów c_A i c_B :

$$V = kc_A^m c_B^n \quad (12)$$

$$k = k_0 \exp(-E_a/k_B T) \quad (13)$$

$$V = k_0 c_A^m c_B^n \exp(-E_a/k_B T) \quad (14)$$

gdzie:

c_A i c_B – molowe stężenia reagentów,

m, n – w przypadku prostych reakcji współczynniki stechiometryczne reakcji,

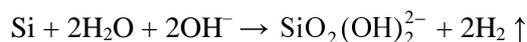
T – temperatura, K,

k – stała szybkości reakcji,

k_0 – stała,

E_a – energia aktywacji reakcji trawienia.

W przypadku anizotropowego trawienia krzemu, które przebiega zgodnie z sumaryczną reakcją (9)



można zapisać

$$V = k [\text{H}_2\text{O}]^2 [\text{OH}^-]^2 \quad (15)$$

albo

$$V = k_0 [\text{H}_2\text{O}]^2 [\text{OH}^-]^2 \exp(-E_a/k_B T) \quad (16)$$

Za anizotropowy przebieg reakcji odpowiedzialna jest więc stała szybkości reakcji k , która jest funkcją m.in. energii aktywacji reakcji roztwarzania E_a i energii swobodnej powierzchni (zawartej w stałej k_0), zależnej od koncentracji atomów powierzchniowych, koncentracji wolnych wiązań na powierzchni, energii wiązania $\{V_{hkl} = f(k_{0\ hkl}, E_{a\ hkl})\}$.

Energię aktywacji trawienia różnych płaszczyzn krystalograficznych można wyznaczyć doświadczalnie na podstawie równania Arrheniusa z nachylenia prostej $\ln V = f(T)$. Energie aktywacji trawienia płaszczyzn (100) i (110) zestawiono w tabeli 2.1. Przedstawione energie aktywacji dotyczą podłoży o typowych koncentracjach domieszek rzędu $10^{22}/\text{m}^3$. Przy znacznie wyższych koncentracjach (rzędu $10^{25}/\text{m}^3$) energia aktywacji reakcji we wszystkich roztworach jest większa – następuje gwałtowne zmniejszenie szybkości trawienia związane ze wzrostem koncentracji domieszek, tzw. *etch-stop process* [95, 129, 157]).

Tabela 2.1. Eksperymentalnie wyznaczone energie aktywacji procesu trawienia Si(100) i Si(110) w różnych roztworów trawiących anizotropowo [47, 148, 156, 185, 190]

Skład roztworu	$E_{a\ 100}$ eV	$E_{a\ 110}$ eV	$E_{a\ 100}/E_{a\ 110}$	Roztwór rodzaju
LiOH 10% (4 M)	0,60	0,62	≤ 1	I
NaOH 24% (6 M)	0,65	0,68	≤ 1	
KOH 42% (10 M)	0,59	0,60	≤ 1	
32% (8 M)	0,57	0,62	≤ 1	
23% (5 M)	0,60	0,62	≤ 1	
20% (4 M)	0,57	0,59	≤ 1	
KOH+IPA 20% (4 M)	0,62	0,58	> 1	II
EDP	0,40	0,33	> 1	
TMAH 10% (1 M)	0,57	0,54	> 1	
NH ₄ OH 7% (2 M)	0,22	0,19	> 1	
RbOH 30% (3 M)	0,41	0,30	> 1	
CsOH 30% (2 M)	0,55			

Jak wynika z tabeli 2.1 energie aktywacji w przypadku roztworów I rodzaju w niewielkim stopniu zależą od stężenia roztworu i od orientacji krystalograficznej podłoża. Różnice wartości E_a między wysokowskazykowymi płaszczyznami (hkl) są porównywalne z różnicami energii aktywacji obserwowanymi przy różnych stężeniach danego roztworu i wynoszą około 5% [75, 76]. Związek energii aktywacji ze stężeniem roztworu (przeanalizowany na przykładzie KOH) nie jest jednoznaczny; nieco mniejsza energia aktywacji w roztworach o małej koncentracji może się wiązać z pewnym udziałem reakcji kontrolowanej dyfuzją [115]. Ze względu na fakt, że ener-

gie aktywacji wyznaczone przez różnych autorów również nieznacznie się między sobą różnią, można przyjąć, że zmiany te mieszczą się w granicach błędu metody. Duże różnice szybkości trawienia poszczególnych płaszczyzn (*hkl*) w tych roztworach nie wynikają więc jedynie ze zmiany energii aktywacji.

Znacznie bardziej niż od koncentracji roztworu energia aktywacji zależy od rodzaju kationów w roztworze trawiącym. Wyraźnie małą energią aktywacji charakteryzuje się roztwór NH_4OH , roztwory organiczne, a także roztwory zawierające duże jony Me^+ (sklasyfikowane jako roztwory II rodzaju). Pomimo że energie aktywacji reakcji roztwarzania płaszczyzn (100) i (110) w tych roztworach różnią się bardziej niż w roztworach I rodzaju, nie uzasadniają one znacznych różnic szybkości trawienia tych płaszczyzn (większych niż w przypadku roztworów I rodzaju).

Można zauważyć że we wszystkich roztworach I rodzaju (LiOH , NaOH , KOH) energia aktywacji trawienia podłoża o orientacji (110) jest nieco większa niż podłoża (100), w przeciwieństwie do roztworów II rodzaju (EDP , NH_4OH , $\text{KOH} + \text{IPA}$, RbOH , CsOH), w których $E_{a100}/E_{a110} > 1$. Energie aktywacji w przypadku tych ostatnich roztworów podano dla małych koncentracji wodorotlenku, przy których występuje zależność $V_{110} < V_{100}$. Zwiększenie koncentracji roztworu w przypadku niektórych wodorotlenków, np. RbOH , CsOH , powoduje nieznaczny wzrost E_a . Nie znajduje to wprawdzie bezpośredniego przełożenia na szybkości trawienia (mniejsza energia aktywacji – większa szybkość trawienia), ponieważ od orientacji krystalograficznej zależy również stała k_{0hkl} , ma jednak wyraźny związek z proponowanym podziałem roztworów.

Mała energia aktywacji trawienia płaszczyzn (110) w roztworach II rodzaju może się wiązać z faktem, że maksymalna szybkość trawienia płaszczyzny (110) w tych roztworach występuje przy większej koncentracji w stosunku do płaszczyzny (100) i w badanym zakresie stężeń proces jest częściowo kontrolowany dyfuzją, analogicznie do płaszczyzny (100) przy niewielkiej koncentracji roztworu (patrz p. 2.4). Wymagałoby to jednak potwierdzenia przez związek szybkości trawienia z intensywnością mieszania w tym zakresie stężeń.

Niewielkie różnice energii aktywacji nie wyjaśniają różnic w szybkościach trawienia różnych płaszczyzn krystalograficznych (*hkl*). Podczas rozpatrywania czynników powodujących anizotropię należy uwzględnić więc także energię swobodną powierzchni. Energię swobodną różnych płaszczyzn krystalograficznych, obliczoną na podstawie liczby wolnych wiązań i energii wiązania Si–Si, równej 45,5 kcal/mol ($31,64 \cdot 10^{-20}\text{J}$, 1,97 eV) [82] lub 42,2 kcal/mol ($29,34 \cdot 10^{-20}\text{J}$, 1,83 eV) [77], przedstawiono w tabeli 2.2. Z danych tych wynika, że $E_{\text{pow } 100} > E_{\text{pow } 110} > E_{\text{pow } 111}$ i odpowiada stosunkowi liczb 1:0,71:0,58, w związku z tym powinna wystąpić zależność $V_{100} > V_{110} > V_{111}$, co nie jest zgodne z niektórymi wynikami doświadczalnymi. Hesketh sugeruje, że szybkość trawienia jest proporcjonalna do sumarycznej liczby wiązań, zarówno swobodnych, jak i powierzchniowych (leżących w płaszczyźnie powierzchni) [77]. Przy takim założeniu relacja szybkości trawienia podstawowych płaszczyzn ulegnie zmianie: $V_{110} > V_{100} > V_{111}$. Próby teoretycznego wyznaczenia szybkości trawienia V_{hkl} na podstawie powierzchniowej energii swobodnej [74] wyka-

zywały zgodność z doświadczeniami jedynie w przypadku roztworów czystych wodorotlenków KOH i NaOH (roztworów I rodzaju). Dodanie do roztworu KOH izopropanolu uniemożliwia już matematyczny opis tego zjawiska. Anizotropii nie można więc wyjaśnić wprost na podstawie energii wiązań atomów.

Tabela 2.2. Energia powierzchniowa i jej związek z gęstością wiązań powierzchniowych [77, 82]

Płaszczyzna (<i>hkl</i>)	Gęstość wolnych wiązań na powierzchni [77] $\cdot 10^{15}/\text{cm}^2$	Energia powierzchniowa [77] J/m^2	Energia powierzchniowa [82] J/m^2
(100)	1,36	1,99	2,13
(110)	0,96	1,41	1,51
(111)	0,78	1,15	1,24
(211)	1,11	1,63	
(221)	1,36	2,00	
(311)	1,23	1,80	
(331)	1,17	1,72	

Problemem jest także korelacja między rozpatrywaną zależnością szybkości reakcji od stężenia składników roztworu a rzeczywistym przebiegiem zmian szybkości trawienia w funkcji koncentracji wodorotlenku. Na podstawie kinetyki trawienia krzemu szybkość reakcji można określić równaniem (16)

$$V = k_0 [\text{H}_2\text{O}]^2 [\text{OH}^-]^2 \exp(-E_d/k_B T)$$

Z doświadczeń wynika, że wykres zależności szybkości trawienia od koncentracji składników wykazuje maksimum dla różnych płaszczyzn (*hkl*) przy pewnej koncentracji wodorotlenku (dotyczy to jedynie roztworów I rodzaju). Szybkość trawienia w tych roztworach można opisać równaniem doświadczalnym [156]

$$V = k_0 [\text{H}_2\text{O}]^4 [\text{OH}^-]^{1/4} \exp(-E_d/k_B T) \quad (17)$$

Aby znaleźć korelację między powyższymi równaniami, wielu autorów sugeruje tzw. hydratacyjny model trawienia, zakładając, że spadek szybkości trawienia ze wzrostem koncentracji roztworu wiąże się z hydratacją (otaczaniem przez cząsteczki wody) jonów zawartych w roztworze [69, 156, 185, 190]. Hydratacji ulegają zarówno jony dodatnie, jak i ujemne, w związku z tym wzrost koncentracji roztworu (zarówno jonów Me^+ , jak i OH^-) powoduje znaczne zubożenie roztworu w swobodne cząsteczki wody, które biorą udział na równi z jonami OH^- w procesie utleniania krzemu. Zmniejszenie koncentracji wody w roztworze powoduje, że powyżej pewnego stężenia jonów OH^- szybkość trawienia zaczyna maleć.

Liczba hydratacji (liczba cząsteczek wody otaczających jeden jon) jest parametrem wyznaczanym eksperymentalnie (spektroskopia promieni rentgenowskich) lub teoretycznie (z aktywności chemicznej) [115]. Zależy ona od rodzaju wodorotlenku (rodzaju jonów) i jego koncentracji w roztworze. Różni autorzy podają nieco inne wartości liczb hydratacji różnych jonów [69, 185]. W pracy [115] liczby hydratacji LiOH, NaOH

i KOH obliczono teoretycznie w przypadku roztworów o małych koncentracjach i określono ich zmiany ze wzrostem koncentracji roztworu. Okazuje się, że po przekroczeniu pewnej koncentracji jonów w roztworze liczba hydratacji maleje. Charakterystyczne jest, że liczba hydratacji zwiększa się ze wzrostem masy (wielkości) jonu Me^+ . Sumaryczną liczbę hydratacji, tj. liczbę cząsteczek wody, przypadającą na jedną parę jonów Me^+ i OH^- zawartych w roztworze, oznaczono jako n_{H} . Liczby hydratacji dla wodorotlenków LiOH, NaOH, KOH o odpowiednich koncentracjach c_{MeOH} , wyznaczone teoretycznie [69], zestawiono poniżej z energiami hydratacji E_{H} odpowiednich jonów [120]:

$$\text{LiOH: } n_{\text{H}} = 2,6 \ (c < 4 \text{ M}), \ n_{\text{H}} = 2,0 \ (c = 5 \text{ M}), \ E_{\text{H}} (\text{Li}^+) = 514,88 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{NaOH: } n_{\text{H}} = 3,1 \ (c < 4 \text{ M}), \ n_{\text{H}} = 2,8 \ (c = 16 \text{ M}), \ E_{\text{H}} (\text{Na}^+) = 406,04 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{KOH: } n_{\text{H}} = 5,1 \ (c < 2 \text{ M}), \ n_{\text{H}} = 3,2 \ (c = 16 \text{ M}), \ E_{\text{H}} (\text{K}^+) = 322,32 \text{ kJ/mol}$$

W związku z tym rzeczywista koncentracja tzw. wolnej wody $[\text{H}_2\text{O}]_F$ pozostającej w roztworze po uwzględnieniu hydratacji wynosi

$$[\text{H}_2\text{O}]_F = [\text{H}_2\text{O}] - n_{\text{H}}^+ [\text{OH}^-] - n_{\text{H}}^- [\text{Me}^+] \quad (18)$$

n_{H}^+ , n_{H}^- – liczba hydratacji jonów.

Koncentracja wolnej wody w roztworze jest więc funkcją liczby hydratacji

$$[\text{H}_2\text{O}]_F = f(n_{\text{H}}) \quad (19)$$

Ta wolna woda jest odpowiedzialna za utlenianie krzemu i powinna być uwzględniona we wzorze określającym szybkość reakcji (12). Z hydratacją wiąże się występowanie maksimum szybkości trawienia. Im mniejsze n_{H} , tym większe stężenie, przy którym występuje maksimum. Powyżej koncentracji, przy której występuje maksimum, w roztworze zaczyna brakować wolnej wody i szybkość trawienia maleje.

W ogólnym wzorze na szybkość reakcji chemicznej (12) położenie maksimum zależy od kombinacji współczynników m i n . W przypadku trawienia krzemu w roztworach alkalicznych szybkość ta zależy od koncentracji wody i jonów OH^- , zgodnie z równaniem (15)

$$V = k [\text{H}_2\text{O}]^m [\text{OH}^-]^n$$

Najlepszą zgodność z wynikami eksperymentalnymi dla KOH, opisanymi wzorem empirycznym (17), uzyskuje się dla $m = n = 2$ przy uwzględnieniu koncentracji jedynie wolnej wody, która zależy od stopnia hydratacji jonów w roztworze KOH.

Po podstawieniu do równania (15) $[\text{H}_2\text{O}]_F$ zamiast $[\text{H}_2\text{O}]$ i $m = n = 2$ otrzymuje się zależność

$$V = k_0 [\text{H}_2\text{O}]_F^2 [\text{OH}^-]^2 \exp(-E_a/k_B T) \quad (20)$$

która jest zgodna z równaniem wynikającym z kinetyki trawienia krzemu (16) i daje taki sam wykres funkcji jak eksperymentalne równanie (17). Potwierdza to słuszność przyjętego modelu hydratacyjnego [69].

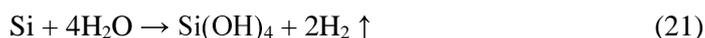
Zastosowanie modelu hydratacyjnego umożliwiło uzyskanie przybliżonej zgodności między opisem kinetycznym trawienia krzemu a wynikami doświadczalnymi jedynie w przypadku roztworów I rodzaju. Brak takiego opisu dla roztworów II rodzaju świadczy o tym, że w roztworach tych zjawisko jest bardziej skomplikowane; pozostaje ono ciągle przedmiotem badań.

2.4. Zależność szybkości trawienia od składu roztworu

Zależność szybkości trawienia krzemu od koncentracji wodorotlenków LiOH, NaOH, KOH (roztwory I rodzaju) badało wielu autorów [69, 71, 72, 75, 76, 78, 98, 107, 156, 174, **199, 210**]. Przedstawiane w licznych publikacjach szybkości trawienia różnią się nieco co do bezwzględnych wartości, charakter przebiegu krzywych szybkości trawienia w funkcji koncentracji roztworu pozostaje jednak taki sam. Zwiększenie koncentracji jonów OH⁻ powoduje zwiększenie szybkości trawienia. Przy pewnej koncentracji jonów OH⁻ obserwuje się maksimum tej szybkości, niezależnie od orientacji krystalograficznej trawionego podłoża. Maksimum to występuje przy różnych koncentracjach wodorotlenku dla różnych jonów Me⁺ i przesuwają się ku mniejszym wartościom koncentracji ze zwiększeniem masy kationu, ze względu na wzrost stopnia hydratacji. Mieszanie roztworu również wpływa na położenie maksimum, powodując jego przesunięcie w kierunku mniejszych koncentracji roztworu, co wskazuje na pewien udział dyfuzji przy małych koncentracjach. Przy bardzo dużych koncentracjach jonów OH⁻ szybkość trawienia znacznie się zmniejsza, nie obserwuje się wpływu mieszania roztworu na szybkość trawienia, co świadczy o braku wpływu dyfuzji na przebieg procesu (proces jest kontrolowany reakcjami chemicznymi na trawionej powierzchni). Podobną zależność szybkości trawienia od koncentracji roztworu wykazują wszystkie płaszczyzny krystalograficzne (*hkl*). Zwykle wartość V_{hkl} jest większa od V_{100} , z wyjątkiem płaszczyzny (111), w przypadku której trawienie zachodzi prawdopodobnie według innego mechanizmu [78, 188]. Przykład zależności względnych wartości szybkości trawienia (względem maksymalnej szybkości trawienia płaszczyzny (100)) od koncentracji roztworu dla płaszczyzny (100) i (110) pokazano na rysunku 2.4.1.

Szczegółowa analiza przebiegu trawienia, potwierdzona badaniami *in situ* i rozważaniami teoretycznymi [69], pozwoliła określić postać produktów reakcji w zależności od koncentracji czynnika trawiącego w roztworze:

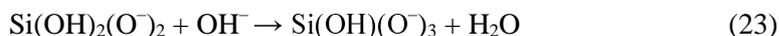
a) przy małych koncentracjach KOH (0,1÷2 M) decydującą rolę w procesie odgrywa woda



b) przy większych koncentracjach wodorotlenku (2÷5 M) udział wody i wodorotlenku jest porównywalny



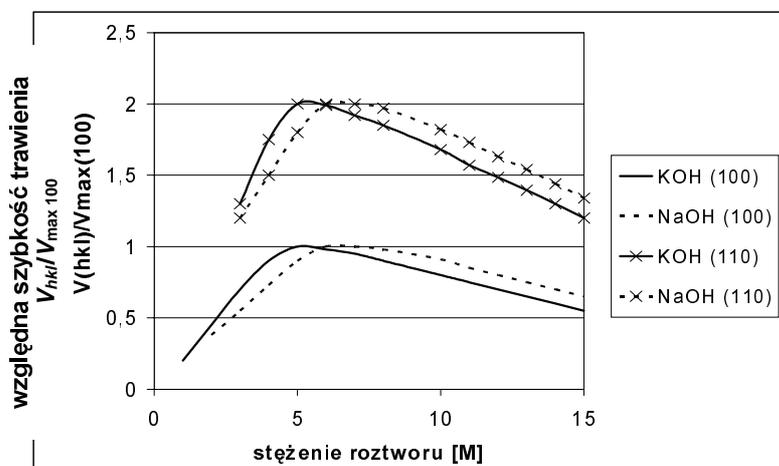
c) przy jeszcze większych koncentracjach wodorotlenku jony OH^- i wodór H^+ , pochodzący z kompleksu krzemowego $\text{Si}(\text{OH})_2(\text{O}^-)_2$, tworzą cząsteczki wody



Wynika z tego, że wraz ze wzrostem koncentracji jonów wodorotlenowych produkty reakcji przybierają różne postaci



Od postaci tych produktów zależy ich rozpuszczalność w roztworze, co ma związek zarówno z szybkością trawienia, jak i gładkością trawionych powierzchni.



Rys. 2.4.1. Względne szybkości trawienia płaszczyzn (100) i (110) w roztworach NaOH i KOH w funkcji stężenia roztworu

Słabo rozpuszczalne produkty reakcji blokują dostęp czynnika trawiącego do powierzchni, a tym samym zmniejszają efektywność trawienia. Najnowsze badania, potwierdzone analizą NMR, pozwalają stwierdzić, że przy niewielkich koncentracjach wodorotlenków nieorganicznych, takich jak LiOH, NaOH, KOH, tworzą się bardziej rozbudowane (wielordzeniowe) cząsteczki krzemianów, które jako produkty trawienia gromadzą się przy powierzchni w postaci maskującego osadu [69, 113, 183]. W roztworze takim jest za mało czynnika utleniającego, aby całkowicie przenieść krzem do roztworu. Niekompletne rozpuszczanie produktów reakcji powoduje lokalną pasywację [33, 67, 98, 178, 190], co utrudnia trawienie i pogarsza gładkość powierzchni. Przypuszczenie to potwierdza fakt, że dodanie czynnika utleniającego (O_2 , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) zwiększa szybkość trawienia i poprawia gładkość powierzchni [28, 69, 98, 130, 183].

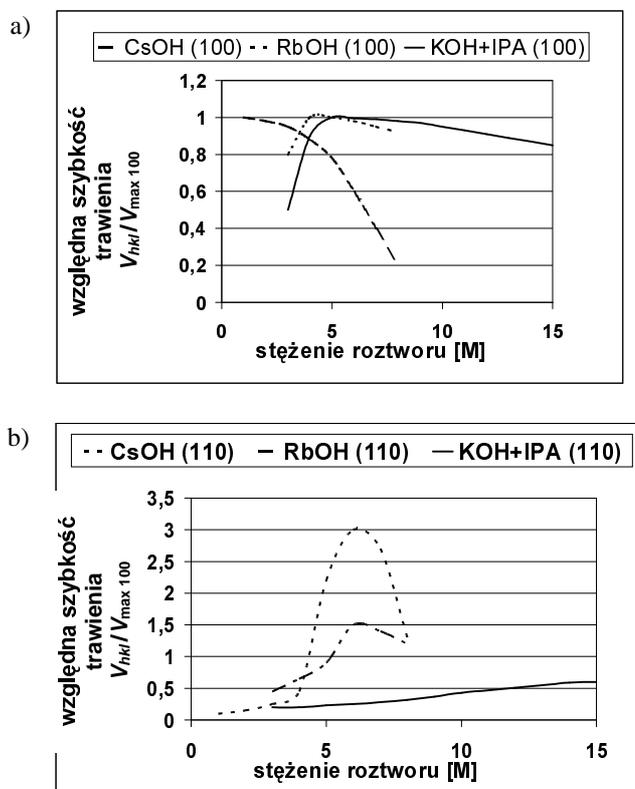
Zwiększenie koncentracji jonów OH^- zapewnia równowagę pomiędzy szybkością utleniania a szybkością rozpuszczania produktów reakcji, co powoduje wzrost szybkości trawienia i zapewnia dobrą gładkość. Zbyt mała koncentracja wody w roztworze (wynikająca ze zwiększenia koncentracji jonów OH^- i Me^+ i związanej z nimi hydratacji) powoduje zachwianie tej równowagi, co wiąże się głównie ze zmniejszeniem szybkości, a także z pogorszeniem gładkości powierzchni.

Opisana zależność szybkości trawienia od koncentracji wodorotlenku, odnosząca się do płaszczyzn o dowolnych orientacjach krystalograficznych, dotyczy jedynie czystych wodorotlenków LiOH , NaOH i KOH . W przypadku roztworów RbOH i CsOH zależność ta sprawdza się jedynie dla $\text{Si}(100)$. Płaszczyzna (110) trawi się w tych roztworach wolniej niż (100) , szczególnie przy niezbyt dużych koncentracjach wodorotlenku [186].

Zmiana relacji szybkości trawienia płaszczyzny (110) w stosunku do szybkości trawienia $\text{Si}(100)$ (V_{110}/V_{100}) występuje również pod wpływem pewnych dodatków modyfikujących roztwory trawiące. Znany od dawna dodatkiem tego typu jest np. alkohol izopropylowy [22, 23, 125, 156], a także inne alkohole [35, 45, 98, 115, 206, 209]. Podobną relację szybkości trawienia obserwowano w roztworze amoniaku [148], a także w niektórych roztworach organicznych [9, 53, 64, 199]. Roztwory te, ze względu na tę właściwość, sklasyfikowano wcześniej jako roztwory II rodzaju. W literaturze niewiele jest danych dotyczących szybkości trawienia płaszczyzn innych niż (100) i (110) w tych roztworach [78, 144, 172, 173, 210], wiadomo jedynie, że w niektórych z tych roztworów następuje ograniczenie podtrawienia naroży wypukłych, a więc redukcji ulega, oprócz szybkości trawienia płaszczyzny (110) , także szybkość trawienia płaszczyzn $\{331\}$ ujawniających się na narożach [215]. Pewne dane dotyczące szybkości trawienia tzw. płaszczyzn wysokowskaźnikowych (hkl) w niektórych roztworach II rodzaju zostały przedstawione przez autorkę niniejszej pracy w publikacjach [210, 211]. Interesujące jest określenie, w przypadku jakich płaszczyzn krystalograficznych następuje spadek szybkości trawienia w tych roztworach. Autorka pracy sugeruje, że wspólną cechą tych płaszczyzn, oznaczanych jako $\{hh1\}$ ($h = k$), jest podobieństwo konfiguracji wiązań przy powierzchni [211, 216, 217].

Charakterystyczne jest, że roztwory II rodzaju zawierają jony lub cząsteczki, takie jak: IPA , TMA^+ , NH_4^+ , a także jony Rb^+ i Cs^+ , które są znacznie większe i cięższe niż jony Li^+ , Na^+ , K^+ . W roztworach tych maksimum szybkości trawienia płaszczyzny (110) występuje przy znacznie większych koncentracjach wodorotlenku niż maksimum szybkości trawienia płaszczyzny (100) , w przeciwieństwie do roztworów I rodzaju, kiedy maksima te prawie się pokrywają. Na rysunku 2.4.2 przedstawiono względne wartości szybkości trawienia płaszczyzn krystalograficznych (100) i (110) w funkcji stężenia wodorotlenku dla roztworów II rodzaju.

Rysunki 2.4.1 i 2.4.2, sporządzone na podstawie danych literaturowych publikowanych przez różnych autorów, mają charakter bardziej jakościowy niż ilościowy, dlatego na osi rzędnych nie podano bezwzględnych wartości szybkości trawienia, a jedynie ich relacje do szybkości trawienia płaszczyzny (100) .



Rys. 2.4.2. Względne szybkości trawienia płaszczyzn: a) (100), b) (110) w roztworach CsOH, RbOH i KOH+IPA w funkcji stężenia roztworu

W tabeli 2.3 zestawiono masy atomowe i promienie jonowe metali I grupy układu okresowego z koncentracją wodorotlenku danego metalu, przy której występuje maksymalna szybkość trawienia płaszczyzn (100) i (110); koncentracje te oznaczono jako $[\text{OH}^-]V_{\max 100}$ i $[\text{OH}^-]V_{\max 110}$. Wyodrębniono:

- roztwory I rodzaju, dla których $[\text{OH}^-]V_{\max 100} \approx [\text{OH}^-]V_{\max 110}$,
- roztwory II rodzaju, dla których $[\text{OH}^-]V_{\max 100} < [\text{OH}^-]V_{\max 110}$.

Tabela 2.3. Koncentracje MeOH, przy których występuje maksimum szybkości trawienia płaszczyzn (100) i (110) w odniesieniu do masy atomowej i promienia jonowego metalu [69, 120, 156, 185]

Me	Roztwory I rodzaju			Roztwory II rodzaju	
	Li	Na	K	Rb	Cs
Masa atomowa	7	23	39	85	132
Promień jonu [Å]	0,60	0,95	1,33	1,48	1,69
$[\text{OH}^-]V_{\max 100}$	8 M	6 M	5 M	4 M	1 M
$[\text{OH}^-]V_{\max 110}$	8 M	6 M	5 M	6,5 M	4,5 M

W przypadku roztworów innych niż czyste wodorotlenki metali $V_{\max 110}$ występuje przy bardzo dużych koncentracjach wodorotlenku (np. dla KOH + IPA $V_{\max 110}$ występuje przy $[\text{OH}^-] = 15 \text{ M}$ [125]) lub wykracza poza zakres badanych stężeń roztworów (jak w przypadku roztworu TMAH [199, 210]).

Dane zawarte w tabeli 2.3 i na rysunku 2.4.2 wskazują, że przedstawiony mechanizm trawienia monokryształu krzemu, z dobrym przybliżeniem opisujący trawienie w roztworach I rodzaju, nie jest wystarczający do przeanalizowania trawienia w roztworach II rodzaju. Wydaje się, że w przypadku tych roztworów należy uwzględnić dodatkowo czynnik oddziaływania „dużych” cząstek z wybranymi płaszczyznami krystalograficznymi, powodujący zmniejszenie szybkości trawienia tych płaszczyzn. Ze względu na podobny charakter krzywych można przypuszczać, że mechanizm oddziaływania wszystkich tych cząstek jest podobny, bez względu na to, czy są to jony (Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , TMA^+) czy obojętne cząsteczki, np. IPA lub inne alkohole, pod warunkiem, że cząstki te nie biorą bezpośrednio udziału w procesie trawienia (jak np. związki utleniające). Wyjaśnienie tego mechanizmu może mieć pewne znaczenie praktyczne, ponieważ dobór roztworów o odpowiednich relacjach szybkości trawienia różnych płaszczyzn poszerza możliwości przestrzennego kształtowania struktur w krzemie.

Oprócz problemów związanych z wpływem podstawowych składników roztworu na przebieg trawienia, istnieje również konieczność interpretacji wpływu wielu celowo wprowadzanych dodatków modyfikujących właściwości roztworów. Są to, oprócz alkoholi, inne surfaktanty, dodatki organiczne pierścieniowe, dodatki utleniające. Prowadzone są również badania trawienia anizotropowego z zastosowaniem ultradźwięków i mikrofal. Czynniki te wpływają zarówno na szybkość trawienia, jak i gładkość powierzchni [28, 55, 57, 58, 97, 98, 99, 106, 107, 114, 168]. W najnowszych badaniach dotyczących wpływu dodatków na przebieg procesu trawienia, opierających się na coraz większych możliwościach aparaturowych (badania *in situ* wykorzystujące różnego rodzaju spektroskopie, badania za pomocą mikroskopu tunelowego i mikroskopu sił atomowych, rezonans magnetyczny [5, 29, 35, 183]), podejmuje się próby wyjaśnienia mechanizmów oddziaływania tych substancji.

Przedstawiona analiza przebiegu trawienia krzemu w roztworach alkalicznych wskazuje wyraźnie na jego anizotropowy charakter, nie wyjaśnia jednak do końca przyczyn anizotropii. Pomimo licznych badań i dużego materiału doświadczalnego nie ma dotychczas spójnego modelu opisującego przebieg tego procesu z uwzględnieniem wszystkich zewnętrznych parametrów.

2.5. Eksperymentalne metody określania szybkości trawienia

Problem anizotropii szybkości trawienia towarzyszy wszelkim badaniom dotyczącym nowych roztworów, nowych rozwiązań konstrukcyjnych i nowych zastosowań, jest więc podstawowym zagadnieniem istniejącym od chwili pojawienia się krzemu jako materiału stosowanego w przemyśle elektronicznym. Pierwsze badania związane z szybkością trawienia były bardzo fragmentaryczne, dotyczyły roztworów o wybranym składzie i ściśle określonych warunków procesu. Rozwój badań był wynikiem dostępności materiału i narzędzi pomiarowych, dlatego najwcześniejsze badania dotyczyły pod-

łoży o podstawowych orientacjach krystalograficznych, a podstawową metodą pomiarową było wyznaczanie ubytku masy. Nie są do tego potrzebne skomplikowane techniki pomiarowe ani techniki przygotowania podłoża. Niezbędne są jednak stosunkowo duże podłoża, aby trawienie krawędzi bocznych nie miało znaczącego wpływu na wynik pomiaru. Upowszechnienie techniki fotolitografii i udoskonalenie precyzyjnych narzędzi do pomiaru głębokości uskoku lub obserwacji wielkości i kształtu wytrawienia przyczyniły się do rozwoju bardziej systematycznych badań.

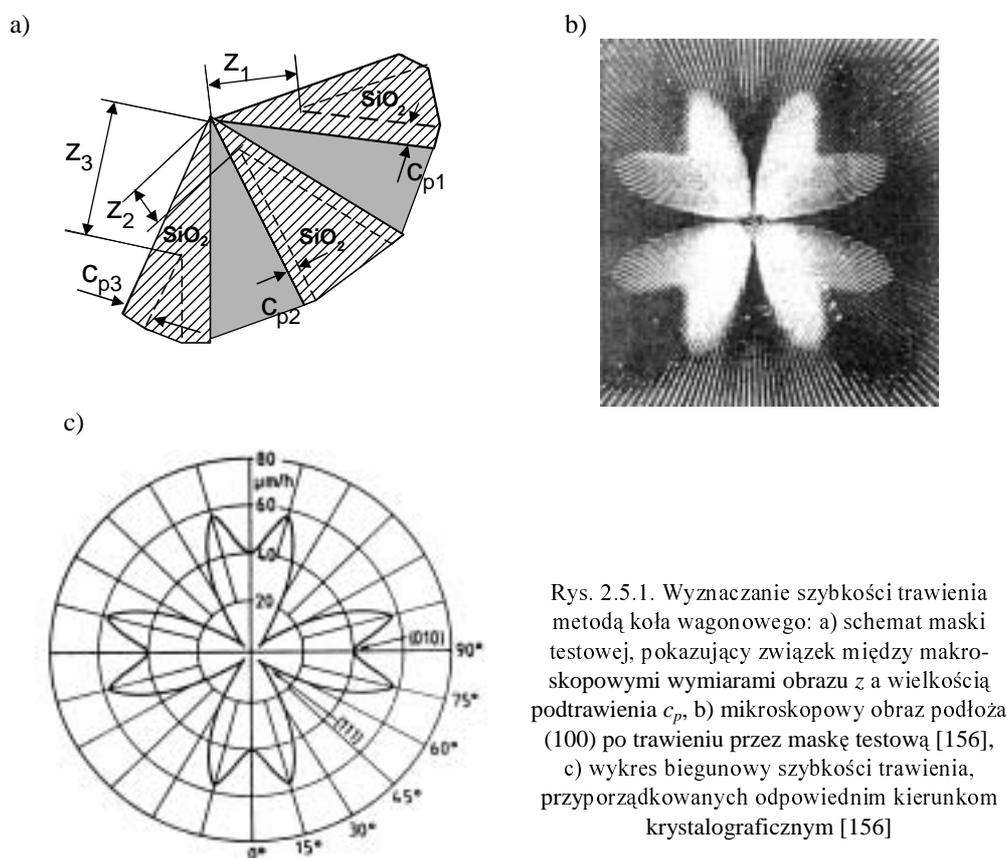
Pierwsze wyniki prac przedstawiane były w sposób klasyczny, na wykresach pokazujących zależność szybkości trawienia od stężenia podstawowych składników roztworu, przy stałej temperaturze procesu ($V = f(c)_{T=\text{const}}$) lub w postaci wykresów Arrheniusa ($\ln V = f(1/T)_{c=\text{const}}$) [53, 64, 94, 125]. Krzywe stałej szybkości trawienia w funkcji trzech składników roztworu były zamieszczane na trójkącie Gibbsa [94, 137, 155]. Przedstawianie szybkości trawienia w postaci odpowiednich wykresów jest najbardziej powszechną metodą opisu zależności szybkości trawienia od poszczególnych parametrów procesu i jest do chwili obecnej stosowane w odniesieniu do różnych roztworów, zarówno organicznych, jak i nieorganicznych [47, 67, 98, 148, 156, 185, 190, 210]. Dotyczą one jednak przede wszystkim szybkości trawienia trzech podstawowych płaszczyzn.

Zwiększenie zapotrzebowania na przestrzenne konstrukcje krzemowe spowodowało konieczność wyznaczenia szybkości trawienia w innych kierunkach niż trzy podstawowe: $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ i $\langle 111 \rangle$. Zaczęto opracowywać nowe metody ułatwiające wyznaczanie i opisywanie szybkości trawienia płaszczyzn o dowolnych wskaźnikach krystalograficznych (hkl). Niektóre z nich, najbardziej przydatne, przedstawiono w kolejnych podrozdziałach.

2.5.1. Metoda koła wagonowego

Prostą metodą, umożliwiającą wyznaczenie relacji między szybkościami trawienia w różnych kierunkach krystalograficznych, jest tzw. metoda koła wagonowego [51, 148, 156]. Trawienie podłoża o określonej orientacji odbywa przez maskę zawierającą promieniście rozchodzące się obszary podlegające trawieniu i obszary zamaskowane (rys. 2.5.1a). Im większa jest gęstość linii takiej maski, tym dokładniej może być obserwowane kątowne odwzorowanie zmian szybkości trawienia. Odległość kątowna takich wzorów wynosi zwykle $0,1 \div 1^\circ$. W wyniku trawienia otrzymuje się charakterystyczny obraz pozwalający przyporządkować pewne szybkości trawienia odpowiednim kierunkom krystalograficznym (rys. 2.5.1b [156]). Obraz powstaje w wyniku bocznego podtrawienia maski tlenkowej, którego wielkość zależy od szybkości trawienia w kierunku prostopadłym do krawędzi maski. Ideę interpretacji takiego obrazu pokazano na rysunku 2.5.1a. Większe podtrawienie c_p (większa szybkość V) skutkuje większą odległością konturu obrazu od centrum maski (większe z). Prosta zależność geometryczna pomiędzy V i z pozwala wyznaczyć szybkości trawienia na podstawie makroskopowych pomiarów

wytrawionego obrazu. Otrzymane szybkości trawienia przedstawia się zwykle na wykresach biegunowych (rys. 2.5.1c [156]).

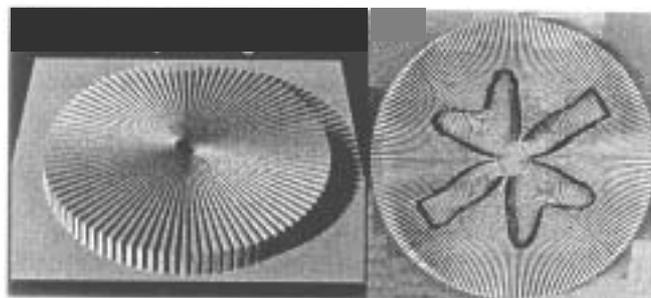


Rys. 2.5.1. Wyznaczenie szybkości trawienia metodą koła wagonowego: a) schemat maski testowej, pokazujący związek między makroskopowymi wymiarami obrazu z a wielkością podtrawienia c_p , b) mikroskopowy obraz podłoża (100) po trawieniu przez maskę testową [156], c) wykres biegunowy szybkości trawienia, przyporządkowanych odpowiednim kierunkom krystalograficznym [156]

Najprostsza interpretacja wyników trawienia koła wagonowego pozwala jedynie na ocenę jakościową. Nie wynika z niej, jakim płaszczyznom krystalograficznym należy przypisać otrzymane szybkości trawienia, można natomiast w szybki sposób określić kierunki występowania minimalnych i maksymalnych szybkości. Aby otrzymane szybkości trawienia przyporządkować rzeczywistym płaszczyznom krystalograficznym, należy przeanalizować każdy wytrawiony rowek, określić wielkość podtrawienia i kąt nachylenia otrzymanej w wyniku trawienia płaszczyzny i wyznaczyć odpowiednie V_{hkl} .

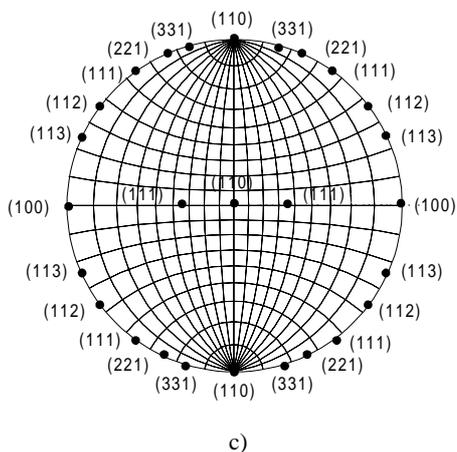
Usprawnieniem metody koła wagonowego jest analiza trawienia struktury o kształcie koła wagonowego, składającej się z wytrawionych (plazmowo) rowków z prostopadłymi ściankami (rys. 2.5.2 [78, 188]). Wytrawiony obraz można wówczas odnosić bezpośrednio do szybkości trawienia płaszczyzn prostopadłych do płaszczyzny podłoża. Ze względu na swą prostotę metoda koła wagonowego jest do dziś stosowana nie tylko bezpośrednio do wyznaczania szybkości trawienia, lecz także np. do

weryfikacji wyników symulacji komputerowych, otrzymanych tą metodą na podstawie założonych szybkości [70, 71, 72, 196].



a)

b)

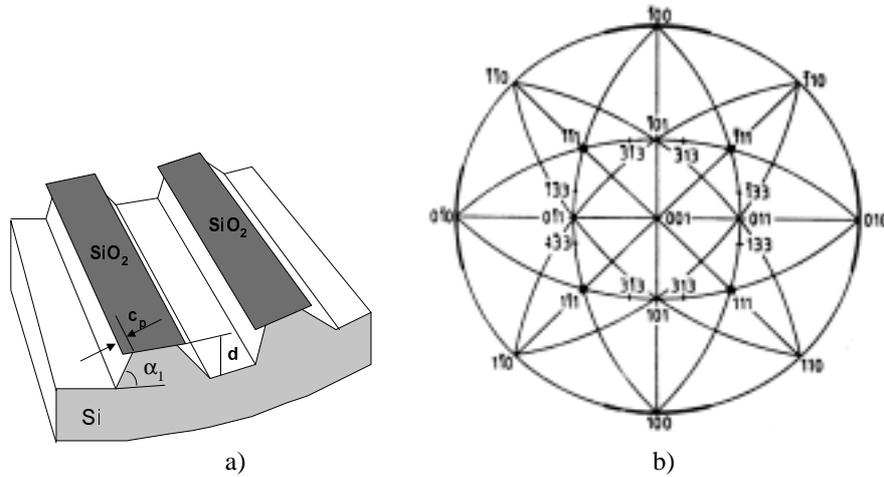


c)

Rys. 2.5.2. Wyznaczanie szybkości trawienia metodą podtrawiania rowków prostopadłych do podłoża:
 a) struktura z wytrawionymi plazmowo rowkami na podłożu (110) [78],
 b) mikroskopowy obraz struktury po trawieniu w KOH [78],
 c) rzut stereograficzny na płaszczyznę (110) z zaznaczonymi płaszczyznami prostopadłymi do podłoża

2.5.2. Metoda podtrawiania maski

Metoda koła wagonowego zainspirowała nową, do dziś powszechnie stosowaną, metodę wyznaczania szybkości trawienia na podstawie wielkości podtrawienia maski. Analiza przekrojów wytrawień w różnych kierunkach krystalograficznych pozwala określić płaszczyzny ujawniające się w tych kierunkach. Kąt nachylenia tych płaszczyzn określano mechanicznie (profilogramometrem) lub przez odbicie światła laserowego [59, 156]. W wyniku pomiarów przyporządkowano ujawniającym się płaszczyznom odpowiednie płaszczyzny krystalograficzne na rzucie stereograficznym i przypisano im wyznaczone szybkość trawienia (rys. 2.5.3).

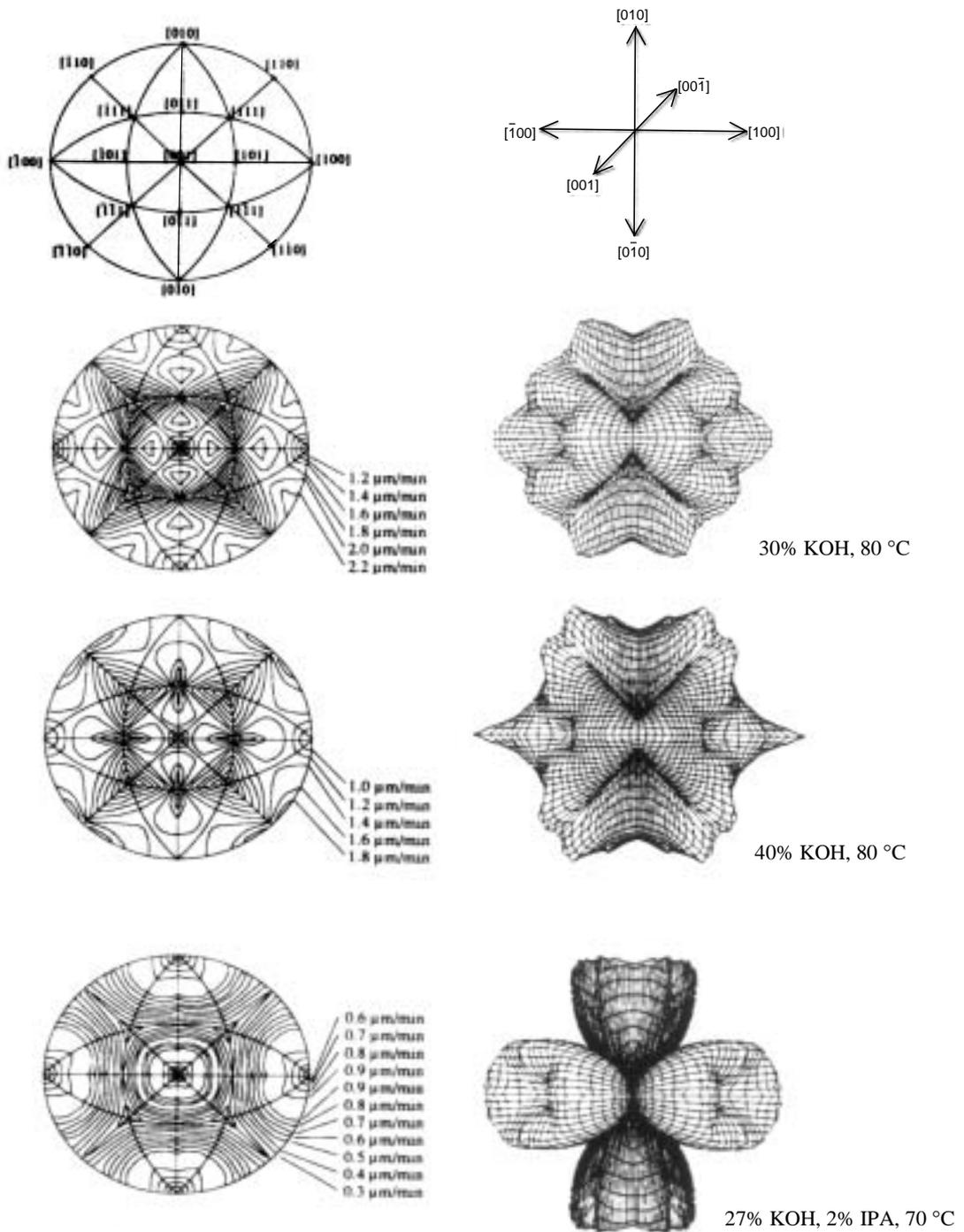


Rys. 2.5.3. Wyznaczanie szybkości trawienia płaszczyzn (hkl) metodą podtrawiania maski:
 a) schematyczny fragment wytrawionej struktury z zaznaczoną głębokością trawienia d ,
 wielkością podtrawienia c_p i kątem nachylenia ujawnionej płaszczyzny α_1 ,
 b) rzut stereograficzny na płaszczyznę (100) z określonymi płaszczyznami (hkl)
 ujawnionymi podczas trawienia przez maskę w kształcie koła wagonowego [156]

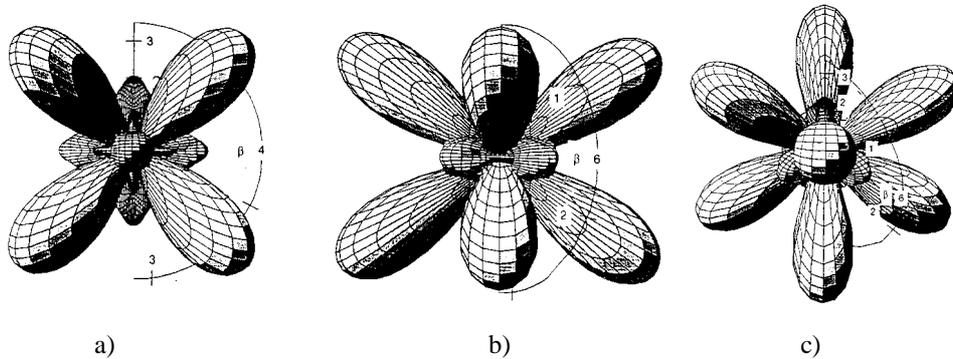
Kolejne prace w tej dziedzinie dotyczyły analizy podtrawień masek o różnej konstrukcji. Zamiast koła wagonowego stosowano maski ze zwykłymi rowkami, usytuowanymi wzdłuż odpowiednich kierunków krystalograficznych [46] lub maski o specjalnych konstrukcjach, umożliwiające pomiary różnych figur testowych [72, 197]. Wszystkie te działania mają jedną zasadniczą wadę: wymagają ogromnej liczby pomiarów. W wyniku tych pomiarów powstały całe mapy rozkładu szybkości trawienia w różnych roztworach odniesione do odpowiednich rzutów stereograficznych, a po zastosowaniu symulacji komputerowej – przestrzenne konstrukcje rozkładu szybkości trawienia, których obwiednią jest płaszczyzna związana z wielkością wektora prędkości – rys. 2.5.4 [197] lub wektora powolności (odwrotność wektora prędkości) – rys. 2.5.5 [169].

Istotnym problemem podczas wyznaczania szybkości trawienia tą metodą (i każdą inną) jest duża chropowatość niektórych powierzchni trawionych w określonych warunkach. Pojawia się ona zarówno w przypadku płaszczyzn ujawniających się w wyniku podtrawienia wymuszonego przez odpowiednie ukierunkowanie maski, jak i bezpośredniego trawienia podłoża o niektórych orientacjach. Jest to przyczyną dużych błędów pomiarowych i najprawdopodobniej rozbieżności wyników podawanych przez różnych autorów.

Liczne doświadczenia przeprowadzone przez autorkę pracy, związane głównie z trawieniem struktur w roztworach KOH i KOH + IPA, pozwoliły określić pewne uprzywilejowane kierunki, w których możliwe jest uzyskanie w wyniku podtrawiania maski płaszczyzn na tyle gładkich, że wyznaczenie ich szybkości trawienia nie jest obciążone dużym błędem. W wyniku tych doświadczeń skonstruowano pewien zestaw figur testowych służących do oceny anizotropii trawienia na podłożach o orientacji (100) [215].

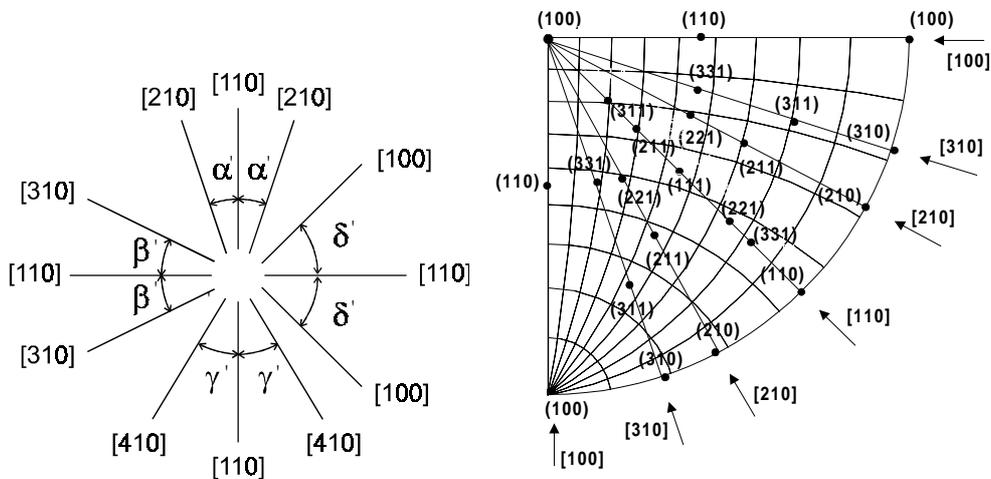


Rys. 2.5.4. Krzywe stałej szybkości trawienia krzemu i komputerowa symulacja rozkładu wektora szybkości w wybranych roztworach [197]



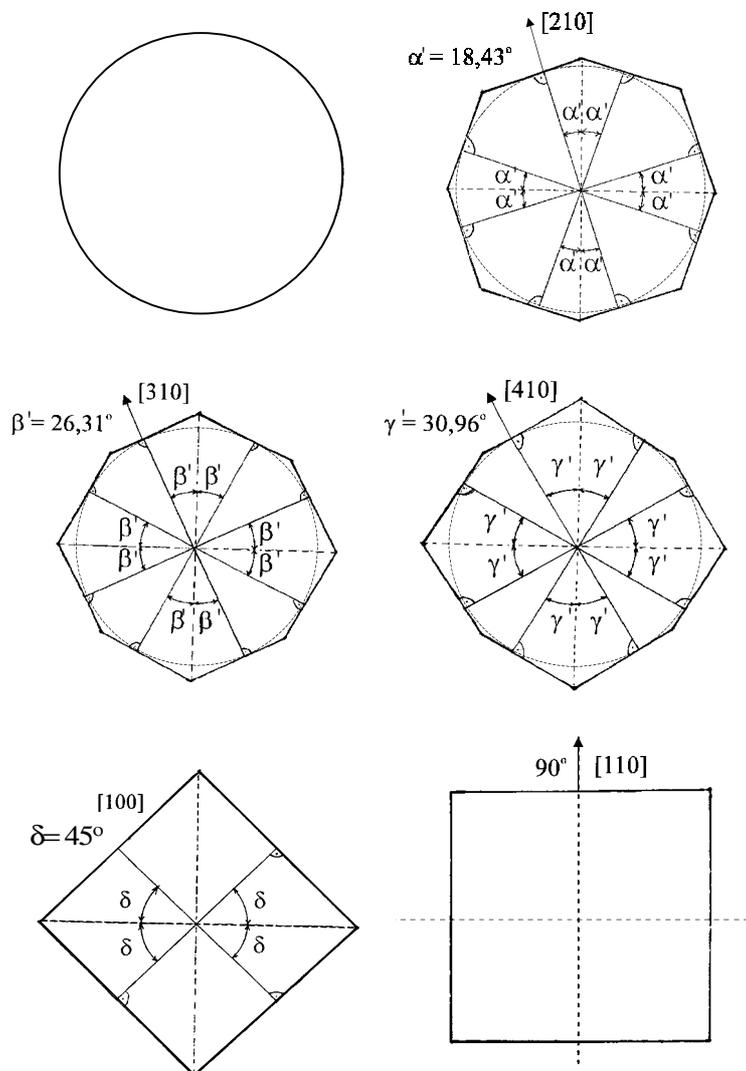
Rys. 2.5.5. Przestrzenny rozkład wektora powolności trawienia w roztworze KOH obserwowany w kierunku: a) [100], b) [110], c) [111] [169]

Maska w kształcie rowków (rys. 2.5.6), usytuowanych pod odpowiednimi kątami (α' , β' , γ' , δ') względem kierunku [110] (ścięcia bazowego płytki) pozwala w prosty sposób zidentyfikować płaszczyzny ujawniające się w wybranych kierunkach (wyznaczyć kąt ich nachylenia w stosunku do podłoża), a także określić ich szybkość trawienia (p. 3.1).



Rys. 2.5.6. Maska testowa w kształcie rowków służąca do wyznaczania szybkości trawienia płaszczyzn ujawniających się w różnych kierunkach krystalograficznych $[hk0]$ zestawiona z fragmentem odpowiedniego rzutu stereograficznego [205, 215]

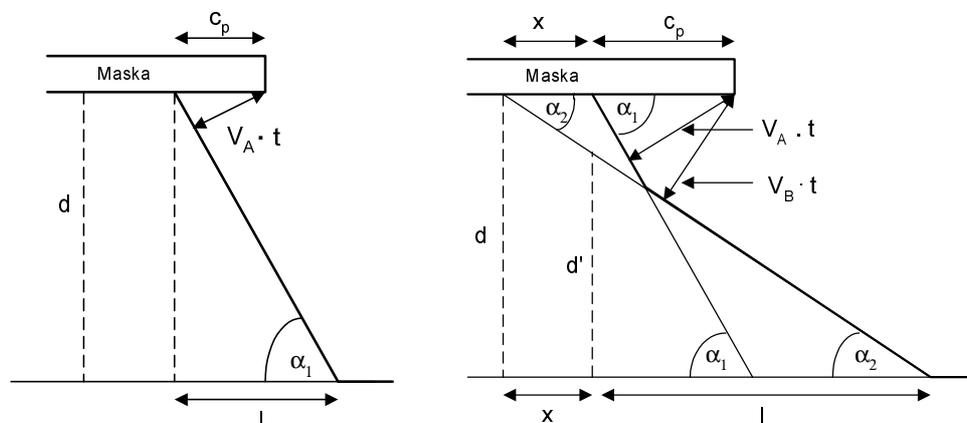
Pozostałe figury na masce testowej to struktury o typowych kształtach (okrągłych i kwadratowych) i o kształtach wymuszających trawienie w wyżej opisanych kierunkach (rys. 2.5.7).



Rys. 2.5.7. Figury testowe wymuszające trawienie w wybranych kierunkach $[hk0]$ [215]

Eksperymentalnie stwierdzono, że tylko niektóre płaszczyzny ujawniają się w tych kierunkach (zależnie od składu roztworu i warunków trawienia), przy czym możliwe jest ujawnianie się jednej lub dwóch płaszczyzn jednocześnie. Sposób wyznaczania szybkości trawienia dla obu przypadków pokazano na rysunku 2.5.8 [199].

Figury na masce testowej umożliwiają trawienie zarówno otworów, jak i wysp. Dzięki takiej konstrukcji maski można nie tylko wyznaczać szybkości trawienia w zadanych kierunkach, lecz także obserwować przestrzenne kształty struktur (wklęsłych i wypukłych) wytrawionych w badanych roztworach.



$$d = V_{100} t$$

$$\frac{V_A t}{c_p} = \sin \alpha_1 \Rightarrow V_A t = c_p \sin \alpha_1$$

$$V_A = \frac{c_p \sin \alpha_1}{t}$$

$$\frac{V_B t}{c_p + x} = \sin \alpha_2 \Rightarrow V_B t = (c_p + x) \sin \alpha_2$$

$$\frac{d}{x+l} = \frac{d'}{l} = \operatorname{tg} \alpha_2 \Rightarrow d' = l \operatorname{tg} \alpha_2$$

$$d l = d' (x+l)$$

$$l V_{100} t = l \operatorname{tg} \alpha_2 (x+l)$$

$$x = \frac{V_{100} t}{\operatorname{tg} \alpha_2} - l$$

$$V_B t = \left(c_p - l + \frac{V_{100} t}{\operatorname{tg} \alpha_2} \right) \sin \alpha_2$$

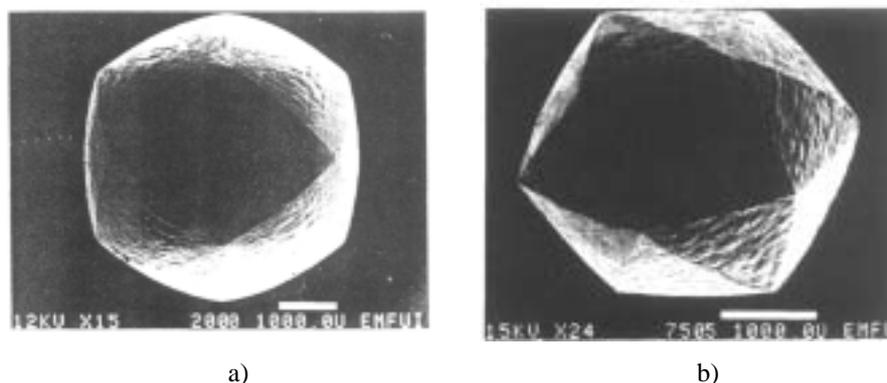
$$V_B = \frac{\left(c_p - l + \frac{V_{100} t}{\operatorname{tg} \alpha_2} \right) \sin \alpha_2}{t}$$

Rys. 2.5.8. Wyznaczanie szybkości trawienia płaszczyzn ujawnionych na podłożu (100) w wyniku podtrawienia maski tlenkowej [199]

2.5.3. Metoda trawienia sfery

Obserwacje rezultatów anizotropowego trawienia monokryształu w kształcie kuli prowadzone były od dawna. W wyniku długiego, wielogodzinnego trawienia otrzy-

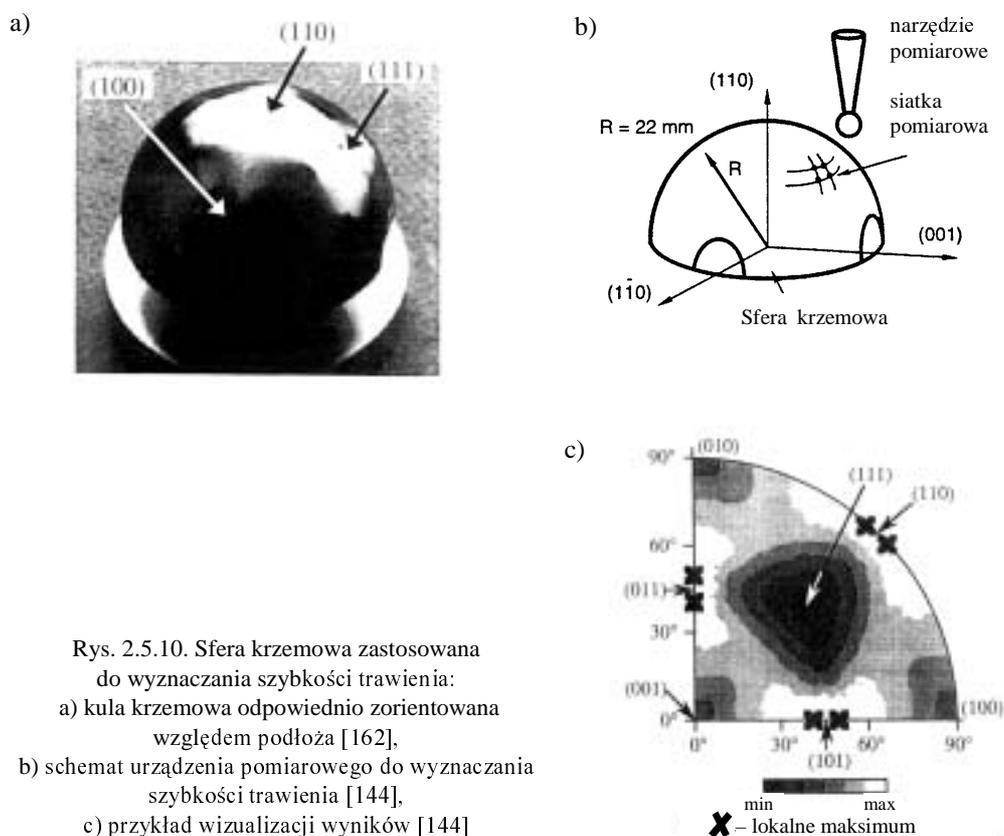
mywano wielościany, których kształty świadczyły o anizotropowych właściwościach materiału. Służyły one głównie do określania kierunków o małych szybkościach trawienia (wierzchołki wielościanu) i kierunków, w których trawienie zachodziło szybko (płaszczyzny wielościanu) – rys. 2.5.9 [77]. Trawienie sfery stosowano także do oceny anizotropii trawienia w roztworach, które miały znaczenie jedynie badawcze, takich jak CsOH, RbOH [77, 84, 85, 185, 187].



Rys. 2.5.9. Sfera krzemowa trawiona w roztworze: a) CsOH, b) KOH [77]

Ze względu na duże trudności pomiarowe, związane z wyznaczaniem szybkości trawienia na podstawie kształtu otrzymanego wielościanu, stosowano różne „namiatki” sfery do określenia szybkości trawienia w różnych kierunkach krystalograficznych. Identyfikowano płaszczyzny na obwodzie dużej, okrągłej wyspy i przypisywano im odpowiednie szybkości trawienia [187]. Jako powierzchnię sfery potraktowano izotropowo wytrawione wgłębienie na obwodzie podłoża krzemowego. Trawienie anizotropowe takiej struktury pozwoliło zidentyfikować niektóre płaszczyzny, tak jak na powierzchni sfery i przypisać im odpowiednie szybkości trawienia na podstawie wielkości podtrawienia maski [197]. Jako fragmenty sfery potraktowano również obrzeża okrągłych podłoży o różnych orientacjach krystalograficznych. Ocena kształtu obrzeży takich podłoży po trawieniu anizotropowym jest podstawą metody pomiarowej opisanej w pracach [170, 171, 172].

Doskonałą metodą pomiarową do wyznaczania szybkości trawienia wprost z wytrawionej sfery zaproponowali Sato i in. [143]. Oparta jest ona na precyzyjnych pomiarach odległości między półsferyczną czaszą a wytrawioną strukturą. Skanujący pomiar zapewnia określenie szybkości trawienia i gładkości powierzchni we wszystkich możliwych kierunkach (rys. 2.5.10 [144, 162]). Wyniki są przedstawiane jako szczegółowe mapy rozkładu szybkości trawienia lub chropowatości powierzchni, skorelowane z rzutem stereograficznym na odpowiednią płaszczyznę. Metoda ta jest bardzo dokładna i efektywna, autorzy prezentują rezultaty trawienia w roztworach KOH i TMAH [143, 144, 145, 161, 162, 183, 184].



Rys. 2.5.10. Sfera krzemowa zastosowana do wyznaczania szybkości trawienia:

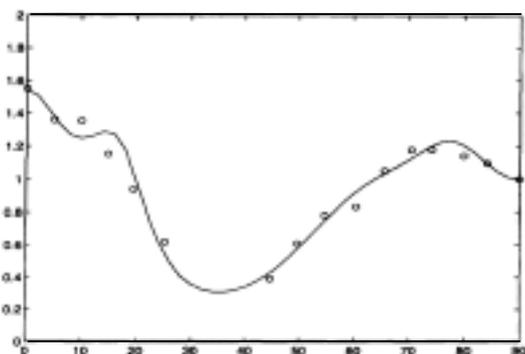
- a) kula krzemowa odpowiednio zorientowana względem podłoża [162],
 b) schemat urządzenia pomiarowego do wyznaczania szybkości trawienia [144],
 c) przykład wizualizacji wyników [144]

Porównanie różnych sposobów wyznaczania szybkości pokazuje, dlaczego wartości szybkości trawienia podawane przez różnych autorów nieco się od siebie różnią. Wyznaczone różnymi sposobami szybkości trawienia pozwalają stworzyć bazę danych, niezwykle przydatną w pracach technologicznych, jak również do komputerowego symulowania trawienia.

2.6. Zastosowanie modeli anizotropowego trawienia krzemu do wyznaczania szybkości trawienia

Problemy związane z doświadczalnym wyznaczaniem szybkości trawienia pokazują, jak pracochłonne jest określenie tych szybkości dla szerokiej gamy płaszczyzn (hkl), a jednocześnie jak mało porównywalne są wyniki otrzymywane przez różnych autorów różnymi metodami. W wyniku rozwoju techniki obliczeniowej powstaje obecnie wiele modeli trawienia anizotropowego, służących do komputerowej symulacji tego procesu. Niektóre z tych modeli zastosowano do symulacji szybkości trawie-

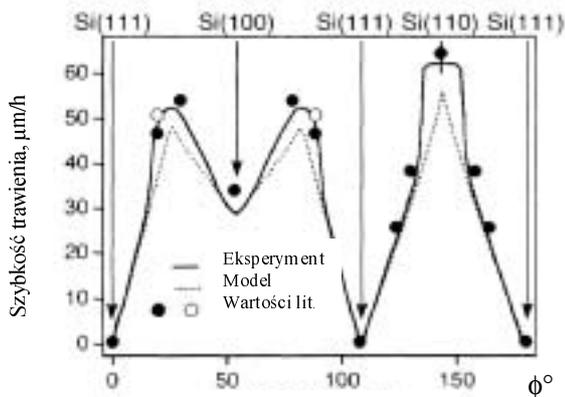
nia różnych płaszczyzn krystalograficznych. W pracy [44] zaprezentowano model opierający się na mechanizmie trawienia Seidla i in. [156], w którym kinetykę trawienia opisano przez prawdopodobieństwo usuwania z powierzchni atomów o różnej liczbie wolnych wiązań. Do rozwiązania zagadnienia skorzystano z algorytmu Monte Carlo i wyznaczono stosunki szybkości trawienia V_{hkl}/V_{100} dla różnych orientacji. Wyniki symulacji (rys. 2.6.1 [44]) wykazują dużą zgodność z rezultatami eksperymentalnego trawienia w KOH (80 °C) [156, 170, 171].



Rys. 2.6.1. Wyniki symulacji szybkości trawienia metodą Monte Carlo [44]. Na osi odciętych zaznaczono kąty przecięcia płaszczyzny (hkl) z płaszczyzną (110), na osi rzędnych względne szybkości trawienia płaszczyzn (hkl) w stosunku do szybkości trawienia płaszczyzny (100), minimum odpowiada płaszczyźnie (111) (35,26°). Punkty odpowiadają wynikom symulacji, linia ciągła jest ekstrapolacją

Bardziej skomplikowany model, oparty na podobnych założeniach, uwzględniający dodatkowo koncentrację roztworu zaprezentowano w pracach [70, 71, 72]. Pokazano, że istnieje możliwość takiego doboru parametrów funkcji prawdopodobieństwa usuwania atomów, że wykresy $V_{hkl} = f([\text{OH}^-])$ pokrywają się z danymi doświadczalnymi [71].

W pracach [78, 188] przedstawiono wyniki symulacji szybkości trawienia opartej na modelu „fali kinematycznej” (rys. 2.5.2 [78]). Stosowane do symulacji modele omówiono bardziej szczegółowo w podrozdziale 2.7.

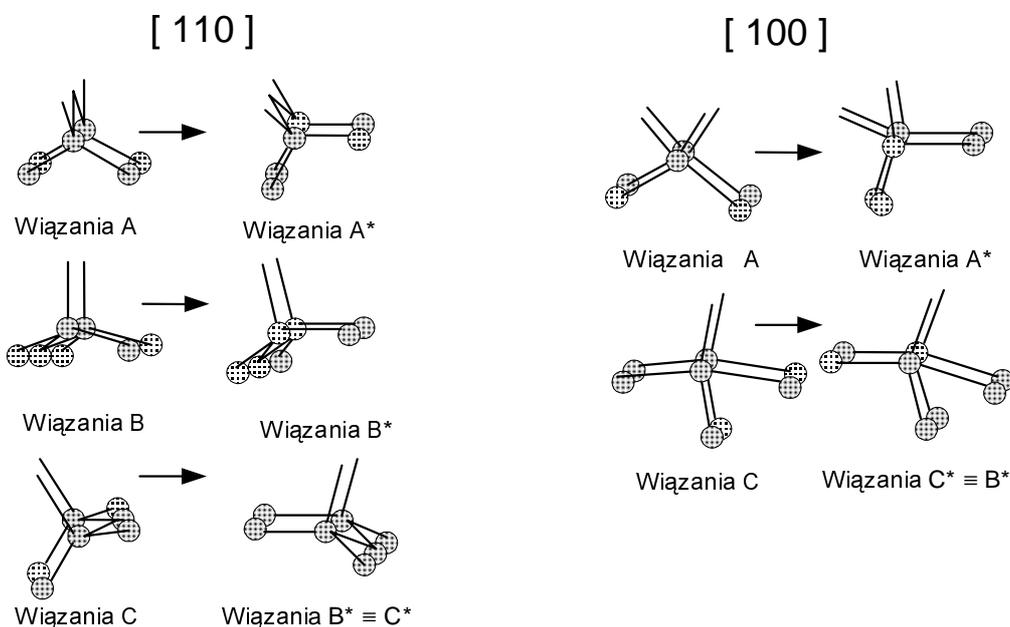


Rys. 2.6.2. Wyniki symulacji szybkości trawienia płaszczyzn (hkl) opartej na modelu fali kinematycznej [78]

Poniżej przedstawiono autorski model trawienia anizotropowego, stanowiący próbę powiązania szybkości trawienia różnych płaszczyzn krystalograficznych z konfiguracją wiązań na tych płaszczyznach. Umożliwia on określenie szybkości trawienia dowolnej płaszczyzny (hkl) na podstawie wyznaczonych doświadczalnie szybkości trawienia kilku podstawowych płaszczyzn krystalograficznych [217].

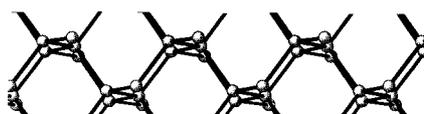
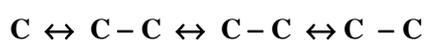
2.6.1. Klasyfikacja wiązań na płaszczyznach (hkl)

W podrozdziale 2.2 dokonano analizy konfiguracji wiązań na różnych płaszczyznach krystalograficznych (hkl). Stwierdzono, że układy wolnych wiązań na tych płaszczyznach odpowiadają kombinacji wiązań występujących na trzech płaszczyznach podstawowych: (100), (110) i (111). Wiązania na płaszczyznach podstawowych, oznaczone odpowiednio jako A, B i C, pokazano na rysunku 1.2.6. Na innych płaszczyznach występują pewne modyfikacje tych wiązań, wynikające ze zmiany kąta ich nachylenia do powierzchni (hkl), co prawdopodobnie nie zmienia jakościowo ich charakteru aż do chwili, gdy kąt ten osiągnie taką wartość, że jedno z wiązań objętościowych zmienia się w wiązanie powierzchniowe. Takie wiązania oznaczono jako A*, B* i C*, przy czym wiązanie C* jest tożsame z wiązaniem B* ($C^* \equiv B^*$). Wiązania A*, B* i C* są prawdopodobnie jakościowo innymi wiązaniem niż wiązania A, B, C. Transformację wiązań pokazano na rysunku 2.6.3.

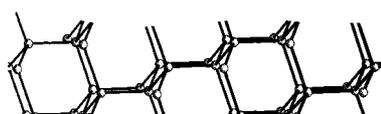


Rys. 2.6.3. Transformacja wiązań podstawowych typu A, B, C widzianych w kierunkach [110] i [100] w wiązania powierzchniowe A*, B*, C* [217]

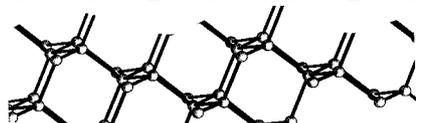
Na dowolnej płaszczyźnie (hkl) istnieją więc wolne wiązania (dostępne dla roztworu trawiącego) należące do atomów leżących dokładnie w płaszczyźnie powierzchni lub do atomów leżących poniżej powierzchni. Wszystkie te atomy, mające swobodne wiązania w płaszczyźnie powierzchni, będą dalej nazywane atomami powierzchniowymi. Atomy powierzchniowe przy pewnej szczególnej konfiguracji mogą być połączone ze sobą wiązaniami powierzchniowymi. Wiązanie powierzchniowe zatem to takie wiązanie, które łączy ze sobą dwa sąsiednie atomy powierzchniowe, czyli dwa atomy z wolnymi wiązaniami. Typowymi wiązaniami powierzchniowymi są dwa wiązania leżące w płaszczyźnie powierzchni w wiązaniu typu C. Praktycznie więc na analizowanych powierzchniach krzemu można wyodrębnić zaledwie pięć jakościowo różnych wiązań: wiązania podstawowe A, B, C i ich modyfikacje A*, B* ($C^* \equiv B^*$), które oprócz wolnych wiązań mają jedno wiązanie powierzchniowe. W dalszej części pracy wiązanie powierzchniowe oznaczono charakterystycznym znakiem „ \leftrightarrow ”.



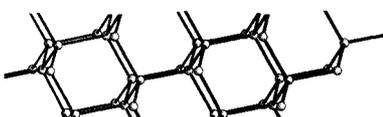
(110)



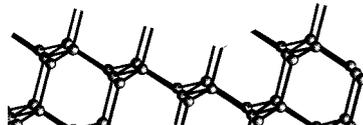
(211)



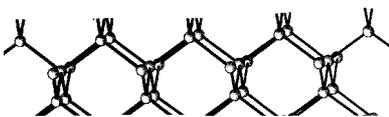
(331)



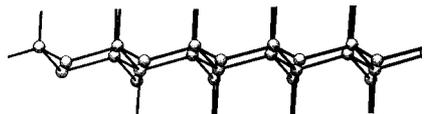
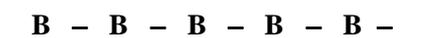
(311)



(221)



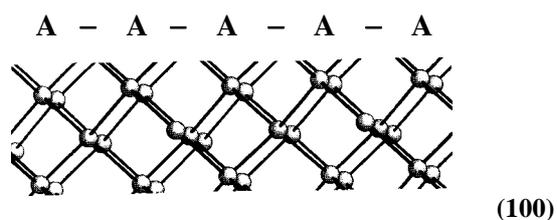
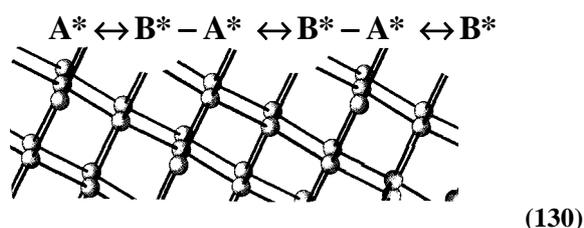
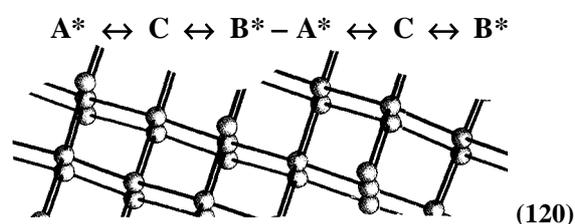
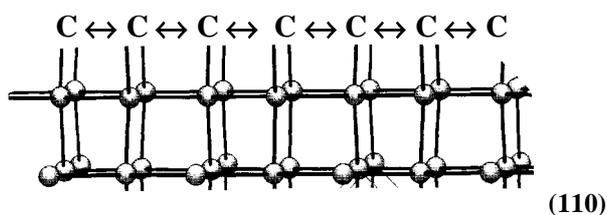
(100)



(111)

Rys. 2.6.4. Konfiguracja wiązań na wybranych płaszczyznach (hkl) widzianych w kierunku $[110]$ $[217]$

Wiązania na wybranych płaszczyznach (hkl), prostopadłych do płaszczyzn (110) i (100) (należących do pasów krystalograficznych o osiach [110] i [100] – rys. 1.2.5) z zaznaczonymi wiązaniami powierzchniowymi pokazano na rysunkach 2.6.4 i 2.6.5.



Rys. 2.6.5. Konfiguracja wiązań na wybranych płaszczyznach (hkl) widzianych w kierunku [100] [217]

Na analizowanych płaszczyznach można wyróżnić następujące wiązania: pojedyncze wiązania typu A i typu B oraz wiązania powierzchniowe $C \leftrightarrow C$, $A^* \leftrightarrow B^*$, $A^* \leftrightarrow C$ i $B^* \leftrightarrow C$. Zdefiniowane typy wiązań różnią się nieco od siebie na różnych płaszczyznach, (pokazano to w p. 1.2). Wydaje się jednak, że różnice między nimi w zakresie określonego typu nie powinny mieć istotnego znaczenia w przebiegu procesu trawienia.

W pewnym uproszczeniu analizowane płaszczyzny można przedstawić schematycznie za pomocą zdefiniowanych wyżej wiązań, jak pokazano w tabelach 2.4 i 2.5.

Tabela 2.4. Konfiguracja wiązań na płaszczyznach (hkl) widzianych w kierunku $[110]$ [217]

(hkl)	Rodzaje wiązań	Model graficzny wiązań		
(110)	$C \leftrightarrow C - C \leftrightarrow C - C \leftrightarrow C - C \leftrightarrow C$			
(331)	$C \leftrightarrow C - B - C \leftrightarrow C - B - C \leftrightarrow C - B$			
(221)	$C \leftrightarrow C - B - B - C \leftrightarrow C - B - B - C \leftrightarrow C$			
(111)	$B - B - B - B - B - B - B - B$			
(322)	$B^* \leftrightarrow A^* - B - B - B^* \leftrightarrow A^* - B - B$			
(211)	$B^* \leftrightarrow A^* - B - B^* \leftrightarrow A^* - B - B^* \leftrightarrow A^*$			
(311)	$B^* \leftrightarrow A^* - B^* \leftrightarrow A^* - B^* \leftrightarrow A^* - B^* \leftrightarrow A^*$			
Legenda:				
	wiązania typu C		wiązania typu B	$\left[\begin{array}{c} \text{Diagram of a B* atom bonded to two other atoms} \\ \equiv \\ \text{Diagram of a B* atom bonded to one other atom} \end{array} \right]$
	wiązania typu B*		wiązania typu A*	

W tabelach tych zastosowano zdefiniowane wcześniej oznaczenia literowe typów wiązań z wyraźnym zaznaczeniem atomów, między którymi występują wiązania powierzchniowe. Wprowadzono też graficzny model wiązań na analizowanych płaszczyznach, w którym – dla uproszczenia – wszystkie wiązania powierzchniowe zaznaczono jako równoległe do powierzchni, wiązania skierowane w górę odpowiadają wolnym wiązaniom, a skierowane w dół – wiązaniom objętościowym. Przedstawione w tabelach konfiguracje wiązań na wybranych płaszczyznach krystalograficznych są więc jedynie pewnym przybliżeniem rzeczywistego układu wiązań. Należy też podkreślić, że – podobnie jak w podrozdziale 1.2 – rozważania dotyczą idealnych płasz-

czynn krystalograficznych, a nie rzeczywistych powierzchni, które zawsze wykazują pewne odstępstwa od idealnych.

Tabela 2.5. Konfiguracja wiązań na płaszczyznach (*hkl*) widzianych w kierunku [100] [217]

(<i>hkl</i>)	Rodzaje wiązań	Model graficzny wiązań								
(100)	A-A-A-A-A-A-A									
(130)	A*↔B*-A*↔B*-A*↔B*									
(120)	A*↔C↔B*-A*↔C↔B*									
(230)	A*↔C↔C↔C↔B*-A*↔C↔C↔C↔B* ↔C↔B*									
(110)	C↔C↔C↔C↔C↔C↔C									
Legenda: <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="text-align: center;"></td> <td style="text-align: center;">wiązanie typu A</td> <td style="text-align: center;"></td> <td style="text-align: center;">wiązanie typu A*</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;"></td> <td style="text-align: center;">wiązanie typu B*</td> <td style="text-align: center;"></td> <td style="text-align: center;">wiązanie typu C</td> </tr> </table>				wiązanie typu A		wiązanie typu A*		wiązanie typu B*		wiązanie typu C
	wiązanie typu A		wiązanie typu A*							
	wiązanie typu B*		wiązanie typu C							

Do dalszych rozważań przyjęto następujące założenia:

➤ atomy lub grupy atomów o określonej konfiguracji wiązań (np. typu A lub C↔C) są z powierzchni usuwane ze stałą szybkością, charakterystyczną dla danego roztworu i danych warunków trawienia, bez względu na to, na jakiej płaszczyźnie krystalograficznej się znajdują,

➤ atomy z wiązaniami typu B, charakterystyczne dla płaszczyzny (111), trawią się ze znikomo małą szybkością (są bardzo trudno usuwalne z powierzchni); przyjęto, że ich szybkość usuwania jest równa zero.

Na anizotropowy charakter trawienia wpływa niewątpliwie różnorodność układu atomów i wiązań na różnych płaszczyznach o różnej konfiguracji krystalograficznej, a także sam mechanizm przenoszenia atomów do roztworu, opisany w podrozdziale 2.2 na przykładzie płaszczyzny (100). W związku z tym wyodrębniono dwa aspekty zjawiska trawienia anizotropowego:

- aspekt (czynnik) czysto geometryczny, związany z budową kryształu i wynikającą z niej konfiguracją wiązań na powierzchni,
- aspekt (czynnik) chemiczny, zależny od mechanizmu przenoszenia do roztworu atomów o określonym typie lub układzie wiązań (wiązań typu A, $C \leftrightarrow C$ lub innych).

Bardzo trudne jest określenie anizotropii szybkości trawienia wynikającej z obecności na powierzchni wiązań różnych typów. Wiadomo jednak, że wiązania typu C (płaszczyzny (110)) są trawione z inną szybkością niż wiązania typu A lub B (płaszczyzny (100) lub (111)). Sam mechanizm przenoszenia do roztworu atomów o różnych typach wiązań jest więc różny, a różnice szybkości trawienia nie dają się wyjaśnić ani przez różnice energii aktywacji reakcji roztwarzania, ani przez różnice energii swobodnej powierzchni (p. 2.3). Z tego powodu aspekt chemiczny, związany z różnymi szybkościami usuwania atomów o określonych typach lub konfiguracjach wiązań, takich jak wiązania typu A, wiązania powierzchniowe $C \leftrightarrow C$, $A^* \leftrightarrow B^*$, wyodrębniono jako osobne zagadnienie o charakterze czysto chemicznym. Szybkości trawienia płaszczyzn mających wiązania wyłącznie jednego typu mogą być określone teoretycznie lub eksperymentalnie. Czynnik chemiczny można więc nazwać składową chemiczną anizotropii trawienia. Drugą składową stanowi czynnik związany z różną konfiguracją wymienionych wyżej typów i układów wiązań na różnych płaszczyznach, wynikającą z budowy sieci krystalicznej. Czynnik ten stanowi składową geometryczną anizotropii trawienia i temu aspektowi zagadnienia poświęcono szczególną uwagę.

2.6.2. Trawienie anizotropowe w skali atomowej

Aby rozdzielić czynniki wpływające na przebieg trawienia anizotropowego (czynnik chemiczny i czynnik geometryczny), należy rozpatrywać przebieg trawienia w skali atomowej. Za parametr charakteryzujący trawienie przyjęto czas usuwania jednej monowarstwy atomowej z płaszczyzny mającej wiązania wyłącznie jednego typu. Czas ten można wyznaczyć na podstawie budowy komórki elementarnej krzemu i eksperymentalnie wyznaczonych szybkości trawienia. Dla przykładu wyznaczono ten parametr dla dwóch podstawowych płaszczyzn (100) i (110). Zdefiniowano go jako:

Δt_{100} – czas potrzebny do usunięcia jednej warstwy atomów w kierunku [100] (z płaszczyzny (100)),

Δt_{110} – czas potrzebny do usunięcia jednej warstwy atomów w kierunku [110] (z płaszczyzny (110)).

Na podstawie rysunku 1.2.8 (p. 1.2) można napisać

$$V_{100} = \frac{h}{\Delta t_{100}}, \quad V_{110} = \frac{b}{\Delta t_{110}} \quad (25)$$

gdzie V_{hkl} oznacza szybkość trawienia w wybranym kierunku, b i h odpowiednie odległości w sieci krystalicznej krzemu.

Wartości szybkości trawienia zależą od składu roztworu, temperatury i warunków prowadzenia procesu. Do obliczeń przyjęto szybkości otrzymane w wyniku trawienia sfery krzemowej w 34% roztworze KOH w temperaturze 70,9 °C, przedstawione w pracy [161]. Celowo wybrano roztwór zapewniający optymalne warunki trawienia. Zwiększenie lub zmniejszenie koncentracji KOH powoduje odpowiednio deficyt wolnej wody lub jonów OH⁻ w roztworze, o czym była mowa w podrozdziale 2.4. Z precyzyjnych pomiarów szybkości trawienia różnych płaszczyzn (*hkl*) [161] skorzystano do wyznaczenia Δt_{100} i Δt_{110} oraz do weryfikacji otrzymanych wyników.

Na podstawie szybkości trawienia płaszczyzn (100) i (110) ($V_{100} = 0,629 \mu\text{m}/\text{min}$, $V_{110} = 1,292 \mu\text{m}/\text{min}$) [161] i odległości *b* i *h*, charakterystycznych dla komórki elementarnej krzemu (rys. 1.2.8), obliczono wartości parametrów Δt :

$\Delta t_{100} = 129,92 \cdot 10^{-4} \text{ s}$ – czas potrzebny do usunięcia monowarstwy z wiązaniami typu A,

$\Delta t_{110} = 89,49 \cdot 10^{-4} \text{ s}$ – czas potrzebny do usunięcia monowarstwy z wiązaniami typu C.

Szybkość trawienia płaszczyzny (111) jest znikomo mała ($V_{111}/V_{110} = 0,007$ [161]), w dalszych rozważaniach przyjęto więc $\Delta t_{111} = \infty$.

Parametr Δt , związany z usuwaniem jednej warstwy atomów z powierzchni charakteryzującej się obecnością wiązań jednego rodzaju, obejmuje wszystko, co wiąże się z rozpatrywaniem wcześniej czynnikiem chemicznym, czyli oddziaływaniem roztworu trawiącego na wiązania dostępne na powierzchni. Dzięki sprowadzeniu szybkości trawienia do skali atomowej (jednej monowarstwy) parametr ten uwalnia nas od wszelkich zależności geometrycznych, związanych z budową sieci krystalicznej. W przypadku rozpatrywanych płaszczyzn (100) i (110) różnice składowej geometrycznej szybkości trawienia wynikają z różnicy odległości *b* i *h*. Powoduje to, że współczynnik anizotropii, wynikający jedynie z aspektu chemicznego ($\Delta t_{100}/\Delta t_{110} = 1,45$), jest różny od makroskopowego współczynnika anizotropii ($V_{110}/V_{100} = 2,05$), na który składa się zarówno czynnik chemiczny, jak i czynnik geometryczny procesu trawienia. W przypadku innych płaszczyzn krystalograficznych na czynnik geometryczny składa się, oprócz odległości międzypłaszczyznowych, także kąt nachylenia danej płaszczyzny (*hkl*) w stosunku do jednej z płaszczyzn podstawowych. Obydwa czynniki – chemiczny i geometryczny – rzutują na makroskopowy parametr, jakim jest szybkość trawienia płaszczyzny (*hkl*). Dzięki sprowadzeniu zagadnienia do skali atomowej można potraktować szybkość trawienia jako superpozycję składowej chemicznej i składowej geometrycznej. Pozwala to również rozpatrywać płaszczyzny, które mają więcej niż jeden typ wiązań przez przypisanie każdemu z nich odpowiedniego Δt .

Z porównania Δt_{100} i Δt_{110} wynika, że czas potrzebny do usunięcia jednej monowarstwy atomów z dwoma wolnymi wiązaniami (płaszczyzna (100), wiązania typu A) jest dłuższy niż czas potrzebny do usunięcia warstwy atomów z jednym wolnym wiązaniem i dwoma wiązaniami powierzchniowymi (płaszczyzna (110), wiązania typu C). Wiązania powierzchniowe niszczone są więc łatwiej niż objętościowe. Można przypuszczać, że proces roztwarzania, czyli usuwania atomów z powierzchni, zachodzi

przez niszczenie wiązań powierzchniowych, jeżeli tylko takie wiązania na powierzchni istnieją. Stwierdzenie to będzie podstawą do analizy trawienia dowolnych płaszczyzn krystalograficznych (hkl), które mają zarówno wolne wiązania, jak i wiązania powierzchniowe.

Rozrywanie wiązań powierzchniowych na płaszczyźnie (110) dostarcza każdemu z atomów na powierzchni dwóch wolnych wiązań, co powoduje, że każdy atom związany jest z objętością kryształu już tylko jednym wiązaniem, dzięki temu jego przeniesienie z powierzchni do roztworu staje się stosunkowo łatwe. Dlatego płaszczyzna (110) jest jedną z najszybciej trawiących się płaszczyzn, pomimo że ma tylko jedno wolne wiązanie, podobnie jak płaszczyzna (111).

Nie powinien mieć większego znaczenia fakt, że wiązania powierzchniowe na płaszczyznach (hkl) innych niż (110) są nachylone pod pewnym kątem do powierzchni. Jeżeli są to typowe wiązania powierzchniowe (łącznie dwa atomy z wolnymi wiązaniami), to mechanizm trawienia powinien być taki sam jak płaszczyzny (110). Dlatego płaszczyzny położone pod niewielkim kątem w stosunku do płaszczyzny (110), z przewagą wiązań typu C, trawią się z szybkością prawie taką samą jak płaszczyzna (110) [161].

Wydaje się też, że gęstość wiązań powierzchniowych nie powinna mieć istotnego znaczenia ze względu na oddziaływanie roztworu z powierzchnią. Jeżeli tylko w roztworze znajduje się dostateczna ilość czynnika trawiącego (jak w przypadku roztworu 34% KOH), wszystkie wiązania dostępne na powierzchni, a więc wiązania wolne i wiązania powierzchniowe, są z jednakowym prawdopodobieństwem atakowane przez cząsteczki wody i jony OH^- , które są znacznie mniejsze niż odległości między wiązaniami (rys. 1.2.9).

2.6.3. Model trawienia płaszczyzn z pasa krystalograficznego [110]

Przedstawione rozważania były podstawą zaproponowania modelu trawienia płaszczyzn prostopadłych do przekroju [110] (rys. 1.2.5). Analiza wiązań na płaszczyznach (hkl), tworzących z płaszczyzną (110) kąt $\alpha < 35,26^\circ$, pozwala stwierdzić, że są to wiązania typu C i B o odpowiedniej konfiguracji (tab. 2.4, rys. 2.6.4). Ze struktury tych wiązań i szczególnej roli przypisanej wiązaniom powierzchniowym wynika, że trawienie powinno odbywać się w kilku etapach.

Etap 1: zrywane zostają wiązania powierzchniowe typu $C \leftrightarrow C$ i usuwane są z powierzchni wszystkie atomy, które po zerwaniu wiązań powierzchniowych połączone są tylko jednym wiązaniem z objętością kryształu; na powierzchni pozostają nienaruszone wiązania typu B.

Etap 2: po usunięciu atomów w pierwszym etapie, wiązania typu B uzyskują konfigurację wiązań typu C z wiązaniami powierzchniowymi, a na powierzchni pojawiają się kolejne atomy o konfiguracji wolnych wiązań typu B; zachodzi proces identyczny z zachodzącym w etapie pierwszym.

Wynika stąd, że im więcej jest wiązań typu B na analizowanej płaszczyźnie (im większy jest kąt α między płaszczyzną (110) a płaszczyzną (hkl)), tym więcej etapów

będzie wymagało trawienie, aby powierzchnia uzyskała ponownie konfigurację powierzchni wyjściowej. Tym samym trawienie stanie się wolniejsze. Zagadnienie to przeanalizowano na przykładzie płaszczyzn (331) i (221). Podstawowe odległości w sieci krystalicznej niezbędne do obliczeń przyjęto zgodnie z rysunkiem 1.2.8.

Na rysunku 2.6.6a pokazano kolejne etapy trawienia płaszczyzny (331), która tworzy z płaszczyzną (110) kąt $\alpha_{331} = 13,26^\circ$. Aby strawić płaszczyznę (331) na głębokość d , potrzebne są trzy etapy usuwania atomów z wiązaniami powierzchniowymi typu $C \leftrightarrow C$. Ponieważ trawienie zachodzi podobnie jak na powierzchni (110), można z dość dobrym przybliżeniem przyjąć, że w przypadku płaszczyzny (331) zachodzi zależność

$$\alpha_{331} = 13,26^\circ, \quad t_{331} = 3\Delta t_{110}$$

$$\frac{d_{331}}{2b} = \cos \alpha_{331} \Rightarrow d_{331} = 1,94b$$

Ponieważ

$$V_{110} = \frac{b}{\Delta t_{110}}$$

$$V_{331} = \frac{d_{331}}{t_{331}} = \frac{1,94}{3} \times \frac{b}{\Delta t_{110}} \Rightarrow V_{331} = 0,64V_{110} \quad (26)$$

Na podstawie rysunku 2.6.6b podobną analizę można przeprowadzić dla płaszczyzny (221), w przypadku której niezbędne są cztery etapy usuwania atomów z wiązaniami typu C, aby płaszczyzna (221) przesunęła się na odległość d . Dla płaszczyzny (221):

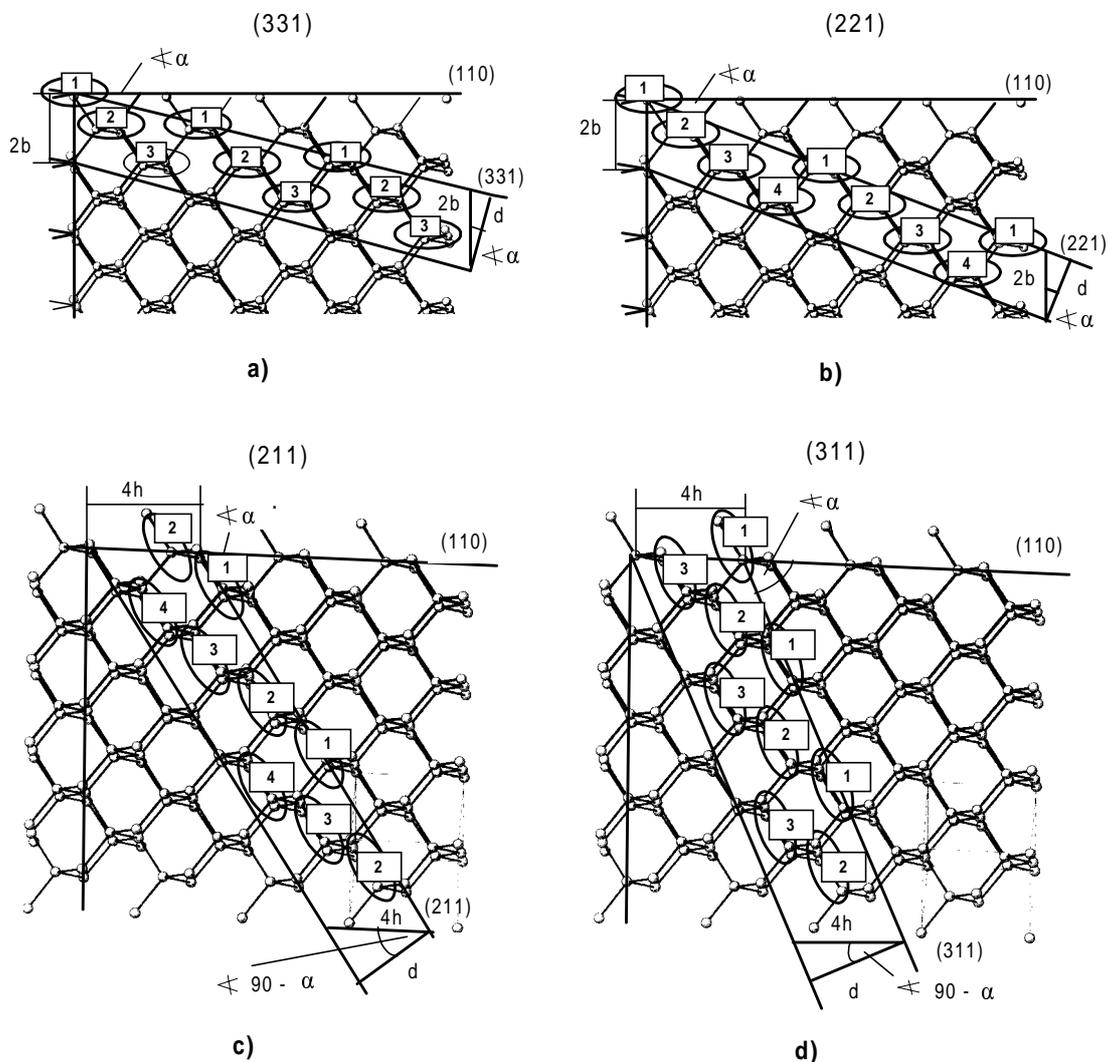
$$\alpha_{221} = 19,47^\circ, \quad t_{221} = 4\Delta t_{110}$$

$$\frac{d_{221}}{2b} = \cos \alpha_{221} \Rightarrow d_{221} = 1,88b$$

$$V_{221} = \frac{d_{221}}{t_{221}} = \frac{1,88}{4} \times \frac{b}{\Delta t_{110}} \Rightarrow V_{221} = 0,47V_{110} \quad (27)$$

Gdy kąt α między płaszczyzną (110) a płaszczyzną (hkl) rośnie, na płaszczyźnie (hkl) jest coraz więcej wiązań typu B (np. na płaszczyźnie (443) istnieje konfiguracja wiązań $C \leftrightarrow C-B-B-B-B-B$), z czego wynika, że liczba etapów trawienia zwiększy się, a tym samym szybkość trawienia takiej płaszczyzny zmaleje w porównaniu do płaszczyzn o mniejszym kącie α .

Pod kątem $\alpha = 35,26^\circ$ w stosunku do płaszczyzny (110) znajduje się płaszczyzna (111), na której występuje tylko jeden rodzaj wiązań – wiązania typu B. Płaszczyzna ta trawi się z bardzo małą szybkością, ponieważ bardzo trudno jest usunąć z powierzchni atomy związane trzema wiązaniami z objętością kryształu.



Rys. 2.6.6. Model przebiegu trawienia płaszczyzn z pasa krystalograficznego [110]:
 a) (331), b) (221), c) (211), d) (311); (1, 2, 3, 4 – kolejne etapy trawienia) [217]

Gdy $\alpha > 35,26^\circ$, na płaszczyznach (hkl) należących do analizowanego pasa krystalograficznego pojawiają się, oprócz wiązań typu B, wiązania nowego typu, a mianowicie wiązania powierzchniowe typu $B^* \leftrightarrow A^*$ (rys. 2.6.4, tab. 2.4).

Płaszczyzna (322) ($\alpha = 46,69^\circ$) charakteryzuje się np. wiązaniami $B^* \leftrightarrow A^* - B - B$, płaszczyzna (211) ($\alpha = 54,74^\circ$) wiązaniami $B^* \leftrightarrow A^* - B$, a płaszczyzna (311) ($\alpha = 64,74^\circ$) ma tylko wiązania powierzchniowe $B^* \leftrightarrow A^*$. Można więc płaszczyznę (311) potraktować jako pewnego rodzaju płaszczyznę odniesienia (podobnie jak płaszczyznę

odniesienia jest płaszczyzna (110) z wiązaniami jednego rodzaju C \leftrightarrow C) i na podstawie jej szybkości trawienia wyznaczyć czas potrzebny do usunięcia z powierzchni atomów o konfiguracji wiązań B* \leftrightarrow A*. W razie braku danych doświadczalnych pojawia się pytanie, jak oszacować czas Δt_{311} . (Rozważania na ten temat opublikowała autorka w artykule [217]). W pierwszym przybliżeniu przyjęto do obliczeń, że $\Delta t_{311} = \Delta t_{110}$. Na rysunku 2.6.6d pokazano układ wolnych wiązań i wiązań powierzchniowych na płaszczyźnie (311), a także schematyczny przebieg trawienia, zgodnie z wcześniej przyjętym modelem. Z rysunku tego wynika, że w przypadku płaszczyzny (311):

$$\begin{aligned}\alpha_{311} &= 64,76^\circ, & t_{311} &= 3\Delta t_{110} \\ \frac{d_{311}}{4h} &= \cos(90^\circ - \alpha_{311}), \\ \frac{h}{b} &= \operatorname{tg} 35,26^\circ \Rightarrow h = 0,707 b \Rightarrow d_{311} = 2,57b \\ V_{311} &= \frac{d}{3\Delta t_{110}} = \frac{2,57}{3} \times \frac{b}{\Delta t_{110}} \Rightarrow V_{311} = 0,857V_{110}\end{aligned}\quad (28)$$

Porównanie z doświadczalną szybkością trawienia ($V_{311} = 0,824 V_{110}$ [161]) wskazuje, że przybliżenie $\Delta t_{311} = \Delta t_{110}$ jest wystarczająco dobre.

Na płaszczyźnie (211) występują te same wiązania B* \leftrightarrow A* na przemian z wiązaniami typu B, można więc również przyjąć, że $\Delta t_{211} = \Delta t_{110}$ i – zgodnie z wcześniejszym założeniem, że wiązania typu B nie biorą udziału w procesie trawienia – można wyznaczyć V_{211} (rys. 2.6.6c)

$$\begin{aligned}\alpha_{211} &= 54,74^\circ, & t_{211} &= 4\Delta t_{110} \\ \frac{d_{211}}{4h} &= \cos(90^\circ - \alpha_{211}), \\ \frac{h}{b} &= \operatorname{tg} 35,26^\circ \Rightarrow h = 0,707 b \Rightarrow d_{211} = 2,307b \\ V_{211} &= \frac{d_{211}}{4\Delta t_{110}} = \frac{2,307}{4} \times \frac{b}{\Delta t_{110}} \Rightarrow V_{211} = 0,577V_{110}\end{aligned}\quad (29)$$

W tym przypadku występuje mniejsza zgodność z wynikami doświadczalnymi ($V_{211} = 0,760V_{110}$ [161]). Należałoby przyjąć, że Δt_{211} jest znacznie mniejsze niż Δt_{110} (obliczone na podstawie wyników doświadczalnych Δt_{211} stanowi 76% Δt_{110}). Interpretację tego podano w podrozdziale 2.6.5.

Rozważania konfiguracji wiązań na płaszczyznach o $\alpha > \alpha_{311}$ wykazują, że na kolejnych płaszczyznach pojawiają się wiązania typu A i powstaje układ wiązań:

A–B* \leftrightarrow A*–A–B* \leftrightarrow A* na płaszczyźnie (411),

A–A–A–B* \leftrightarrow A*–A–A–A–B* \leftrightarrow A* na płaszczyźnie (711).

Szybkość trawienia tych płaszczyzn będzie więc malała do V_{100} . Można stąd wnioskować, że maksimum szybkości trawienia w zakresie kątów od $\alpha = 35,26^\circ$ (płaszczyzna (111)) do $\alpha = 90^\circ$ (płaszczyzna (100)) będzie występowało dla płaszczyzny (311).

2.6.4. Model trawienia płaszczyzn z pasa krystalograficznego [100]

Pokazane na rysunkach 1.2.5 i 2.6.5 płaszczyzny typu (140), (130), (120), (230) są prostopadłe do płaszczyzny przekroju (100), a więc równoległe do kierunku [100] (osi pasa krystalograficznego). Z analizy wiązań na tych płaszczyznach widać, że wiązania zdefiniowane jako powierzchniowe są takie same jak wiązania powierzchniowe na płaszczyznach (211) i (311). Są to wiązania $A^* \leftrightarrow B^*$. Ponieważ w tym pasie krystalograficznym nie ma płaszczyzn (111) o charakterystycznych wiązaniach typu B, a wiązania na płaszczyznach ($hk0$) zmieniają się od wiązań typu A na płaszczyźnie (100) do wiązań typu C na płaszczyźnie (110), bardziej odpowiednie będzie nazwanie tych wiązań $A^* \leftrightarrow C^*$ zamiast $A^* \leftrightarrow B^*$, ponieważ $B^* \equiv C^*$.

Najbardziej charakterystyczna jest płaszczyzna (130), na której występują wyłącznie wiązania $A^* \leftrightarrow C^*$, jak na płaszczyźnie (311). Można więc przyjąć, że $\Delta t_{130} = \Delta t_{311} = \Delta t_{110}$. Przy założeniu, że trawienie rozpoczyna się od niszczenia wiązań powierzchniowych, można przyjąć, że trawienie płaszczyzny (130) będzie przebiegać zgodnie ze schematem przedstawionym na rysunku 2.6.7a. Aby płaszczyzna ta przesunęła się na odległość d , niezbędne są trzy etapy usuwania atomów:

$$\alpha_{1(130)} = 18,43^\circ \text{ (kąt między płaszczyzną (100) i (130)), } t_{130} = 3\Delta t_{110}$$

$$\frac{d_{130}}{4h} = \cos \alpha_{1(130)},$$

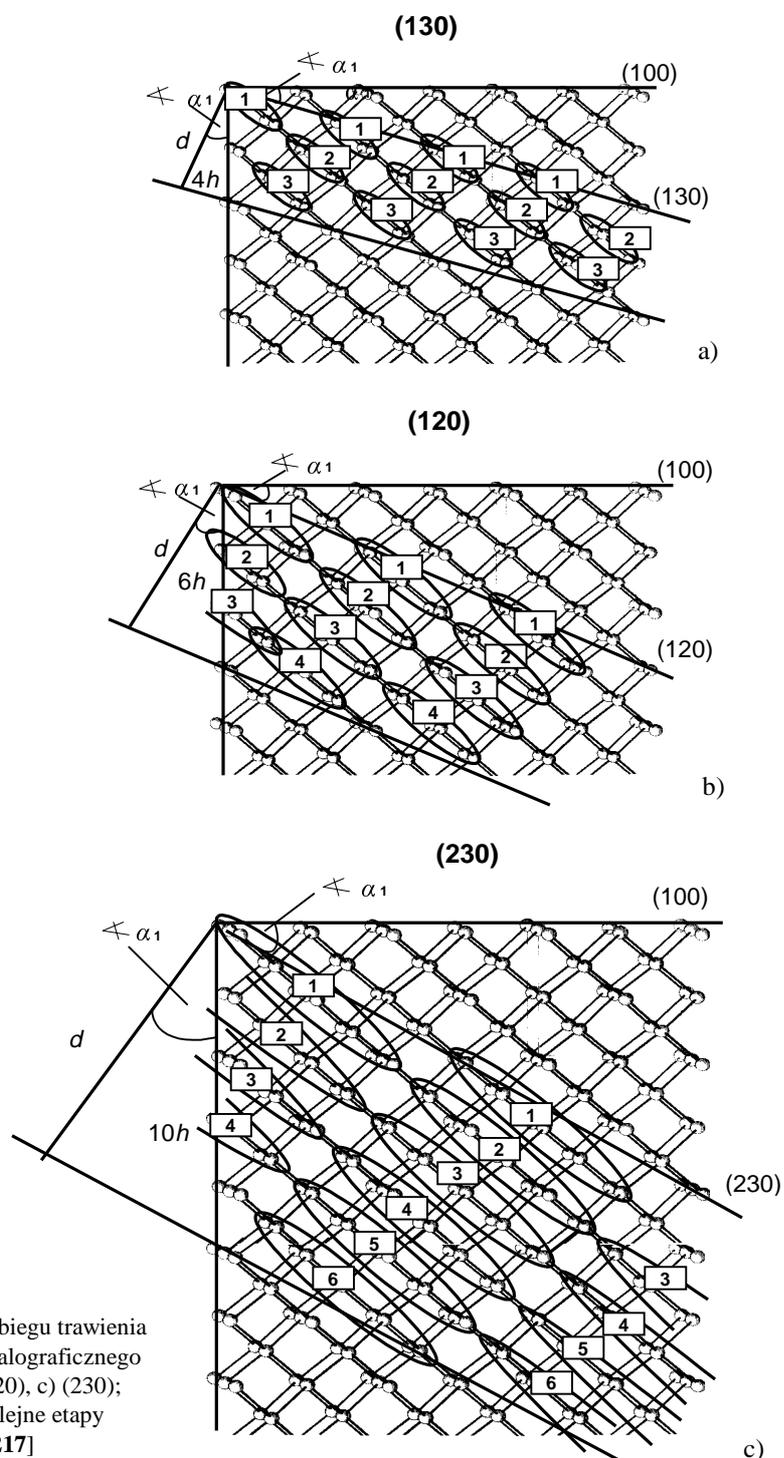
$$h = 0,707 b \Rightarrow d_{130} = 2,681b$$

$$V_{130} = \frac{d_{130}}{t_{130}} = \frac{2,681}{3} \times \frac{b}{\Delta t_{110}} \Rightarrow V_{130} = 0,893V_{110} \quad (30)$$

Schemat trawienia płaszczyzny (120) pokazano na rysunku 2.6.7b. Na płaszczyźnie tej pojawiają się dodatkowo atomy o wiązaniach typu C pomiędzy atomami o wiązaniach $A^* \leftrightarrow C^*$, a więc na płaszczyźnie (120) istnieje układ wiązań $A^* \leftrightarrow C \leftrightarrow C^*$.

Przy założeniu, jak poprzednio, że czas potrzebny na zerwanie wiązań powierzchniowych jest porównywalny z Δt_{110} , przyjęto $\Delta t_{120} = \Delta t_{101}$. Z powierzchni usuwane będą jednocześnie trzy atomy połączone ze sobą wiązaniami powierzchniowymi, przy czym wiązania powierzchniowe obejmują w ten sposób wszystkie atomy znajdujące się na powierzchni (podobnie jak w przypadku płaszczyzny (130)). Aby powierzchnia (120) przesunęła się na odległość d potrzebne są cztery etapy trawienia:

$$\alpha_{1(120)} = 26,57^\circ \text{ (kąt między płaszczyzną (100) i (120)), } t_{120} = 4\Delta t_{110}$$



Rys. 2.6.7. Modele przebiegu trawienia płaszczyzn z pasa krystalograficznego [100]: a) (130), b) (120), c) (230); (1, 2, 3, 4, 5, 6 – kolejne etapy trawienia) [217]

$$\frac{d_{120}}{6h} = \cos \alpha_{120},$$

$$h = 0,707 b \Rightarrow d_{120} = 3,79b$$

$$V_{120} = \frac{d_{120}}{t_{120}} = \frac{3,79}{4} \times \frac{b}{\Delta t_{110}} \Rightarrow V_{120} = 0,948 V_{110} \quad (31)$$

Płaszczyzna (230) ma aż trzy atomy o wiązaniach typu C, pomiędzy atomami A* i C*. Wszystkie te atomy są ze sobą połączone wiązaniami powierzchniowymi. Z powierzchni usuwana jest więc jednocześnie cała grupa atomów (w tym przypadku 5 – rys. 2.6.5c). Liczba etapów trawienia wynosi sześć:

$$\alpha_{1230} = 33,69^\circ \text{ (kąt między płaszczyzną (100) i (230)), } t_{230} = 6\Delta t_{110}$$

$$\frac{d_{230}}{10h} = \cos \alpha_{1230},$$

$$h = 0,707b \Rightarrow d_{230} = 5,88b$$

$$V_{230} = \frac{d_{230}}{t_{230}} = \frac{5,88}{6} \times \frac{b}{\Delta t_{110}} \Rightarrow V_{230} = 0,980 V_{110} \quad (32)$$

Im większy kąt α_1 tworzy płaszczyzna ($hk0$) z płaszczyzną (100), tym więcej wiązań typu C jest na jej powierzchni, a jej szybkość trawienia zbliża się do V_{110} . Płaszczyzny ($hk0$) położone w pobliżu płaszczyzny (100) (np. płaszczyzny (140), (150)), mają, oprócz wiązań powierzchniowych A* \leftrightarrow C*, także wiązania typu A, których liczba rośnie w miarę zbliżania się do płaszczyzny (100). Dlatego szybkość trawienia tych płaszczyzn maleje do V_{100} . Do wyznaczenia szybkości trawienia tych płaszczyzn należałoby uwzględnić zarówno szybkość usuwania wiązań typu A* \leftrightarrow C*, jak i wiązań typu A.

2.6.5. Porównanie wyników teoretycznych i doświadczalnych

Przedstawiony autorski model trawienia anizotropowego stosowano do obliczenia względnych szybkości trawienia wybranych płaszczyzn (hkl) w stosunku do szybkości trawienia płaszczyzny (110). Wyznaczanie szybkości trawienia za pomocą tego modelu wymaga doświadczalnego określenia szybkości trawienia płaszczyzn o podstawowych typach wiązań. Stwierdzono, że płaszczyznami o jakościowo różnych typach wiązań, które wymagają doświadczalnego określenia szybkości trawienia, są następujące:

- płaszczyzna (100) z wiązaniami typu A,
- płaszczyzna (110) z wiązaniami typu C \leftrightarrow C,
- płaszczyzna (331) (ew. płaszczyzna (130)) z wiązaniami typu A* \leftrightarrow C*,

➤ płaszczyzna (111) z wiązaniami typu B, których szybkość trawienia jest tak mała, że w obecności innych wiązań nie odgrywa żadnej roli.

Wyniki obliczeń [217] porównano z danymi doświadczalnymi [161] (tab. 2.6, rys. 2.6.8) i otrzymano bardzo dużą zbieżność dla większości analizowanych płaszczyzn.

Tabela 2.6. Porównanie względnych szybkości trawienia płaszczyzn (hkl) teoretycznych [217] i eksperymentalnych [161]

Płaszczyzna (hkl)	Kąt przecięcia (α) z płaszczyzną (110)	Szybkość trawienia V_{hkl} $\mu\text{m}/\text{min}$ [161]	$\frac{V_{hkl}}{V_{110}}$ [161]	$\frac{V_{hkl}}{V_{110}}$ [217]
(110)	0°	1,297	1	—
(331)	13,26°	0,845	0,654	0,646
(221)	19,47°	0,586	0,453	0,470
(111)	35,26°	0,009	0,0069	—
(211)	54,74°	0,983	0,760	0,577
(311)	64,76°	1,065	0,824	0,857
(100)	90°	0,629	0,487	—
(130)	26,57°	1,079	0,835	0,893
(120)	18,43°	1,237	0,957	0,948
(230)	11,31°	1,285	0,995	0,980

Potwierdza to, że przyjęty model jest dobrym przybliżeniem rzeczywistego procesu i może być stosowany do wyznaczania szybkości trawienia płaszczyzn (hkl). W modelu tym wiązaniom powierzchniowym przypisuje się szczególną rolę. W przypadku płaszczyzn zawierających wiązania typu $C \leftrightarrow C$ i B o szybkości trawienia decydują wiązania powierzchniowe $C \leftrightarrow C$, a wpływ wiązań typu B na szybkość trawienia można pominąć. Zgodność wyników doświadczalnych i teoretycznych dla płaszczyzny (311), przy założeniu $\Delta t_{311} = \Delta t_{110}$, oznacza, że czasy potrzebne do zerwania wiązań powierzchniowych i usunięcia z powierzchni atomów typu $C \leftrightarrow C$ i $B^* \leftrightarrow A^*$ są prawie identyczne.

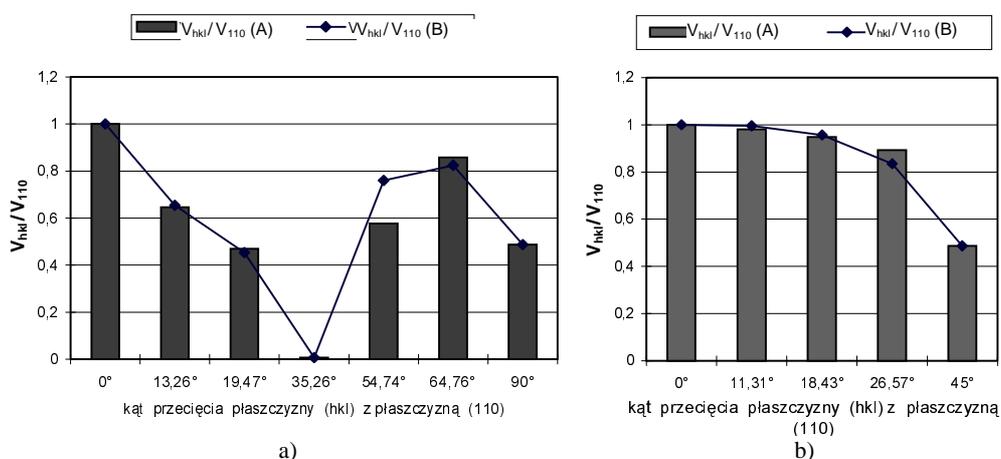
Na podstawie dotychczasowych rozważań można postawić hipotezę, że:

➤ atomom z wiązaniami powierzchniowymi można przypisać jednakową szybkość usuwania,

➤ szybkość usuwania atomów z wiązaniami powierzchniowymi jest większa niż szybkość usuwania atomów o innych typach wiązań i decyduje o szybkości trawienia płaszczyzny.

W praktyce prowadzi to do uproszczenia zagadnienia i do wyrażenia szybkości trawienia płaszczyzn z wiązaniami powierzchniowymi przez szybkość trawienia płaszczyzny (110), z czego skorzystano w powyższych obliczeniach. Wyniki obliczeń i eksperymentów najbardziej różnią się w przypadku płaszczyzny (211). Ze względu jednak na analogiczną konfigurację wiązań na płaszczyznach (311) i (211) oraz na płaszczyznach (331) i (221) i zadowalającą zgodność teoretycznej szybkości trawienia

dla płaszczyzny (311) z szybkością eksperymentalną, należałoby postawić pytanie, czy rozbieżność wyników teoretycznych i doświadczalnych w przypadku płaszczyzny (211) jest spowodowana błędem modelu czy błędem wyznaczania doświadczalnej wartości V_{211} . Duża chropowatość tej powierzchni może być przyczyną błędu w eksperymentalnych pomiarach głębokości trawienia. Opisaną metodą nie określano szybkości trawienia płaszczyzn położonych w pobliżu płaszczyzny (111), założono bowiem, że obowiązuje wówczas inny model trawienia, tzw. model „fali kinematycznej”, który opisano w podrozdziale 2.7.



Rys. 2.6.8. Względne szybkości trawienia płaszczyzn (hkl) należących do pasa krystalicznego: a) [110], b) [100], obliczone na podstawie teoretycznego modelu (A) [217] i uzyskane doświadczalnie (B) [161]

Przedstawione w pracy rozważania, pomimo ich odniesienia do szczegółowego przypadku trawienia (34% KOH), prawdopodobnie mogą być rozszerzone na roztwory o innych koncentracjach wodorotlenku. Wymaga to potwierdzenia eksperymentalnego i jest przedmiotem aktualnych badań autorki.

Zaproponowany schemat trawienia wybranych płaszczyzn krystalograficznych dotyczy wyłącznie roztworów I rodzaju, gdy $V_{100} < V_{110}$. Zastosowanie tych rozważań do roztworów II rodzaju, gdy $V_{100} > V_{110}$, wymaga uwzględnienia mechanizmu adsorpcji lub blokowania pewnych wiązań powierzchniowych, co może być przyczyną zmniejszenia szybkości trawienia płaszczyzn o określonych konfiguracjach wiązań.

Przedstawione schematy trawienia różnych płaszczyzn (hkl) pozwalają określić szybkości trawienia tych płaszczyzn na podstawie szybkości trawienia płaszczyzny (110). Można je również traktować jako model trawienia anizotropowego, w którym wiązaniom powierzchniowym przypisuje się szczególną rolę. Stała wartość czasu Δt_{hkl} , wynikającego z istnienia wiązań powierzchniowych na płaszczyznach (hkl), wskazuje, że składowa chemiczna ich szybkości trawienia jest w przybliżeniu taka

sama, a różnice szybkości trawienia tych płaszczyzn w stosunku do szybkości trawienia płaszczyzny (110) wynikają głównie z geometrycznych zależności związanych z budową krystaliczną krzemu. Wyjaśnia to w pewnym sensie problem, dlaczego nie można uzasadnić dużych zmian szybkości trawienia różnych płaszczyzn (hkl) jedynie za pomocą takich parametrów, jak energia swobodna powierzchni i energia aktywacji reakcji trawienia, co pokazano w podrozdziale 2.3.

Na podstawie powyższych rozważań można stwierdzić, że gdy na płaszczyznach istnieją wiązania powierzchniowe, wówczas składowa chemiczna ich szybkości trawienia jest w przybliżeniu taka sama, a o anizotropii decyduje czynnik geometryczny.

Zgodność wyników doświadczalnych i teoretycznych, uzyskanych dzięki zastosowaniu przedstawionego modelu (rys. 2.6.8), nie jest gorsza niż w przypadku innych, wcześniej prezentowanych modeli (rys. 2.6.1 i 2.6.2), można go więc uznać za nowy, odmienny od wcześniejszych, niezwykle prosty model, opisujący trawienie anizotropowe krzemu.

2.7. Modele trawienia anizotropowego stosowane do symulacji trawienia

Istnieje wiele modeli, za pomocą których podejmowano próbę stworzenia matematycznego algorytmu przebiegu trawienia anizotropowego. Modele te dotyczą na ogół trzech zagadnień:

- analitycznego opisu szybkości trawienia różnych płaszczyzn,
- symulacji morfologii powierzchni otrzymanej w wyniku trawienia,
- symulacji kształtu struktur trawionych przez maskę.

Autorzy pewnej grupy modeli twierdzą, że przyczyną anizotropii jest – zależny od orientacji krystalograficznej – procentowy udział na powierzchni atomów zawierających jedno, dwa lub więcej wolnych wiązań, podlegających działaniu grup OH^- [43, 44, 74, 175]. Modele te oparte są głównie na analizie prawdopodobieństwa usuwania z powierzchni atomów o różnych typach wiązań (najczęściej dotyczy to trzech podstawowych typów). Uwzględniane są nie tylko oddziaływania roztworu z atomami mającymi wolne wiązania, lecz także wpływ na prawdopodobieństwo usunięcia atomu tzw. pierwszych najbliższych sąsiadów (atomów związanych z atomami mającymi wolne wiązania), jak również drugich najbliższych sąsiadów (sąsiadów pierwszych sąsiadów) [70, 71, 72, 78.]. Postawienie samego zagadnienia jest dość skomplikowane, dokładniej omówiono je przy analizie poszczególnych modeli. Do jego rozwiązania stosowany jest najczęściej algorytm Monte Carlo (MC) lub pewna modyfikacja tego algorytmu, tzw. model automatu komórkowego (CA – *cellular automaton*) [163,175].

Do określenia funkcji opisujących usuwanie atomów z trawionych powierzchni (opartych zwykle na prawie Arrheniusa) stosowane są doświadczalnie uzyskane energie aktywacji, a odpowiednie współczynniki tych funkcji są określane przez porównywanie wyników obliczeń z danymi eksperymentalnymi, związanymi z trawieniem

w roztworze o konkretnym składzie. Uzyskanie zgodności modelu z wynikami eksperymentalnymi, otrzymanymi w innych roztworach, wymaga kolejnych korekt programu. Dopiero w najnowszym modelu, zaproponowanym w pracy [71], uwzględniono stężenie roztworu w postaci tzw. współczynnika pokrycia powierzchni jonami OH^- . Pozwoliło to tak dobrać współczynniki równania, że otrzymano zadowalającą zgodność szybkości trawienia różnych płaszczyzn (hkl) z krzywymi eksperymentalnymi w szerokim zakresie stężeń OH^- . Za kryterium poprawności modelu i symulacji przyjmuje się zgodność rezultatów symulacji z wynikami doświadczalnymi. Rozwój techniki komputerowej i zwiększenie mocy obliczeniowej komputerów umożliwia tworzenie coraz bardziej skomplikowanych i rozbudowanych algorytmów obliczeniowych, i w związku z tym analizowanie coraz większej liczby danych. Niezbędne są jednak pewne modelowe założenia dotyczące przebiegu trawienia, zapewniające prawidłowy przebieg symulacji. Są to modele w skali mikro (tzw. modele atomistyczne), w których zagadnienie rozpatruje się na poziomie atomowym, a więc wymagające gruntownej wiedzy na temat przebiegu procesu i budowy kryształu.

Inne podejście reprezentują autorzy modeli opartych na teorii kinematycznej [60, 61, 149, 150, 151]. Według tej koncepcji za trawienie odpowiedzialne są punktowe niejednorodności, tzw. źródła wektora prędkości trawienia (źródła nukleacji), a samo trawienie odbywa się przez boczne usuwanie atomów z powierzchni, z różną szybkością w różnych kierunkach. W przypadku powierzchni trawiących się z dużą szybkością należy uwzględnić również wektor szybkości prostopadły do powierzchni, wówczas trawienie jest superpozycją trawienia w głąb i trawienia bocznego.

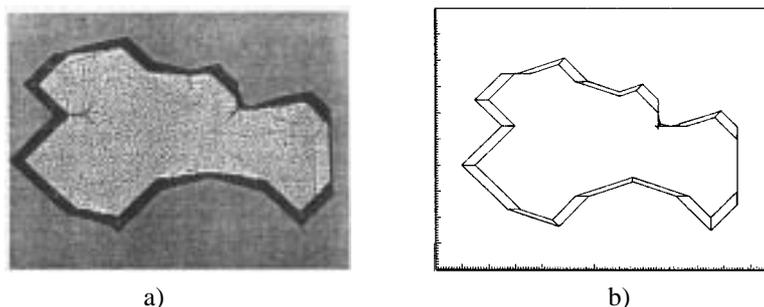
Osobny problem stanowi modelowanie i symulacja przebiegu procesu trawienia konstrukcji przestrzennych z użyciem określonych kształtów masek. Umożliwia to przewidywanie kształtów struktur trójwymiarowych wytrawianych w monolitycznych podłożach, co usprawnia projektowanie całego procesu technologicznego. Do konstruowania programów do symulacji trawienia anizotropowego struktur stosowany jest, oprócz opisanych wcześniej modeli, tzw. model geometryczny, oparty na analizie przemieszczania się całych płaszczyzn krystalograficznych. Taki opis procesu nie wymaga analizy mechanizmu anizotropii, podejście geometryczne jest więc prostsze, nie zawsze jednak spełnia oczekiwania. Przegląd różnych modeli trawienia kryształów i sposobów symulacji można znaleźć w pracach [110, 141].

2.7.1. Modele geometryczne

Makroskopowym rezultatem anizotropii jest pojawianie się w wyniku trawienia odpowiednio usytuowanych płaszczyzn krystalograficznych ograniczających trawione figury. Można więc potraktować trawienie anizotropowe kryształu jako przesuwanie się w przestrzeni $3D$ płaszczyzn krystalograficznych (hkl) z szybkością odpowiadającą szybkości trawienia każdej z tych płaszczyzn. Modele geometryczne wymagają więc eksperymentalnego wyznaczenia szybkości trawienia tych płaszczyzn lub szybkości trawienia w różnych kierunkach krystalograficznych, czyli stworzenia bazy danych, co

jest bardzo pracochłonne ze względu na dużą liczbę zmiennych parametrów procesu. Problem przedstawiono w podrozdziale 2.5.

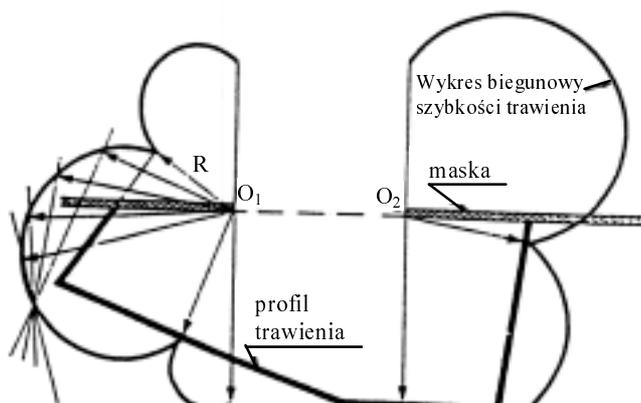
Jeżeli znane są szybkości trawienia w różnych kierunkach krystalograficznych, możliwe jest określenie kształtu struktur przestrzennych trawionych na określonych podłożach, dzięki znanej od 1962 roku konstrukcji Wulffa–Jacodine’a [52, 54, 141, 187]. Może ona być z powodzeniem stosowana do symulacji kształtów struktur wkłęsłych, ograniczonych płaszczyznami o małej szybkości trawienia [40, 46, 52, 197]. Przykład symulacji geometrycznej pokazano na rysunku 2.7.1 [40].



Rys. 2.7.1. Symulacja komputerowa (2D) struktury wkłęsłej trawionej w roztworze KOH, oparta na metodzie geometrycznej: a) obraz mikroskopowy struktury, b) symulacja geometryczna struktury [40]

Za pomocą konstrukcji Wulffa–Jacodine’a można określić kształt przekroju struktury trawionej z użyciem maski, na podstawie biegunowego rozkładu wektorów prędkości trawienia w płaszczyźnie przekroju (rys. 2.7.2) [52]. Miejscem generującym określone płaszczyzny (hkl) są krawędzie i wierzchołki maski. Wykres biegunowy jest obwiednią wektorów prędkości trawienia tych płaszczyzn. Proste prostopadłe do wektorów prędkości są przecięciami płaszczyzn (hkl) z płaszczyzną przekroju. Płaszczyzny te mogą być reprezentowane przez proste, ponieważ są prostopadłe do płaszczyzny przekroju (należą do pasa krystalograficznego o osi prostopadłej do niej). Profil wytrawionej struktury tworzą płaszczyzny najwolniejsze, czyli te, których wektory szybkości nie przecinają innych płaszczyzn.

Tym sposobem można określić kształt struktury w przekroju, w którym pojawiają się określone płaszczyzny w wyniku trawienia. Konstrukcji tej nie należy stosować w odniesieniu do przekroju, w którym następuje przecinanie się tych płaszczyzn. To znacznie komplikuje symulację struktur w przestrzeni trójwymiarowej. W przypadku bardziej skomplikowanych struktur istnieje również potencjalna możliwość zanikania pewnych płaszczyzn, a także generowania nowych, w każdym punkcie nieciągłości struktury, wynikającym z obecności maski lub przecięcia się dwóch (lub kilku) płaszczyzn. Wówczas niezbędna jest analiza przemieszczania się w przestrzeni wierzchołków lub krawędzi przecięcia płaszczyzn [158, 212].



Rys. 2.7.2. Konstrukcja przekroju struktury wklęsłej trawionej z użyciem maski, oparta na metodzie Wulffa –Jacodine’a [52]

Konstrukcja Wulffa–Jacodine’a z powodzeniem jest stosowana do określania kształtów struktur wklęsłych, problemy pojawiają się natomiast w przypadku struktur wypukłych. Z analizy struktur przestrzennych trawionych anizotropowo (np. sfery) wynika, że jeżeli w rozpatrywanym przekroju istnieją płaszczyzny o najmniejszej szybkości trawienia, to struktury wypukłe tworzą w tym przekroju krawędzie przecięcia się dwóch płaszczyzn trawiących się szybciej. Struktury wypukłe nie będą więc ograniczone przez żadną z płaszczyzn widocznych w tym przekroju.

Zdaniem autorki, aby wyznaczyć kształt przekroju struktury wypukłej, należy określić szybkości trawienia płaszczyzn należących do pasów krystalograficznych, z których pochodzą płaszczyzny ograniczające tę strukturę. Wówczas, w sposób analogiczny do struktury wklęsłej, można sporządzić konstrukcję Wulffa–Jacodine’a, opartą na płaszczyznach o najmniejszej szybkości trawienia. Model Wulffa–Jacodine’a z powodzeniem można więc stosować do symulacji struktur zarówno wklęsłych, jak i wypukłych, pod warunkiem dobrania odpowiednich przekrojów struktury, wynikających z rzeczywistego kształtu struktury i rzutu stereograficznego na płaszczyznę trawionego podłoża. Dalej przedstawiono model, zaproponowany przez autorkę, nazwany modelem geometryczno-stereograficznym, oparty na analizie trawienia struktury wklęsłej i wypukłej.

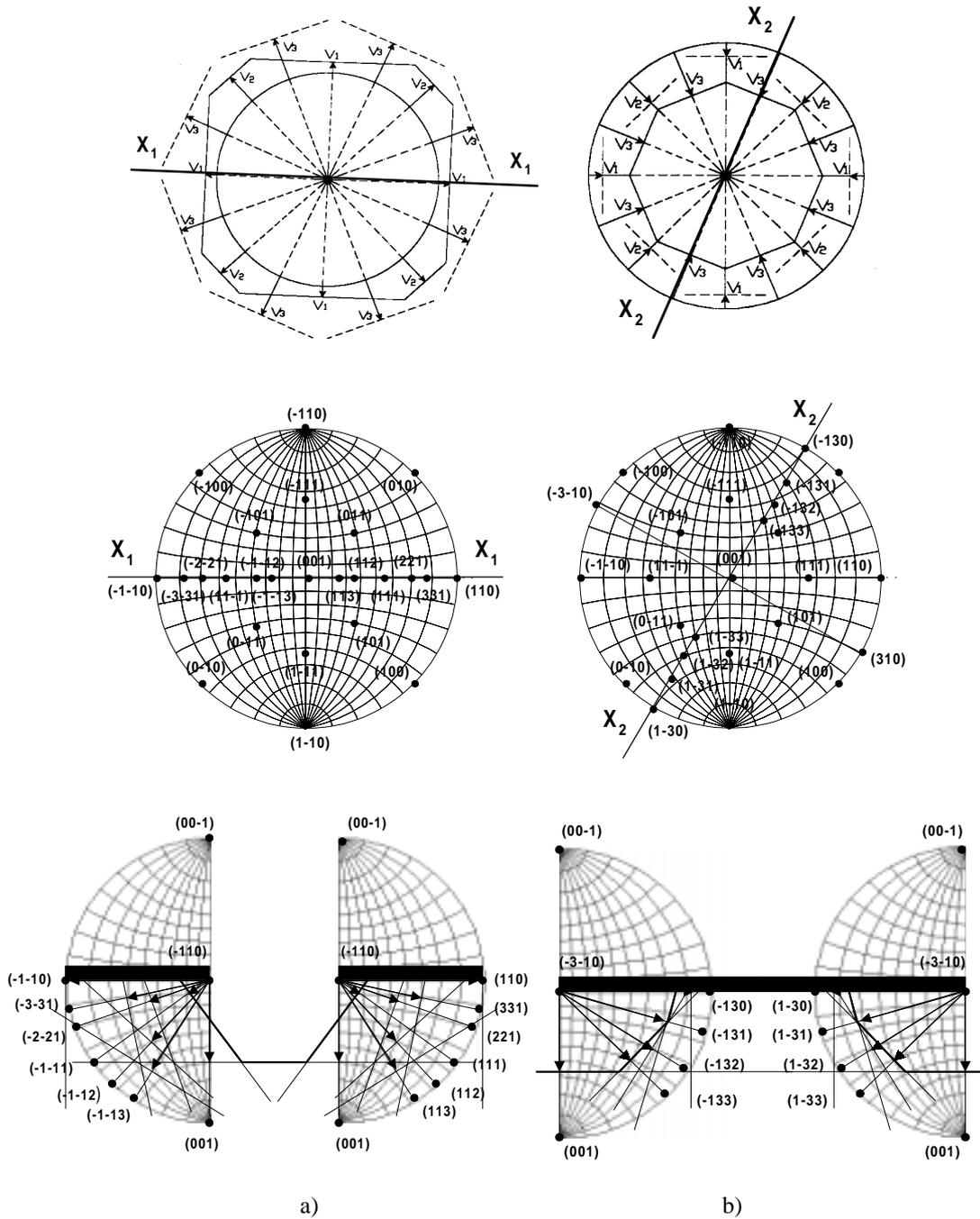
Analiza kształtów struktur wklęsłych wytrawionych w monokrystalicznych podłożach nie sprawia na ogół żadnych trudności. Wiadomo, że tworzą je płaszczyzny trawiące się najwolniej, najczęściej wyłącznie płaszczyzny (111), szczególnie po dostatecznie długim czasie trawienia. Wątpliwości istnieją natomiast podczas określania płaszczyzn pojawiających się na strukturach wypukłych. Płaszczyzny te są określane jako najszybsze lub szybkie; w literaturze brak jest precyzyjnego ich określenia, wiadomo jedynie, że nie są to płaszczyzny najwolniejsze (w kierunkach, w których występują płaszczyzny najwolniejsze, pojawiają się krawędzie lub wierzchołki struktur wypukłych). Autorka pracy przyjmuje założenie, że – zgodnie z powszechnie obowiązującymi prawami rządzącymi przebiegiem procesów chemicznych – w wyniku trawienia ujawnia się zawsze płaszczyzna najwolniejsza, bez względu na to, czy trawiona

jest struktura wklęsła czy wypukła. Roztwór nie ma bowiem wpływ na to, czy płaszczyzny w danym kierunku krystalograficznym są trawione od wnętrza czy z zewnątrz struktury.

Jeżeli na trawionym podłożu wyróżnimy od X_1 do X_n kierunków krystalograficznych, które mogą być jednoznacznie opisane za pomocą rzutu stereograficznego na płaszczyznę podłoża, to w wyniku trawienia w każdym z nich ujawni się płaszczyzna najwolniejsza dla danego kierunku. Szybkości trawienia tych najwolniejszych dla danych kierunków płaszczyzn oznaczono jako $V_1 \div V_n$ i przypisano im odpowiednie wektory prędkości (rys. 2.7.3). Strzałkami zaznaczono rzuty tych wektorów na płaszczyznę podłoża; kierunki strzałek oznaczają jednocześnie wyróżnione kierunki od X_1 do X_n . Na rysunkach przedstawiono schematyczne modele trawienia struktury, wklęsłej (otworu) i wypukłej (wyspy), z użyciem maski kołowej, która nie wymusza żadnych kierunków krystalograficznych, w każdym z nich mogą się więc w sposób naturalny ujawnić płaszczyzny o najmniejszej szybkości trawienia. Linie prostopadłe do wektorów prędkości odpowiadają przecięciom tych płaszczyzn z powierzchnią podłoża po jednostkowym czasie trawienia. Niektóre z tych linii (ciągłe) tworzą zarys trawionej struktury, inne linie (przerywane) nie uczestniczą w jej tworzeniu [22].

Z konstrukcji tej nie wynika, pod jakim kątem w stosunku do podłoża nachylone są te płaszczyzny, wynika natomiast, które z płaszczyzn będą ograniczały strukturę. W przypadku otworu będą to niewątpliwie płaszczyzny najwolniejsze, w przypadku wyspy będą to płaszczyzny najszybsze spośród płaszczyzn zaznaczonych na rysunkach. Nie są to jednak płaszczyzny o bezwzględnie największej szybkości trawienia, są one bowiem z definicji płaszczyznami o najmniejszej szybkości trawienia w danym kierunku. Można więc sformułować wniosek, że struktury wypukłe będą ograniczone najszybszymi płaszczyznami spośród płaszczyzn najwolniejszych, ujawniających się w różnych kierunkach krystalograficznych. Aby określić kształt struktury, wystarczy więc jedynie wiedzieć, jakie płaszczyzny krystalograficzne mają najmniejszą szybkość trawienia w danym roztworze w poszczególnych kierunkach krystalograficznych.

W celu teoretycznego wyznaczenia tych płaszczyzn należy utworzyć konstrukcję Wulffa–Jacodine’a w każdym z tych kierunków X_i . Przekrój struktury płaszczyzną prostopadłą do podłoża w kierunku X_i pozwala określić (na podstawie rzutu stereograficznego), jakie płaszczyzny mogą potencjalnie uczestniczyć w tworzeniu struktury przestrzennej w danym kierunku. Po sporządzeniu konstrukcji Wulffa–Jacodine’a dla wektorów prędkości trawienia płaszczyzn prostopadłych do tego przekroju, (a więc leżących na obwodzie rzutu stereograficznego na płaszczyznę przekroju), otrzymamy przekrój struktury ograniczonej płaszczyznami, które ujawnią się podczas trawienia. Na rysunku 2.7.3 pokazano przykład konstrukcji odpowiedniego przekroju struktury wklęsłej i wypukłej, uzyskanego na podstawie modelu Wulffa–Jacodine’a. Pozwala to stwierdzić, jakie płaszczyzny (o szybkościach trawienia od V_1 do V_n) ujawnią się w wyniku trawienia w poszczególnych kierunkach X_i , zmieniających się od X_1 do X_n .



Rys. 2.7.3. Model trawienia anizotropowego z użyciem kołowej maski oraz konstrukcja Wulffa–Jacodine’a określająca przekroje struktur: a) otworu, b) wypy

Doświadczalne zidentyfikowanie tych płaszczyzn i wyznaczenie ich szybkości trawienia jest bardzo proste, ponieważ są to płaszczyzny, które samorzutnie ujawniają się w tych kierunkach. Określenie ich kąta nachylenia pozwala w sposób jednoznaczny przypisać im odpowiednie wskaźniki Millera, a do wyznaczenia szybkości trawienia może posłużyć np. metoda podtrawiania maski opisana w podrozdziale 2.5.

Przyjęcie przedstawionych założeń umożliwia konstruowanie programów symulujących trawienie, opartych na metodzie geometrycznej. Znacznym uproszczeniem symulacji może być zredukowanie liczby rozpatrywanych płaszczyzn do płaszczyzn charakterystycznych dla trawienia w danym roztworze. W wyniku symulacji procesu trawienia metodą geometryczną pojawiają się zarówno płaszczyzny ograniczające strukturę, jak i krawędzie przecięcia się tych płaszczyzn. Wyniki symulacji komputerowych opartych na opisanym modelu, przedstawiające struktury w przestrzeni $2D$ i $3D$ trawione z użyciem masek o różnych kształtach, omówiono w podrozdziale 4.3, wraz z analizą kształtów wytrawionych struktur [201, 212].

Geometryczna metoda symulacji kształtów struktur może być stosowana w przypadku struktur stosunkowo prostych, ograniczonych ściśle określonymi płaszczyznami. Takie struktury otrzymuje się np. podczas trawienia w roztworach KOH + IPA. W wyniku trawienia podłoża (100) w czystym KOH niektóre płaszczyzny ograniczające struktury wypukłe, a zwłaszcza naroża wypukłe usytuowane w kierunku $\langle 100 \rangle$, przybierają tak nieokreślone kształty, że wymagane jest bardziej precyzyjne ujęcie zagadnienia [40, 149, 150].

2.7.2. Modele atomistyczne

W najprostszym atomistycznym podejściu do trawienia anizotropowego kryształ krzemu jest traktowany jako zbiór dyskretnych komórek elementarnych, odpowiadających atomom lub grupom atomów w sieci. Podczas symulacji trawienia komórki modelu usuwane są z powierzchni w określonych przedziałach czasowych, według określonych reguł. Modele takie, nazwane **modelami automatu komórkowego**, ciągle modyfikowane i usprawniane, stosowane są przez wielu autorów do symulacji trawienia [7, 43, 110, 163, 175, 196].

Przenoszenie do roztworu atomów z powierzchni krzemu, zwanej frontem trawienia, w konwencjonalnym modelu automatu komórkowego jest analizowane dla przypadku trzech podstawowych płaszczyzn krystalograficznych: (100), (110) i (111). Konfigurację geometryczną wiązań atomów znajdujących się na tych płaszczyznach przedstawiono w podrozdziale 1.2. Każdy element (atom) z macierzy dyskretnych komórek znajdujących się na froncie trawienia (płaszczyźnie trawienia) może przyjąć jeden z dwóch stanów: może być usunięty lub nie usunięty. Symulacja przebiega w sposób krokowy, zgodnie z określonymi regułami, zwanymi regułami przemiany. Reguły te są funkcjami, których wartości określają nowy stan komórki, argumentem zaś jest stan wyjściowy. Stan wyjściowy komórki to jej sposób połączenia z najbliższymi sąsiadami, czyli atomami bezpośrednio związanymi z atomem powierzchniowo-

wym (usuwaną komórką). Atomy podlegające trawieniu są odpowiednio sklasyfikowane ze względu na liczbę wolnych wiązań i obecność najbliższych sąsiadów. Reguły przemiany można sformułować w sposób następujący [175]:

1. Komórka umieszczona na froncie trawienia zostanie usunięta, gdy:
 - ma dwóch sąsiadów,
 - ma trzech sąsiadów, z których co najmniej jeden znajduje się na froncie trawienia.
2. Komórka umieszczona na froncie trawienia nie zostanie usunięta, gdy ma trzech sąsiadów, z których żaden nie znajduje się na froncie trawienia.
3. Komórka niespełniająca reguły 1. ani reguły 2. zostanie usunięta.

Na podstawie analizy wiązań na trzech podstawowych płaszczyznach wiadomo, że reguła 1. dotyczy wiązań na płaszczyznach (100) i (110), a reguła 2. dotyczy płaszczyzny (111). Inne wiązania (kombinacje podstawowych wiązań) podlegają regule 3.

Określenie funkcji prawdopodobieństwa przenoszenia atomu do roztworu, z uwzględnieniem wiązań między atomami bliskiego i dalszego zasięgu oraz oddziaływania roztworu na każdy atom powoduje, że program oparty na tym modelu charakteryzuje się dużą liczbą danych i długim czasem obliczeń, zajmuje bardzo dużo pamięci i wymaga dużej mocy obliczeniowych (kryształ o powierzchni 1 mm² i grubości 0,625 mm w zapisie komputerowym potrzebnym do analizy wszystkich stanów atomów zajmuje 3,6 10⁹ GB pamięci [175]). Modyfikacje tego modelu zmierzają do zmniejszenia liczby danych (redukcji czasu symulacji i wymagań sprzętowych), w praktyce definiuje się tzw. makrokomórki, będące zbiorami komórek elementarnych (atomów), którym przypisuje się takie cechy, jak pojedynczym elementom. Taka redukcja danych odbija się negatywnie na dokładności wyników, skraca jednak znacznie czas symulacji [163].

Konwencjonalny model automatu komórkowego jest jednak zbyt dużym uproszczeniem rzeczywistego procesu. W modelu tym dozwolone są jedynie stany dyskretne:

- dyskretne stany komórek,
- dyskretne szybkości trawienia jedynie w trzech podstawowych kierunkach krystalograficznych: $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ i $\langle 111 \rangle$, wynoszące w najprostszym przybliżeniu odpowiednio $1 : \sqrt{2} : 0$.

W modelu tym nie uwzględniono różnic w szybkościach trawienia ani płaszczyzn podstawowych (100) i (110), ani pozostałych płaszczyzn (hkl). Wynik symulacji nie jest więc dostatecznie dokładny.

W modelu opartym na **metodzie stochastycznej** założono pewne losowe prawdopodobieństwo usuwania atomów w określonych kierunkach krystalograficznych, które na każdym etapie usuwania komórki porównywane jest z prawdopodobieństwem związanym z rzeczywistymi szybkościami trawienia płaszczyzn $\{hkl\}$ [175].

Wprowadzenie danych eksperymentalnych znacznie komplikuje model, który pomimo uwzględnienia dowolnych stosunków szybkości trawienia, prowadzi często w wyniku symulacji do chropowatej powierzchni, ze względu na losowe usuwanie komórek z atomowo gładkiej powierzchni kryształu. Z tego powodu trudno jest określić krawędzie płaszczyzn i uzyskać zadowalającą wizualizację wyników symulacji.

Model ciągły ma na celu poprawę rozdzielczości i dokładności symulacji procesu. Zakłada się w nim, że w jednym kroku trawienia może być usunięty pewien procent komórek z makrokomórki. Makrokomórkom przypisuje się więc pewną niedyskretną zmienną w postaci masy, która może przyjmować wartości zmieniające się w sposób ciągły od 0 do 1. Wszelkie zabiegi prowadzące do poprawy jakości symulacji napotykają jednak na barierę czasu i kosztów obliczeń. Główną wadą przedstawionych programów atomistycznych jest bowiem fakt, że program przez cały czas trwania obliczeń analizuje całą matrycę komórek, uwzględniając również komórki leżące we wnętrzu kryształu. W celu zwiększenia efektywności symulacji opracowano **model dynamiczny**, który umożliwia rozpatrywanie tylko atomów położonych na powierzchni rozdziału roztwór–krzem. Pozwoliło to pięciokrotnie zmniejszyć wymagania sprzętowe dotyczące zajmowanej pamięci [196].

Analiza trawienia anizotropowego w skali atomowej skutkuje powstawaniem coraz bardziej precyzyjnych modeli trawienia. Autorzy najnowszych prac w tej dziedzinie [71, 78] sugerują, że do określenia funkcji prawdopodobieństwa usunięcia atomu z powierzchni niezbędne jest uwzględnienie liczby najbliższych sąsiadów i tzw. drugich najbliższych sąsiadów, czyli atomów sąsiadujących z najbliższymi sąsiadami usuwanego atomu. Powołują się oni na elektrochemiczny model trawienia Seidla i in. [156], w którym niesparowane elektrony na powierzchni tworzą wiązania z grupami OH^- .

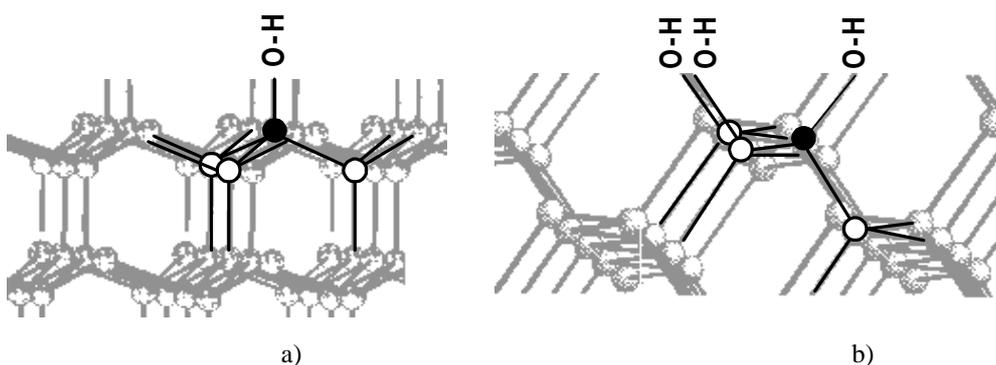
Proces trawienia jest przedstawiony jako zastępowanie wodoru, wysycającego wolne wiązania na hydrofobowej powierzchni krzemu, przez jony OH^- , które powodują osłabianie tylnych wiązań atomów powierzchniowych. Anizotropia procesu jest skutkiem dwóch mechanizmów:

- osłabiania tylnych wiązań po nasyceniu atomów powierzchniowych jonami OH^- ,
- oddziaływań między grupami H-OH , OH-OH , wysycającymi wiązania powierzchniowe, należące do trawionego atomu lub jego pierwszych lub drugich sąsiadów, które to oddziaływania także wpływają na energię tylnych wiązań usuwanego atomu.

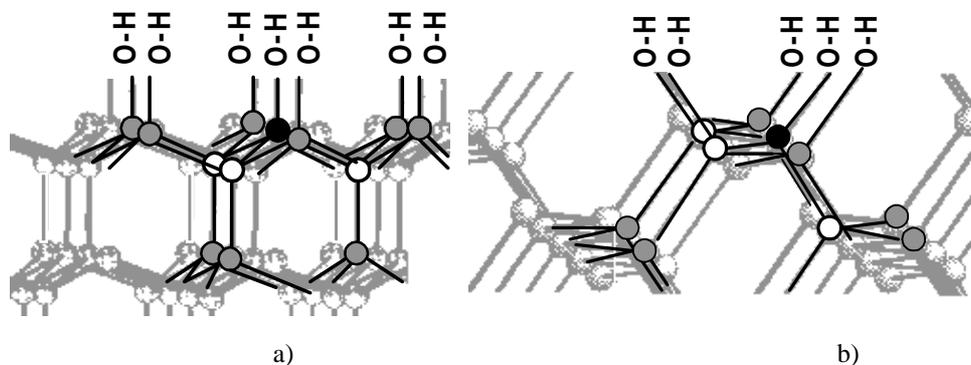
Wysycenie wiązań powierzchniowych grupami OH^- jest uwzględniane w tzw. współczynniku pokrycia powierzchni grupami OH^- , który jest funkcją stężenia roztworu.

Autorzy pracy [71] podali szczegółową analizę prawdopodobieństwa usuwania atomów znajdujących się na różnych płaszczyznach (hkl), zarówno w zależności od współczynnika pokrycia jonami OH^- , jak i od współczynników energetycznych, uwzględniających wzajemne oddziaływania grup wysycających wiązania powierzchniowe. Energia potrzebna do usunięcia atomu, którego wolne wiązania są połączone z jonami OH^- , zależy od tego, czy atomy będące najbliższymi sąsiadami mają wiązania wysycane grupami OH^- . W ten sposób uwzględniona jest obecność pierwszych sąsiadów, rozpatrywanych również we wcześniejszych modelach. Pozwala to określić różnice energii wiązania atomów znajdujących się np. na płaszczyznach (111) i (110),

z których każdy ma trzy tylne wiązania (rys. 2.7.4). Analiza wiązań drugich najbliższych sąsiadów (sąsiadów atomów będących pierwszymi sąsiadami) pozwala określić kolejne wiązania powierzchniowe, zawierające grupy OH, powodujące obniżenie energii tylnych wiązań usuwanego atomu. W celu zilustrowania tego mechanizmu, będącego podstawą najnowszych symulacji i rozważań, na rysunku 2.7.5 pokazano wpływ drugich sąsiadów na sytuację usuwanego atomu, znajdującego się na powierzchni.

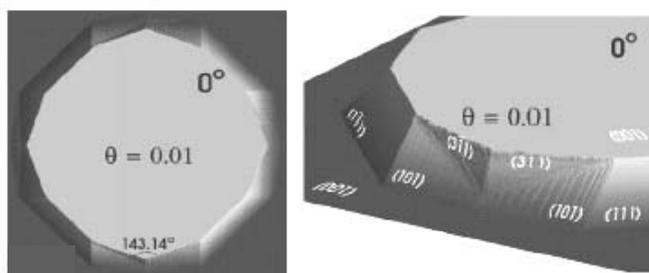


Rys. 2.7.4. Atom podlegający trawieniu ● na powierzchni:
a) (111), b) (110) otoczony pierwszymi najbliższymi sąsiadami ○



Rys. 2.7.5. Atom podlegający trawieniu ● na powierzchni: a) (111),
b) (110) otoczony pierwszymi ○ i drugimi ● najbliższymi sąsiadami

Odpowiednia funkcja prawdopodobieństwa usuwania atomów, uwzględniająca przyjęte założenia, pozwoliła tak dobrać wartości współczynników odpowiedzialnych za poszczególne oddziaływania, że otrzymano poprawną symulację względnych szybkości trawienia różnych płaszczyzn (hkl) w zależności od koncentracji jonów OH^- , a także symulację kształtów dowolnych struktur (rys. 2.7.6).



Rys. 2.7.6. Struktury wypukłe uzyskane za pomocą symulacji atomistycznej przy współczynniku pokrycia $\theta = 0,01$ [71]

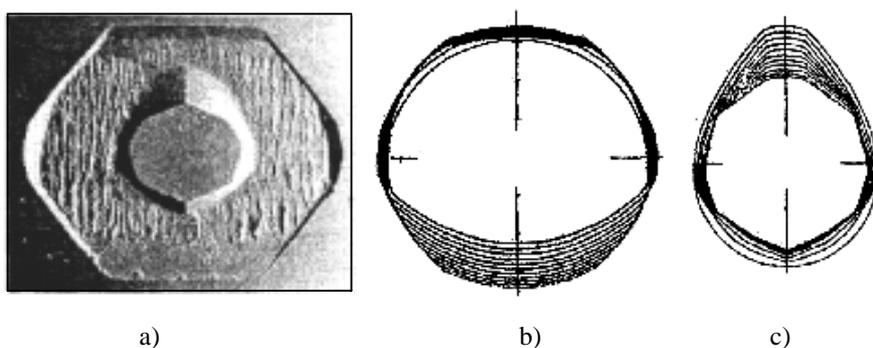
Za pomocą modeli atomistycznych, w przeciwieństwie do modeli geometrycznych, można z dobrym przybliżeniem symulować kształty struktur trawionych z użyciem masek nawet o skomplikowanych kształtach. Wizualizacja płaszczyzn ograniczających struktury nie jest jednak tak idealna, jak w przypadku modeli geometrycznych. Dalsze zabiegi prowadzone są więc pod kątem identyfikacji płaszczyzn i krawędzi na powierzchni wygenerowanych obiektów i odpowiedniej rekonstrukcji tych płaszczyzn, aby ostateczny wynik symulacji pozwalał określić płaszczyzny ograniczające strukturę i krawędzie ich przecięć [196]. W modelach atomistycznych z powodzeniem stosuje się do symulacji zarówno algorytm automatu komórkowego (CA), jak i algorytm Monte Carlo (MC). Algorytmy te różnią się sposobem przedstawiania ewolucji trawionego obiektu w czasie. Model CA lepiej odwzorowuje strukturę powierzchni, ponieważ wszystkie komórki na powierzchni rozpatrywane są jednocześnie i aktualizowany jest ich stan po każdym odcinku czasowym. W modelu MC są rozpatrywane i usuwane pojedyncze komórki, a układ jest aktualizowany po każdej takiej operacji, zanim ostatecznie zostanie zaktualizowany stan całej powierzchni.

Właściwie skonstruowane modele atomistyczne pozwalają nie tylko otrzymywać poprawne symulacje, lecz także, dzięki analizie wpływu poszczególnych współczynników na wynik symulacji, prowadzą do lepszego zrozumienia zjawisk towarzyszących procesowi trawienia anizotropowego.

2.7.3. Modele kinematyczne

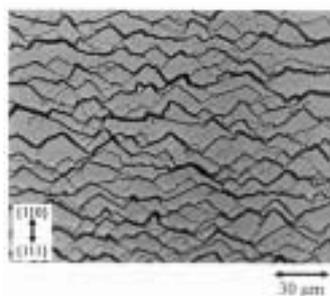
Jednym z najwcześniejszych modeli trawienia anizotropowego jest model Franka (1958), oparty na kinematycznej teorii falowej, odnoszącej się do wzrostu i trawienia kryształów, szczegółowo omówiony w pracach [124, 141]. W modelu tym trawienie jest opisane jako tworzenie się i przesuwanie „schodków” (ruch tzw. fali kinematycznej – *step-flow process*) z różną prędkością w różnych kierunkach krystalograficznych. Model ten, dotyczący trawienia w przestrzeni 2D, oparty jest na przesuwaniu się tzw. wektora powolności (odwrotność wektora szybkości) wzdłuż toru na odpowiednim wykresie biegunowym. Szczegółową analizę zmiany położenia wektora powolno-

ści, odpowiadającego płaszczyźnie $z = z(x, y, t)$ w przestrzeni $3D$, przedstawiono w pracy [169]. Model ten stosowano do dwuwymiarowej symulacji kształtów struktur trawionych w różnych roztworach z użyciem masek o rozmaitych kształtach (rys. 2.7.7).

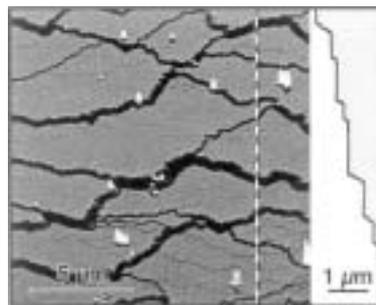


Rys. 2.7.7. Symulacja komputerowa (2D) struktury wklęsłej i wypukłej, wytrawionej w roztworze TMAH na podłożu (331): a) obraz mikroskopowy struktury, b) symulacja komputerowa otworu, c) symulacja komputerowa wyspy [173]

Koncepcja roztwarzania kryształu przez boczne usuwanie atomów z powierzchni, których szybkość trawienia jest znikomo mała, znajduje obecnie zastosowanie głównie do opisu trawienia stosunkowo stabilnych płaszczyzn krystalograficznych, wykazujących pewne minimum szybkości w stosunku do innych płaszczyzn, znajdujących się w tym samym pasie krystalograficznym (rys. 2.6.2). Absolutne minimum szybkości trawienia wykazują płaszczyzny $\{111\}$, względne minima występują dla płaszczyzn $\{100\}$ (wodne roztwory KOH) i dla płaszczyzn $\{110\}$ (roztwory zawierające duże jony: EDP, IPA itp. [61, 210]). Schodki obserwowane są głównie na powierzchniach bliskich $\{111\}$, nie tylko w wyniku trawienia w roztworach alkalicznych [4, 5, 149, 150, 182, 183], lecz także podczas trawienia krzemu w fazie gazowej i w kwaśnych roztworach NH_4F [63, 78, 109] (rys. 2.7.8, rys. 2.7.9).



Rys. 2.7.8. Powierzchnia Si (111) odorientowana o 9° w kierunku [110] po trawieniu w roztworze KOH [183]



Rys. 2.7.9. Powierzchnia Si (111) odorientowana o 7° w kierunku [110] po trawieniu w roztworze KOH [78]

Wyróżnia się dwa mechanizmy tworzenia się schodków na trawionej powierzchni [61]:

- odorientowanie od wolno trawiącej się płaszczyzny krystalograficznej,
- spontaniczne tworzenie się schodków w wyniku zarodkowania zlokalizowanego, nazywanego w literaturze nukleacją.

Określenie nukleacja schodka jest tu użyte w znaczeniu utworzenia wgłębienia (zarodka trawienia) przez usunięcie atomu z idealnie gładkiej powierzchni. Pojęcie to zaczerpnięto z teorii wzrostu kryształu, z której wielu autorów korzysta podczas analizy anizotropii trawienia. Szczegółowe termodynamiczne rozważania dotyczące mechanizmu trawienia przez tworzenie się schodków są zawarte w pracy [61].

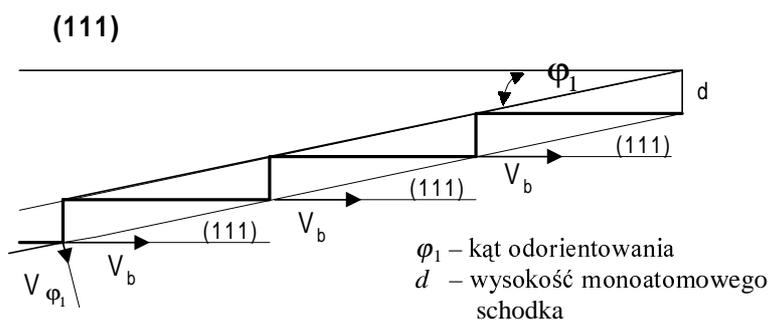
W przypadku tworzenia się schodków na skutek odorientowania powierzchni, gęstość schodków jest określona przez kąt odorientowania φ_1 . Trawienie takiej powierzchni odbywa się przez przemieszczanie się płaszczyzn (hkl) ograniczających bocznie schodki o monoatomowej wysokości d . Jeżeli znana jest szybkość przesuwania się powierzchni bocznej schodków V_b , szybkość trawienia powierzchni odorientowanej o kąt φ_1 może być opisana za pomocą prostej zależności geometrycznej (rys. 2.7.10)

$$V_{\varphi_1} = V_b \sin \varphi_1 \quad (33)$$

Jeżeli szybkość trawienia podstawy schodków V_p jest na tyle duża, że nie można jej pominąć (np. w przypadku płaszczyzn bliskich (100)), to szybkość trawienia płaszczyzny odorientowanej jest funkcją obu tych szybkości [78, 188]

$$V_{\varphi_1} = V_b \sin \varphi_1 + V_p \cos \varphi_1 \quad (34)$$

Równanie (34) stało się podstawą symulacji szybkości trawienia płaszczyzn odorientowanych o niewielki kąt od płaszczyzn gęsto upakowanych, dających minima szybkości trawienia (rys. 2.6.2 [78]).

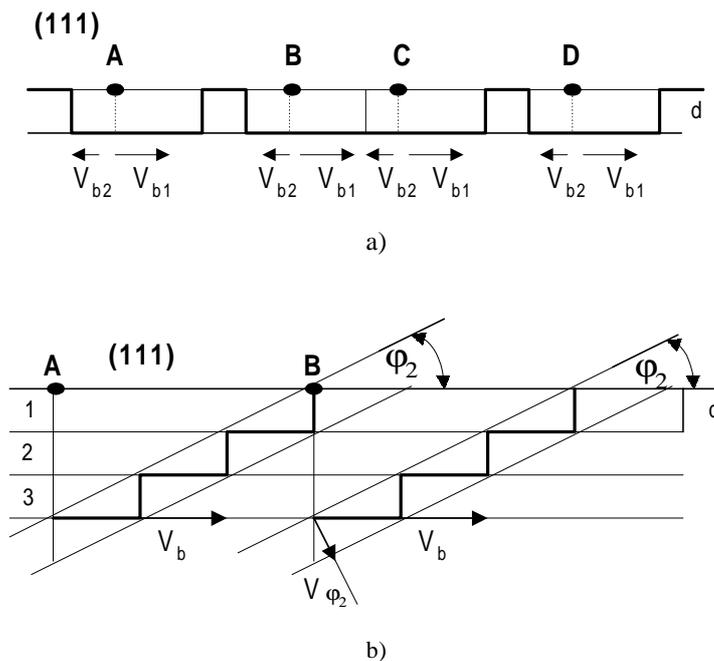


Rys. 2.7.10. Model trawienia powierzchni odorientowanej od płaszczyzny wolno trawiącej się o kąt φ_1

W razie braku odorientowania trawienie może zachodzić przez spontaniczną nukleację schodków w dowolnych miejscach na powierzchni (A, B, C, D na rysun-

ku 2.7.11a). Monoatomowe schodki przesuują się równoległe do powierzchni z szybkością trawienia powierzchni bocznych V_{b1} i V_{b2} . Niektóre z nich zanikają (B i C na rysunku 2.7.11a), inne stają się źródłem nukleacji kolejnych schodków, co powoduje przesuwanie się płaszczyzny w głąb z szybkością równą szybkości nukleacji. Kolejne etapy nukleacji (1, 2, 3 na rysunku 2.7.11b) powodują pojawianie się płaszczyzn nachylonych do powierzchni wyjściowej pod kątem φ_2 , zależnym od szybkości trawienia płaszczyzny bocznej V_b . Szybkość trawienia tej płaszczyzny V_{φ_2} , wynikająca z szybkości nukleacji i szybkości boczego trawienia płaszczyzny (hkl), można określić analogicznym wzorem do V_{φ_1} . Wypadkowa szybkość trawienia wyjściowej płaszczyzny wolno trawiącej się będzie więc zależna od gęstości miejsc nukleacji schodków i od V_{φ_2} .

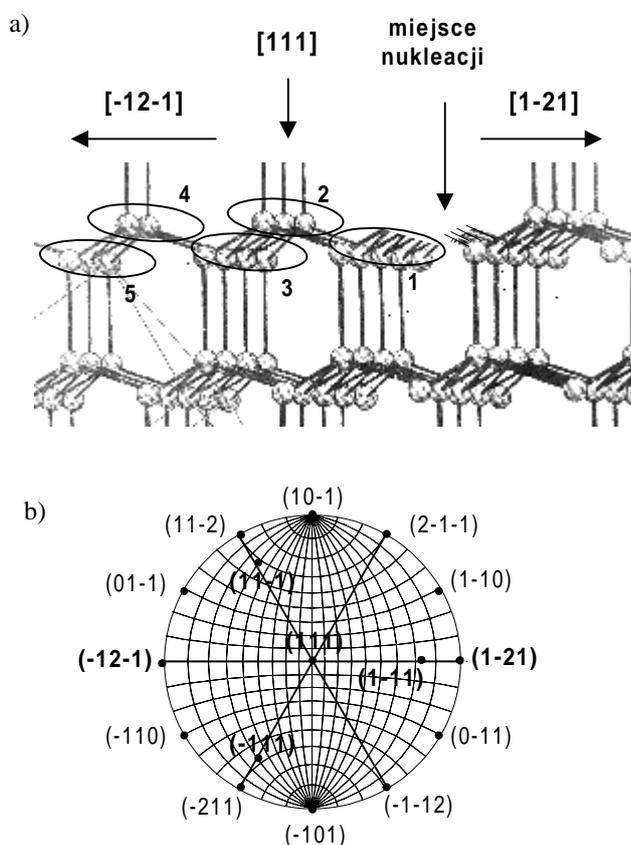
Kąt odorientowania φ_1 najczęściej jest bardzo mały i gęstość schodków wynikających z odorientowania jest znacznie mniejsza niż gęstość zarodków nukleacji. Wówczas schodki pochodzą od dwóch rywalizujących ze sobą mechanizmów, a wypadkowa szybkość trawienia zależy od mechanizmu, który daje większą gęstość schodków [60].



Rys. 2.7.11. Model trawienia powierzchni wolno trawiącej się przez spontaniczną nukleację schodków w dowolnych miejscach na powierzchni (A, B, C, D): a) boczne przesuwanie się schodków, b) trawienie w głąb przez kolejne etapy nukleacji (1, 2, 3)

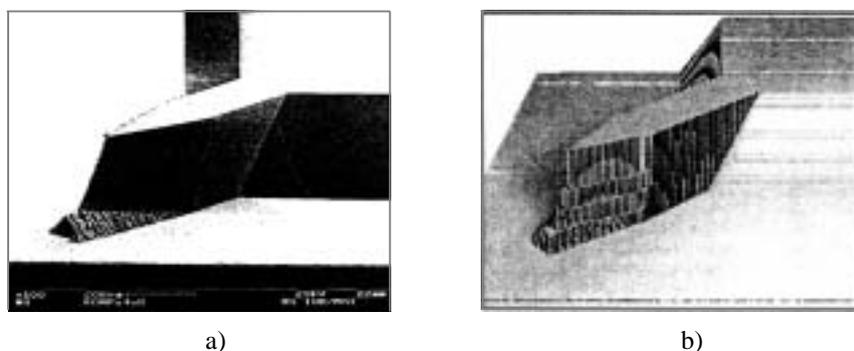
Odorientowanie, spontaniczna nukleacja i boczne przesuwanie się schodków powodują więc trawienie płaszczyzn wolno trawiących się. W praktyce modele takie

dotyczą trawienia płaszczyzny (111), bardzo odpornej na działanie czynnika trawiącego przez swoją specyficzną konfigurację wiązań. Na podstawie obserwacji mikroskopowych i badań *in situ* stwierdzono, że na płaszczyznach bliskich (111) powstają schodki o krawędziach ułożonych wzdłuż kierunków $\langle 110 \rangle$, przesuwanie się z różną szybkością w różnych kierunkach $\langle 121 \rangle$ (rys. 2.7.12). Trawienie zainicjowane na płaszczyźnie (111) przez usunięcie z niej atomu (lub grupy atomów) powoduje pojawienie się różnych typów wiązań w dwóch przeciwnych kierunkach krystalograficznych $\langle 121 \rangle$. W kierunku $[-12-1]$ obserwuje się dwa wolne wiązania, (jak na płaszczyźnie (100)), umożliwiające kontynuowanie trawienia poprzez kolejne etapy (1–5 – rys. 2.7.12) przesuwania się płaszczyzny bocznej, w kierunku $[1-21]$ atomy charakteryzują się jednym wolnym wiązaniem (jak na (111)), co powoduje znaczne ograniczenie szybkości usuwania atomów [5, 78, 109, 141, 149, 188].



Rys. 2.7.12. Model trawienia płaszczyzny (111) przez przesuwanie się schodków w wybranych kierunkach $\langle 121 \rangle$: a) kolejne etapy (1–5) usuwania atomów z dwoma wolnymi wiązaniami, poczynając od miejsca nukleacji, b) rzut stereograficzny na płaszczyznę (111) z zaznaczonymi kierunkami $\langle 121 \rangle$

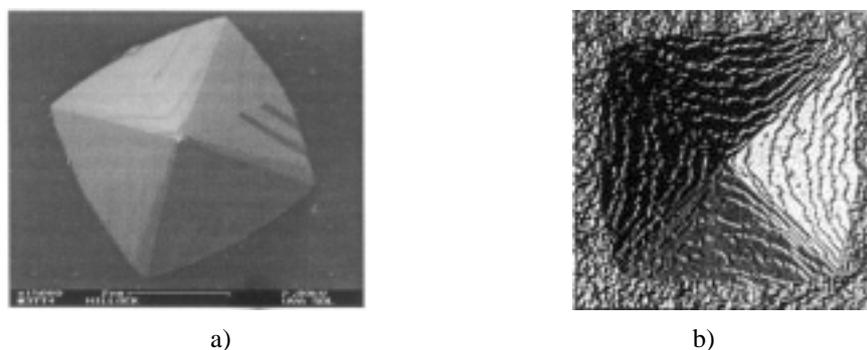
Bardziej skomplikowana staje się analiza schodków powstających na strukturach trójwymiarowych. Źródłem dodatkowych schodków staje się wówczas krawędź, a zwłaszcza narożnik maski, a także krawędź przecięcia się dwóch płaszczyzn położonych w pobliżu płaszczyzny (111). Opisanie kształtów struktur otrzymanych w niektórych roztworach wymaga zastosowania tego modelu, ze względu na wyraźnie schodkową powierzchnię niektórych ujawniających się płaszczyzn. Tak jest na przykład w przypadku narożników wypukłych struktur trawionych w KOH z użyciem typowej, kwadratowej maski, ułożonej na powierzchni (100) wzdłuż kierunków $\langle 110 \rangle$. Model schodkowy zastosowany do komputerowej symulacji trawienia takiej struktury pokazuje, że istnieje duża zgodność symulacji z rzeczywistymi kształtami naroża (rys. 2.7.13). Wymaga to jednak zastosowania modelu schodkowego do symulacji trawienia również innych płaszczyzn niż (111) [150].



Rys. 2.7.13. Trawienie narożnika z maską kompensacyjną na podłożu (100) [150]:
a) obraz mikroskopowy rzeczywistej struktury, b) wynik symulacji metodą schodkową

Model schodkowy jest także stosowany do wyjaśnienia i symulacji kształtów małych, piramidalnych struktur, tworzących się spontanicznie na trawionych powierzchniach (piramidalnych pagórków, tzw. hillocków) (rys. 2.7.14). Piramidy te są ograniczone płaszczyznami zbliżonymi do płaszczyzn {111}. Ich niekontrolowana obecność powoduje znaczne pogorszenie jakości powierzchni, dlatego opisanie mechanizmu ich powstawania, połączone z komputerową symulacją, ma niezwykle istotne znaczenie. Przyczyny powstawania hillocków i warunki, w jakich powstają, omówiono w rozdziale 3. Symulację komputerową ich tworzenia się, z zastosowaniem modelu bocznego trawienia schodków, przedstawili autorzy publikacji [60, 113, 183]. W modelach tych zakłada się, że schodki są „uwalniane” z krawędzi i z wierzchołków piramid. Można wykazać, że piramidy są stabilne, gdy schodki na płaszczyznach (111) „odbiegają” szybciej niż są dostarczane [60].

Model schodkowy jest jednym z kilku przedstawionych modeli trawienia anizotropowego, odgrywa jednak znaczącą rolę w wielu przypadkach, gdy trudno jest opisać zjawisko za pomocą innych modeli.



Rys. 2.7.14. Piramidki powstające w wyniku trawienia anizotropowego na płaszczyźnie (100): a) obraz mikroskopowy, b) symulacja komputerowa metodą schodkową [183]

Pokazano kilka różnych sposobów modelowania trawienia anizotropowego. Zastosowanie każdego z tych modeli do symulacji pewnego wycinka struktury daje zadowalające rezultaty. Najbardziej naturalnym sposobem symulacji trawienia jest model geometryczny, w którym korzysta się z rzeczywistych wartości szybkości trawienia różnych płaszczyzn krystalograficznych. Jest on doskonałym sposobem symulowania kształtów dużych struktur, ograniczonych wyraźnie zarysowanymi płaszczyznami. Trudności pojawiają się jednak podczas symulowania struktur o bardziej skomplikowanych kształtach, ograniczonych wieloma płaszczyznami, przecinającymi się pod różnymi (wklęsłymi i wypukłymi) kątami. Niezbędne są wówczas bardziej precyzyjne modele atomistyczne, realizujące usuwanie pojedynczych atomów, które wymagają jednak ogromnych mocy obliczeniowych komputera, nie mogą więc być stosowane do symulacji trawienia dużych struktur. Przedstawiony model schodkowy doskonale odwzorowuje trawienie płaszczyzn wokół kierunków $\langle 111 \rangle$. Płaszczyzny te można potraktować jako odorientowane płaszczyzny $\{111\}$, co umożliwia np. symulację trawienia narożnika zorientowanego w kierunku $\langle 100 \rangle$. Pomimo licznych ograniczeń, narzędzie, jakim jest symulacja struktur, odgrywa znaczącą rolę w dziedzinie projektowania i technologii urządzeń półprzewodnikowych.

Przedstawione modele symulujące trawienie mogą być używane także w nieco odmiennej roli. Zamiast symulowania kształtu struktury na podstawie przyjętych szybkości trawienia, mogą one posłużyć do określenia szybkości trawienia na podstawie uzyskanej zgodności wyników symulacji i kształtu rzeczywistej struktury. Przykładem mogą być szybkości trawienia wyznaczone na podstawie podtrawienia maski w różnych kierunkach krystalograficznych, których podstawą uzyskania jest model Wulffa–Jacodine’a. Na podstawie specjalnie skonstruowanych masek, wykorzystując ten model, wielu autorów uzyskuje odpowiednie bazy danych [187, 197]. Podobnie do weryfikacji szybkości trawienia mogą służyć struktury symulowane metodą geometryczną [201, 212]. Autorzy niektórych prac [70, 72, 196] do porównania wykresów biegunowych szybkości trawienia struktury wytrawionej i struktury zamodelowanej

stosują symulację struktury koła wagonowego. Są to symulacje oparte na modelach atomistycznych.

Warunki uzyskiwania zgodności symulacji z rzeczywistym przebiegiem procesu rzucają pewne światło na sam mechanizm trawienia. Wnioski płynące z symulacji mogą więc z powodzeniem służyć badaniom zjawiska anizotropii. Dalszy rozwój metod symulacyjnych wymaga jednak coraz głębszego zrozumienia tego zjawiska, potwierdzonego badaniami eksperymentalnymi. Istnieją więc dwa odrębne nurty analizy tego samego procesu, niezwykle istotne dla siebie nawzajem, świadczące o nowym podejściu do rozwiązywania trudnych zagadnień.

3. Charakterystyka anizotropowego trawienia krzemu w wybranych roztworach alkalicznych

Ogólną charakterystykę roztworów do trawienia anizotropowego przedstawiono w podrozdziale 2.1. Poniżej przedstawiono wyniki badań dotyczących wybranych roztworów zarówno I, jak i II rodzaju. Roztwory I rodzaju scharakteryzowano na podstawie analizy wyników trawienia w KOH – najpowszechniej stosowanym roztworze do trawienia anizotropowego (wyniki uzyskane w NaOH posłużą jedynie do porównania rezultatów trawienia w czystych wodorotlenkach). Jako roztwory II rodzaju przedstawiono roztwory wymienionych wodorotlenków nasycone alkoholem izopropylowym, a także innymi alkoholami. Dodanie alkoholu powoduje znaczną zmianę właściwości takich roztworów w porównaniu z właściwościami czystych wodorotlenków, co znacznie zwiększa możliwości ich stosowania. Oprócz nich jako typowy roztwór II rodzaju scharakteryzowano roztwór TMAH. Szybkość trawienia w tych roztworach porównano z wynikami trawienia w wodorotlenkach metali cięższych niż potas, w celu pokazania związku między różnymi roztworami II rodzaju.

Użytecznymi cechami charakteryzującymi roztwór są szybkość trawienia i gładkość uzyskanych powierzchni, dlatego głównie tym zagadnieniom poświęcono ten rozdział. Prezentowane wyniki szczegółowo omówiono w opublikowanych pracach autorki [23, 26, 199, 202, 203, 206, 209, 210, 211, 214, 216, 217].

3.1. Analiza szybkości trawienia krzemu w wybranych roztworach alkalicznych

W doświadczeniach stosowano podłoża krzemowe o typowych koncentracjach domieszek (od 0,1 do kilku Ω cm). Eksperymenty wykonywano w termostatowanym naczyniu (ze stabilizacją temperatury ± 1 °C) wyposażonym w chłodnicę zwrotną zapewniającą stabilny skład roztworu. Trawiono struktury przez maskę testową o specjalnej konstrukcji, przedstawioną w podrozdziale 2.5.2. Wymiary struktur wynosiły 100, 200, 400 μ m. Materiałem maskującym był dwutlenek krzemu (SiO_2), uzyskany metodą utleniania termicznego. Odwzorowanie masek uzyskiwano typową metodą fotolitografii. W

większości doświadczeń stosowano podłoża o orientacji (100), a szybkość trawienia płaszczyzn (hkl) wyznaczano metodą podtrawiania maski (p. 2.5.2). Nieliczne podłoża o nietypowych orientacjach (np. (110)) stosowano jedynie do weryfikacji wyników.

Warunki trawienia w poszczególnych roztworach przedstawiono poniżej.

➤ Trawienie w roztworach KOH realizowano w zakresie stężeń $3\div 15$ M ($15\div 53\%$), w temperaturze $60\div 90$ °C. Dla porównania rezultatów trawienia w czystych wodorotlenkach przeprowadzono również pewne (znacznie mniej systematyczne) badania trawienia w roztworach NaOH; miały one na celu jedynie weryfikację postulowanych uogólnień.

➤ Doświadczenia w roztworach KOH+IPA przeprowadzono w analogicznym zakresie stężeń $3\div 15$ M ($15\div 53\%$) w temperaturze $60\div 80$ °C (ze względu na niską temperaturę wrzenia alkoholu). Stosowano roztwory nasycone alkoholem izopropylowym. Badano także roztwory nasycone innymi (cięższymi) alkoholami dla wybranych składów wodorotlenku.

➤ Trawienia w roztworach TMAH wykonano w zakresie stężeń $0,5\div 2,5$ M ($5\div 25\%$ – największe dostępne stężenie handlowe) w temperaturze $70\div 90$ °C.

➤ Dodatek izopropanolu ($5\div 40\%$) do roztworu TMAH powodował zwężenie zakresu stosowanych stężeń do $0,5\div 2,2$ M ($5\div 23\%$) i temperatury do $70\div 80$ °C.

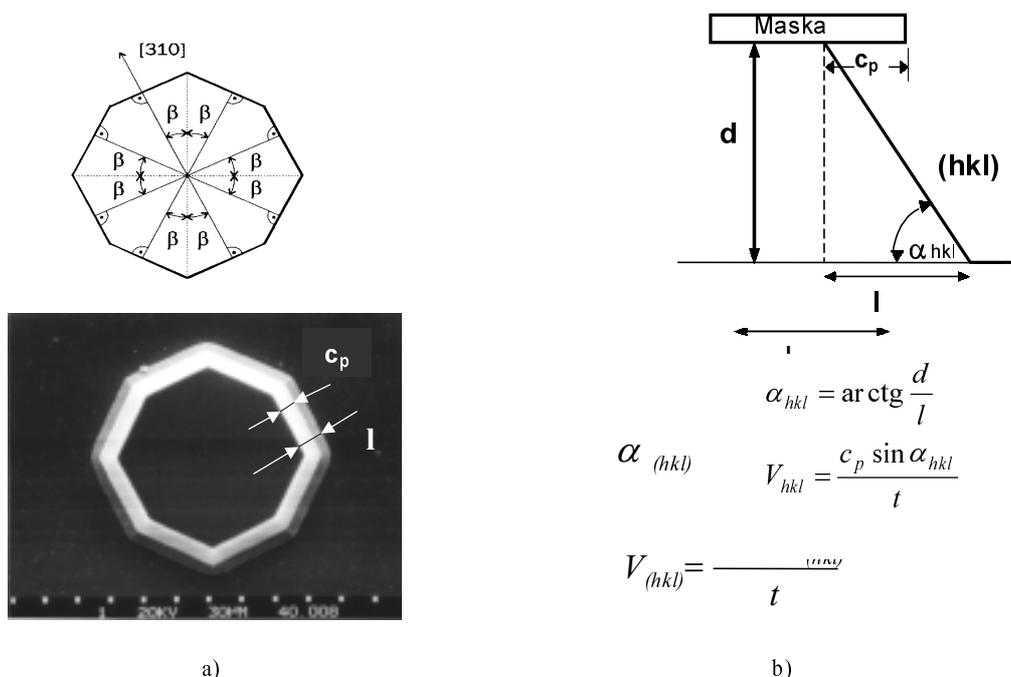
Struktury trawiono przez maski narzucające kierunki trawienia: $\langle 110 \rangle$, $\langle 100 \rangle$, $\langle 210 \rangle$, $\langle 310 \rangle$, $\langle 410 \rangle$. Kierunki te zaznaczono na rzucie stereograficznym na płaszczyznę (100) (rys. 2.5.6). Dla uproszczenia w dalszej części pracy rodzina kierunków $\langle uvw \rangle$ oznaczana będzie jako $[uvw]$, rodzina płaszczyzn $\{hkl\}$ jako (hkl) , ze względu na ich identyczne właściwości. Rozważania można sprowadzić do I ćwiartki rzutu stereograficznego w wyniku czterokrotnej symetrii płaszczyzny (100). Wszystkie parametry niezbędne do obliczeń wyznaczano na podstawie kształtów wytrawionych struktur. Pomiary głębokości trawienia, służące do określenia szybkości trawienia podłoża Si(100) i do identyfikacji płaszczyzn ujawniających się podczas trawienia (określenia ich kąta nachylenia w stosunku do podłoża), wykonywano za pomocą czujnika mikrometrycznego z dokładnością $0,5$ μm . Wielkość podtrawienia maski i inne parametry, wynikające z rzutu wytrawionej struktury na płaszczyznę podłoża, wyznaczano za pomocą pomiarów mikroskopowych, z zależności przedstawionych na rysunku 3.1.1.

W każdym z analizowanych kierunków mogą się ujawnić podczas trawienia potencjalnie wszystkie płaszczyzny należące do pasa krystalograficznego o osi prostopadłej do tego kierunku. Zgodnie z przyjętym modelem trawienia (opisanym w p. 2.7.2), odnoszącym się zarówno do struktur wklęsłych, jak i wypukłych, ściany boczne struktury są płaszczyznami o najmniejszej szybkości trawienia spośród płaszczyzn należących do kierunku krystalograficznego narzuconego przez maskę.

Na podstawie analizy tych struktur wytrawionych w różnych roztworach można więc:

- wskazać płaszczyzny o najmniejszej szybkości trawienia w określonych kierunkach krystalograficznych i w określonych roztworach,
- wyznaczyć ich szybkości trawienia,

➤ określić relacje pomiędzy szybkościami trawienia płaszczyzn z określonego pasa krystalograficznego.



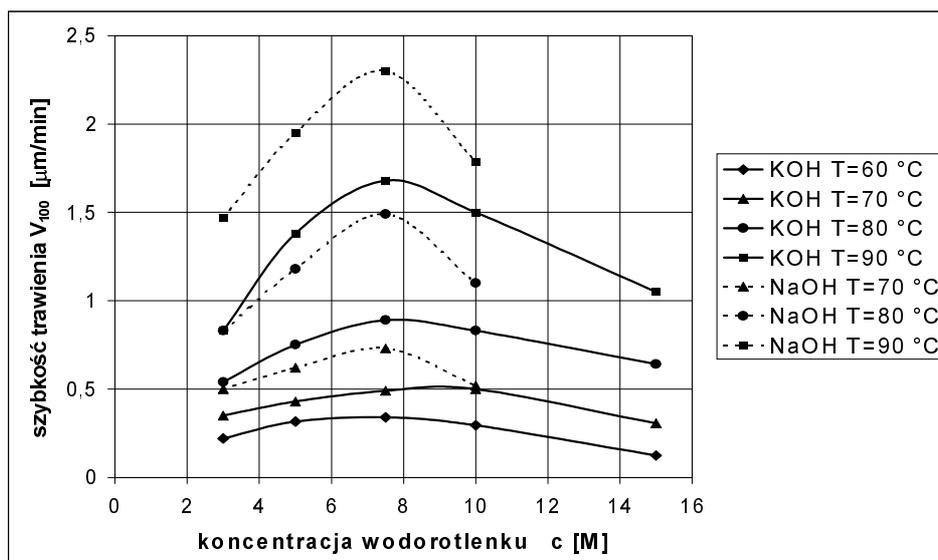
Rys. 3.1.1. Przykład pomiarów mikroskopowych służących do wyznaczenia szybkości trawienia:
a) maski do trawienia i mikroskopowy obraz wytrawionej struktury,
b) sposób wyznaczenia szybkości trawienia

3.1.1. Szybkość trawienia Si (hkl) w wodorotlenkach nieorganicznych i w roztworach TMAH

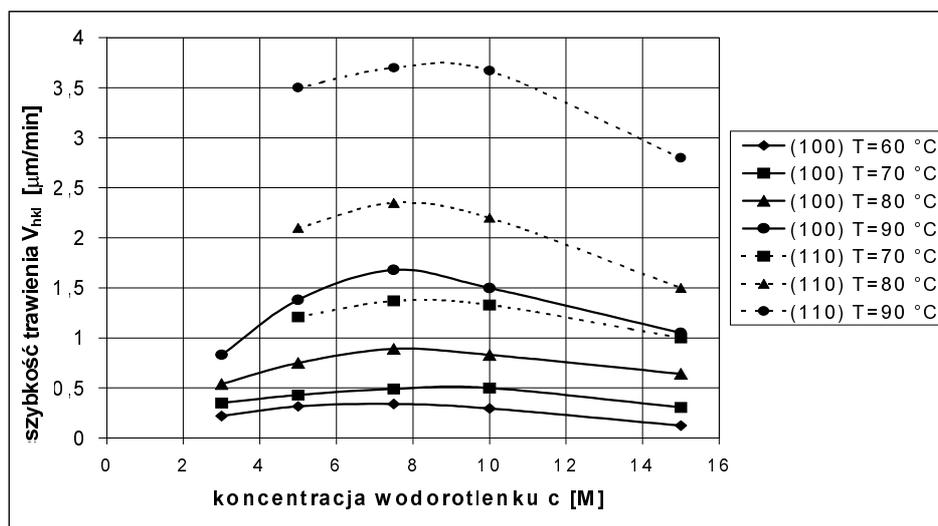
Wpływ temperatury i stężenia roztworów KOH i NaOH na szybkość trawienia płaszczyzny (100) pokazano na rysunku 3.1.2. Otrzymane wyniki są porównywalne z wynikami uzyskanymi przez innych autorów [125, 156, 170]. Kształt krzywych jest zgodny z teoretycznymi rozważaniami, przedstawionymi w podrozdziale 2.4, w którym szczegółowo uzasadniono przyczyny takiego charakteru przebiegu wykresów. Na rysunku 3.1.3 porównano szybkość trawienia płaszczyzny (100) i (110).

Z zaproponowanego przez autorkę modelu trawienia (p. 2.6, [217]) wynika, że płaszczyzna (110) jest płaszczyzną trawioną najszybciej spośród płaszczyzn należących do pasów krystalograficznych [110] i [100]. Na rysunku widać, że szybkość jej trawienia jest ponad dwukrotnie większa niż szybkość trawienia płaszczyzny (100). Struktury o krawędziach prostopadłych do kierunków [110] i [100] ograniczone były odpowiednio płaszczyznami (111) i (100) prostopadłymi do podłoża, co oznacza, że są to płaszczyzny o najmniejszej szybkości trawienia w tych pasach krystalograficznych. Płaszczyzna

(111) jest bezwzględnie najwolniej trawioną się płaszczyzną we wszystkich roztworach i fakt jej pojawiania się w kierunkach [110] jest powszechnie znany. Wynika stąd jednak, że metodą podtrawiania maski nie można wyznaczyć szybkości trawienia płaszczyzny (110), dlatego szybkości przedstawione na wykresie 3.1.3 wyznaczone przez bezpośrednie pomiary głębokości wytrawienia podłoży (110).

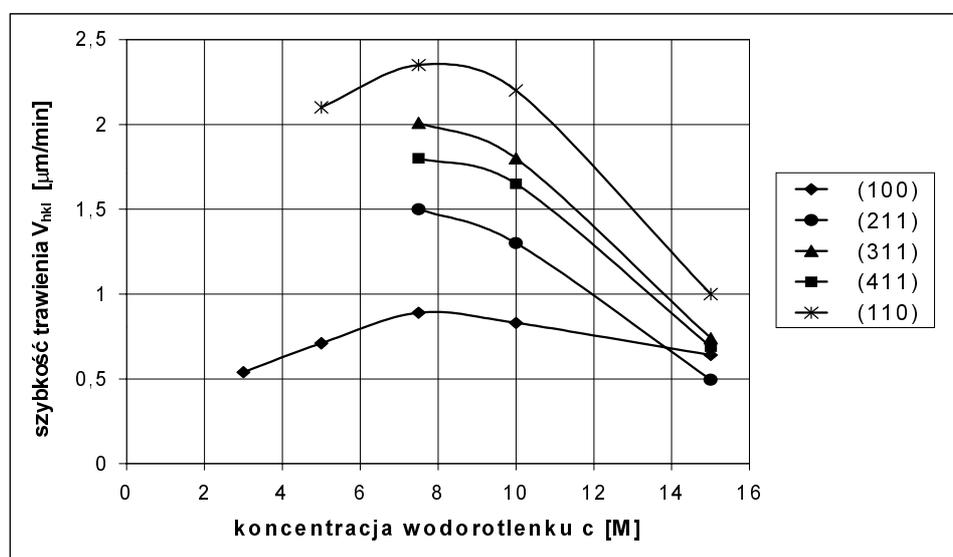


Rys. 3.1.2. Szybkość trawienia płaszczyzny Si (100) w roztworach KOH i NaOH [21]



Rys. 3.1.3. Szybkość trawienia płaszczyzn Si (100) i Si (110) w roztworze KOH [21]

Płaszczyzna (100) stanowi też pewne lokalne minimum szybkości trawienia, a jej najmniejsza szybkość trawienia wśród płaszczyzn w kierunku [100] wynika z przedstawianych w podrozdziale 2.6 modeli. W pozostałych kierunkach krystalograficznych [210], [310] i [410] struktury wyspowe ograniczone były dwiema płaszczyznami z każdego pasa krystalograficznego, przy czym płaszczyzny przyległe do górnej części wyspy były gładkie i regularne, co pozwalało na ich zidentyfikowanie i wyznaczenie szybkości trawienia, w pobliżu dna wyspy struktury przybierały natomiast kształty tak nieregularne, że przypisanie im określonych płaszczyzn było niemożliwe. Na rysunku 3.1.4 przedstawiono więc szybkości trawienia jedynie jednej płaszczyzny z każdego pasa krystalicznego. Płaszczyzny te zidentyfikowano jako (211), (311), (411).



Rys. 3.1.4. Szybkość trawienia płaszczyzn Si (hkl) w roztworze KOH, $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ [210]

Zgodnie z oczekiwaniami, szybkości trawienia tzw. płaszczyzn wysokowskaźnikowych (211), (311), (411) są mniejsze niż szybkość trawienia płaszczyzny (110). Wszystkie ujawnione płaszczyzny mają maksimum szybkości trawienia w funkcji stężenia roztworu i generalnie można zaobserwować w tych roztworach zależność $V_{hkl} > V_{100}$. Wykazują więc one cechy roztworów sklasyfikowanych wcześniej jako roztwory I rodzaju (p. 2.1).

Przy niewielkich stężeniach wodorotlenku wszystkie struktury były tak nieregularne (anizotropia znacznie malała), że zidentyfikowanie płaszczyzn na ściankach bocznych tych struktur było niemożliwe. Przykłady struktur otrzymywanych w różnych roztworach pokazano w rozdziale 4.

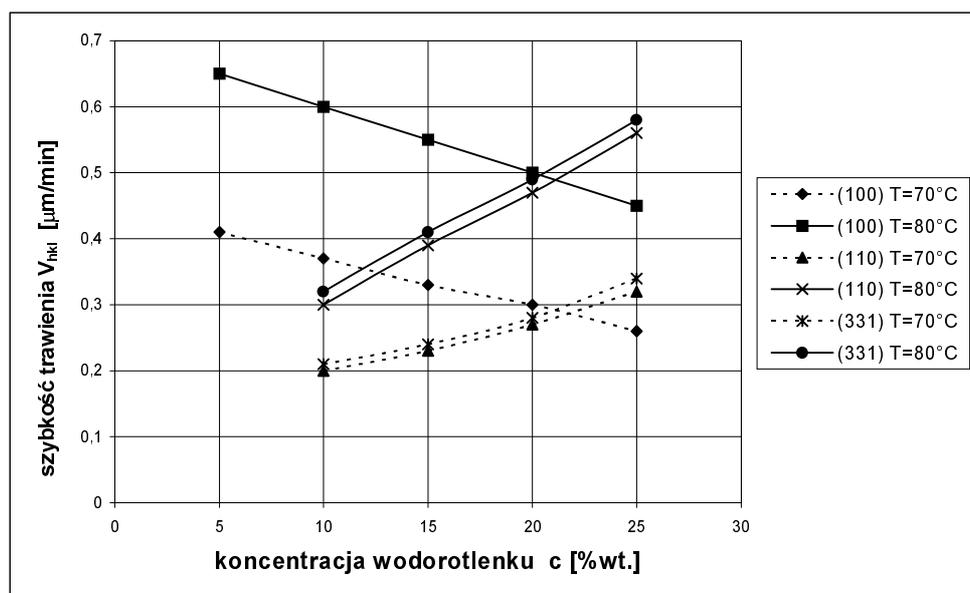
Aby przeanalizować wpływ kationów metali cięższych niż sód i potas, zawartych w roztworach wodorotlenków, na przebieg trawienia krzemu, posłużono się

wynikami innych autorów [69, 77, 85, 185, 190, 199]. Publikowane wyniki badań trawienia w wodorotlenkach rubidu i cezu są najczęściej oparte na trawieniu sfery (p. 2.5.3) i zawierają dane dotyczące głównie trawienia płaszczyzny (100). Wyniki dotyczące szybkości trawienia innych płaszczyzn krystalograficznych są często niepełne, możliwe więc było prześledzenie jedynie ogólnych tendencji w przebiegu krzywych szybkości trawienia płaszczyzn (100) i (110). Wyniki wskazują, że w roztworach wodorotlenków zawierających ciężkie jony (Rb^+ , Cs^+) szybkość trawienia płaszczyzny (110) przy niewielkich koncentracjach wodorotlenku jest mniejsza niż szybkość trawienia płaszczyzny (100). W przypadku roztworu RbOH – w temperaturze $70\text{ }^\circ\text{C}$ – stosunek $V_{110}/V_{100} = 0,5$ przy koncentracji 25%, a $V_{110}/V_{100} = 1,5$ przy koncentracji 50%. Podobne tendencje obserwowano dla CsOH – w temperaturze $50\text{ }^\circ\text{C}$ – stosunek $V_{110}/V_{100} = 0,2$ przy koncentracji 10%, a $V_{110}/V_{100} = 2,9$ przy koncentracji 50%. W podrozdziale 2.4 podano oszacowane stężenia molowe tych roztworów (rys. 2.4.2, tab. 2.3). W przeciwieństwie do roztworów zawierających lekkie jony, nie obserwuje się maksymalnej szybkości trawienia V_{100} . Wyniki te różnią się od wcześniej przedstawionych wyników dla KOH i NaOH .

Szybkość trawienia płaszczyzny (100) i płaszczyzn stanowiących ściany boczne struktur trawionych w wodorotlenku tetrametyloamoniowym (TMAH) w funkcji temperatury i stężenia roztworu pokazano na rysunku 3.1.5. Zwiększenie koncentracji TMAH w zakresie stężeń $5\div 25\%$ ($0,5\div 2,5\text{ M}$) powoduje nieznaczne zmniejszenie szybkości trawienia płaszczyzny (100). Podobne zjawisko obserwuje się w innych roztworach organicznych [67, 156]. Ze względu na fakt, że są to stężenia znacznie mniejsze niż stężenia KOH , nie należy raczej wiązać tego spadku szybkości ze zjawiskiem hydratacji jonów, uwzględnianym przy dużych stężeniach wodorotlenków nieorganicznych (p. 2.3). Maksimum szybkości trawienia w roztworach TMAH jest obserwowane przy stężeniach mniejszych niż 5% [177]. Wynika stąd, że nieznaczna koncentracja jonów OH^- jest wystarczająca do trawienia krzemu z szybkością porównywalną do szybkości w kilkumolowym KOH . Jest to między innymi potwierdzeniem modelu zaproponowanego przez Seidla i in. (p. 2.2), którzy twierdzą, że w procesie trawienia uczestniczą głównie jony OH^- powstające na granicy faz krzem–roztwór, wskutek redukcji wody przez elektrony z pasma przewodnictwa. Charakterystyczne dla tego roztworu jest również to, że w wyniku trawienia na ścianach bocznych struktur pojawiły się inne niż w KOH płaszczyzny wysokowskaźnikowe i zasadniczo inny jest przebieg zmiany ich szybkości w funkcji stężenia roztworu. Przy niezbyt wysokich koncentracjach TMAH ($5\div 20\%$) zamiast płaszczyzn (100), (311), (411) w rozważanych kierunkach ujawniły się płaszczyzny (110), (331), (441), co świadczy, że w roztworach tych $V_{110} < V_{100}$, $V_{331} < V_{311}$, $V_{441} < V_{411}$. Płaszczyzna (221) nie ujawnia się na trawionych strukturach testowych typu mesa (rys. 3.1.1), zamiast niej pojawia się płaszczyzna (331), co świadczy o tym, że szybkość trawienia w kierunkach $\langle 210 \rangle$ jest znacznie mniejsza niż w pozostałych kierunkach.

Podobne obserwacje poczynili wcześniej Shikida i in. [161]. Przy niewielkich stężeniach TMAH szybkość trawienia płaszczyzn wysokowskaźnikowych jest znacznie

mniejsza niż V_{100} , szybkość ta zwiększa się ze wzrostem stężenia i osiąga wartość porównywalną z V_{100} dla około 20% TMAH. W 25% TMAH na ścianach bocznych struktur pojawiły się, oprócz wyżej wymienionych płaszczyzn, płaszczyzny (211), (311), (411), co wskazuje, że $V_{331} \approx V_{311}$, $V_{441} \approx V_{411}$ itd.

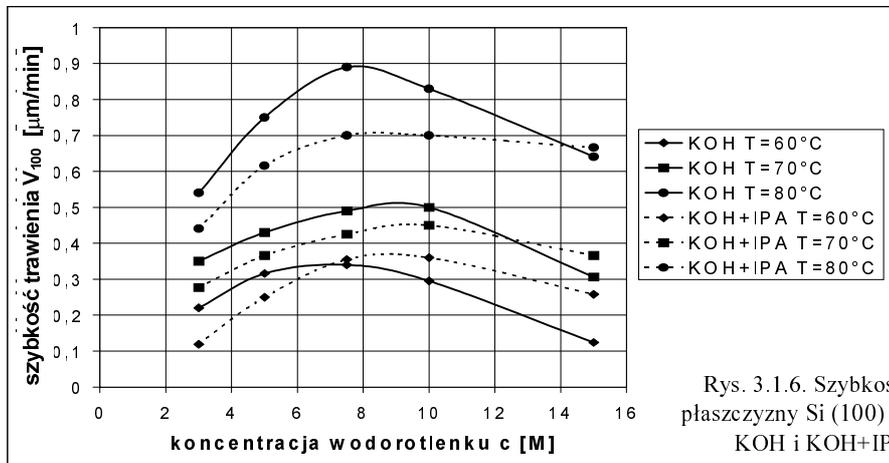


Rys. 3.1.5. Szybkość trawienia płaszczyzn Si (hkl) w roztworze TMAH [210]

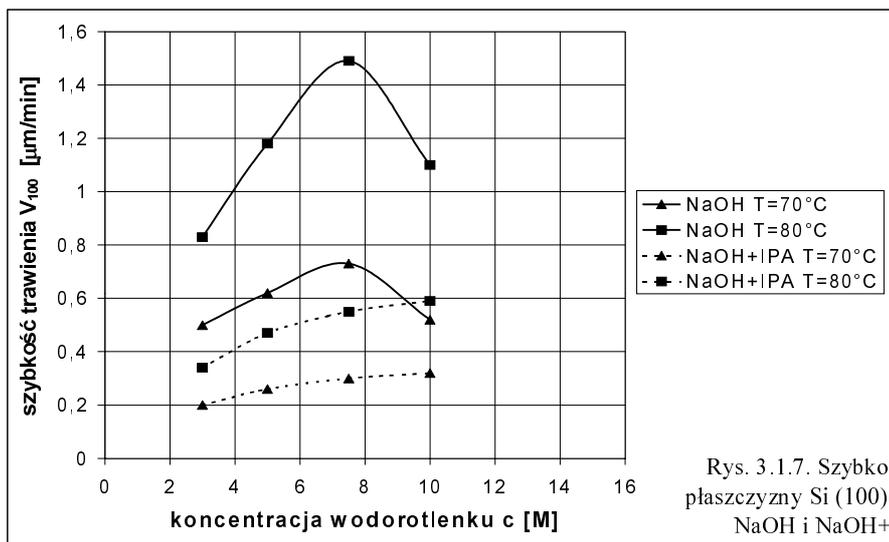
Charakter zmian szybkości trawienia różnych płaszczyzn (V_{100} i V_{hkl}) w funkcji koncentracji dla roztworów TMAH jest odmienny niż dla roztworów KOH i NaOH, istnieje natomiast pewne podobieństwo między roztworami TMAH, RbOH i CsOH, co wskazuje, że tę ostatnią grupę roztworów można zakwalifikować do roztworów II rodzaju (zgodnie z klasyfikacją wprowadzoną w p. 2.1).

3.1.2. Wpływ alkoholu izopropylowego na szybkość trawienia Si (hkl)

Ze względu na małą rozpuszczalność alkoholu izopropylowego (IPA) w roztworach KOH (2÷12% w zależności od koncentracji roztworu [125]) i dużą jego lotność w temperaturach stosowanych w procesie trawienia istnieją ograniczone możliwości analizowania wpływu koncentracji IPA na przebieg trawienia. Stosowane w doświadczeniach roztwory KOH+IPA i NaOH+IPA zawierały izopropanol na poziomie nasycenia (izopropanol był dodawany do roztworu w nadmiarze), co zapewniało stabilność jego koncentracji. Wpływ alkoholu na szybkość trawienia płaszczyzny (100) w zależności od stężenia wodorotlenku i temperatury pokazano na rysunkach 3.1.6 i 3.1.7.



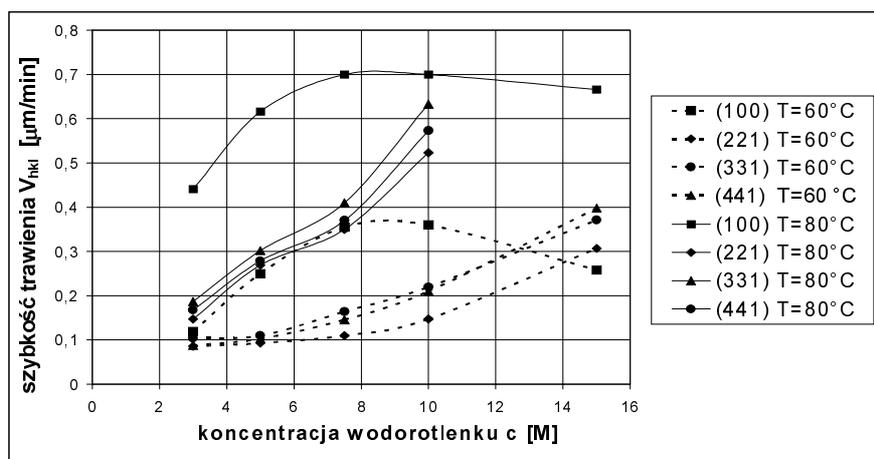
Rys. 3.1.6. Szybkość trawienia płaszczyzny Si (100) w roztworach KOH i KOH+IPA [210]



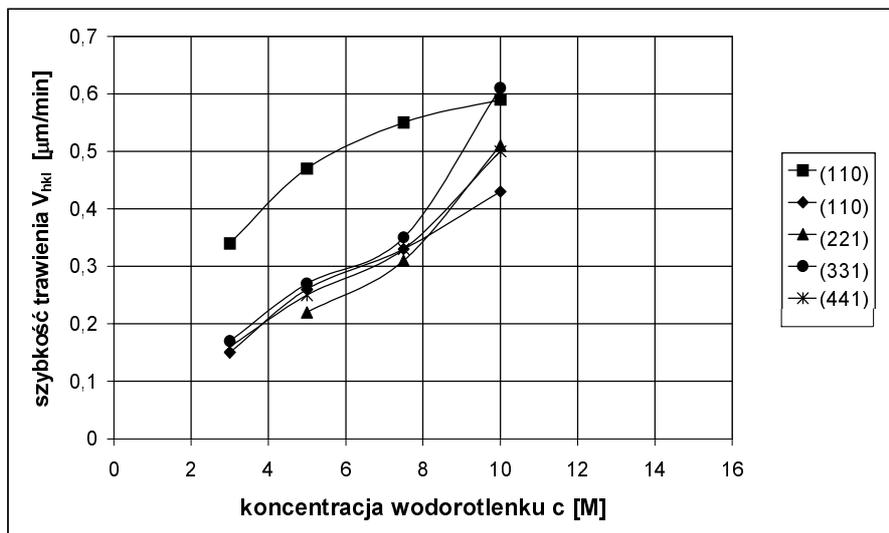
Rys. 3.1.7. Szybkość trawienia płaszczyzny Si (100) w roztworach NaOH i NaOH+IPA [21]

Izopropanol powoduje nieznaczne zmniejszenie szybkości trawienia tej płaszczyzny w przypadku roztworów KOH (od kilku do kilkunastu procent, w zależności od stężenia wodorotlenku), w roztworach NaOH redukcja szybkości trawienia jest znacznie większa. Zaobserwowano, że spadek szybkości trawienia płaszczyzny (100) ze wzrostem koncentracji, przy dużych koncentracjach wodorotlenku, jest znacznie mniejszy w roztworach z IPA niż w czystych roztworach KOH i NaOH. Przy bardzo dużych koncentracjach (15 M) szybkość trawienia w roztworach z IPA jest większa niż w czystym wodorotlenku, przy czym różnica ta jest tym większa, im niższa jest temperatura. Nie ma powodu przypuszczać, że izopropanol przyspiesza trawienie, szczególnie przy tak dużych koncentracjach wodorotlenku, gdy jego zawartość w roztworze jest minimalna. (Badania *in situ* potwierdzają, że izopropanol nie bierze udziału w procesie trawienia

[115]). Może on natomiast zapobiegać spadkowi szybkości trawienia. Jeżeli prawdziwa jest koncepcja, że zmniejszenie szybkości trawienia przy dużych koncentracjach wodorotlenku wiąże się z hydratacją jonów, a więc spadkiem koncentracji wody w roztworze, to można sądzić, że zwiększenie szybkości trawienia w roztworach z IPA wiąże się z utrudnieniem hydratacji jonów lub uwalnianiem cząsteczek wody przy powierzchni krzemu pod wpływem IPA. Wpływ alkoholu izopropylowego na szybkość trawienia płaszczyzn wysokowskaźnikowych w roztworach KOH i NaOH przedstawiono na rysunkach 3.1.8 i 3.1.9.



Rys. 3.1.8. Szybkość trawienia płaszczyzn Si (*hkl*) w roztworze KOH+IPA [210]



Rys. 3.1.9. Szybkość trawienia płaszczyzn Si (*hkl*) w roztworze NaOH+IPA w temperaturze 80 °C [21]

W wyniku przeprowadzonych doświadczeń można zaobserwować dwa charakterystyczne zjawiska:

➤ płaszczyznami o najmniejszej szybkości trawienia w analizowanych pasach krystalograficznych są płaszczyzny (110), (221), (331), (441), a nie płaszczyzny (100), (211), (311), (411), jak w czystych wodorotlenkach,

➤ szybkości trawienia ujawniających się płaszczyzn są kilka razy mniejsze niż szybkość trawienia płaszczyzny (100), w przeciwieństwie do płaszczyzn ujawnionych w czystych wodorotlenkach.

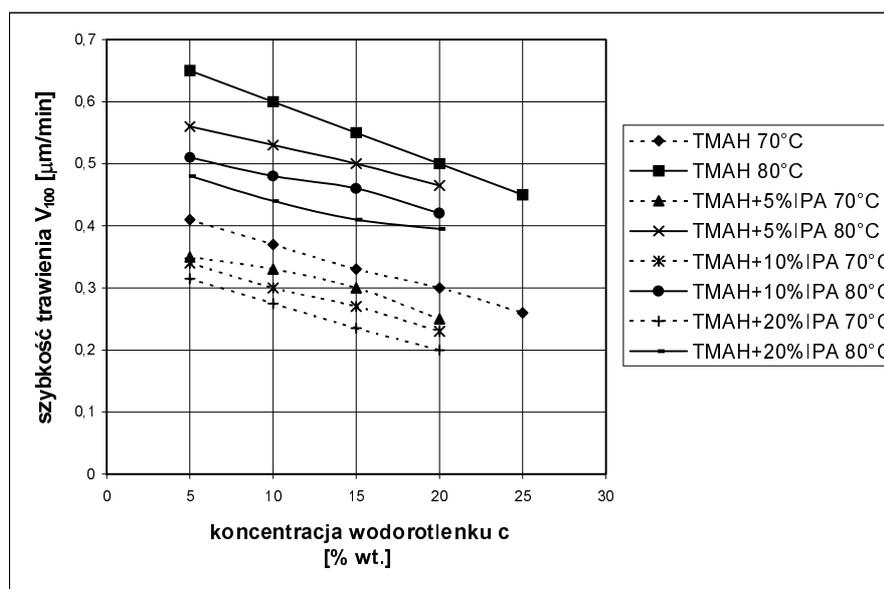
Izopropanol powoduje więc znaczną redukcję szybkości trawienia niektórych płaszczyzn krystalograficznych. Płaszczyzny te w dalszej części pracy nazywane są płaszczyznami (*hh1*). Szybkości trawienia ujawnionych płaszczyzn są najmniejsze przy małych stężeniach wodorotlenków, a ich wartości jedynie nieznacznie różnią się od siebie. Ze wzrostem koncentracji szybkości te zwiększają się i ostatecznie osiągają wartość równą V_{100} . Przy dużych koncentracjach wodorotlenku można zaobserwować różnice w szybkości trawienia ujawnionych płaszczyzn: najmniejszą szybkość trawienia ma płaszczyzna (110), a największą płaszczyzna (331). Znajduje to swoje odbicie w kształtach trawionych struktur, co pokazano w rozdziale 4.

Ze względu na to, że ze wzrostem stężenia wodorotlenku rozpuszczalność IPA w roztworze maleje, można przypuszczać, że przy większych koncentracjach KOH zanika oddziaływanie IPA na płaszczyzny (*hh1*), ponieważ jego koncentracja jest zbyt mała i szybkości trawienia tych płaszczyzn stają się porównywalne z szybkościami w czystym KOH. Spadek temperatury powoduje, że efekt zmniejszania szybkości trawienia tych płaszczyzn, związany z obecnością cząsteczek IPA, mniej zależy od koncentracji KOH (krzywe szybkości trawienia płaszczyzn (*hh1*) rosną wolniej). Obniżenie temperatury wyraźnie sprzyja oddziaływaniu IPA na te płaszczyzny, co sugeruje, że zachodzi pewien adsorpcyjny mechanizm oddziaływania (zwiększenie adsorpcji przy spadku temperatury). Wzmoczone oddziaływanie IPA na wybrane płaszczyzny krystalograficzne wskazuje, że adsorpcja ta ma charakter selektywny i staje się przyczyną anizotropii trawienia. Skłania to do poszukiwania relacji między konfiguracją wiązań na tych płaszczyznach i mechanizmem oddziaływania IPA, co jest przedmiotem rozważań w dalszej części pracy.

Otrzymane przebiegi zmian szybkości trawienia w funkcji koncentracji w roztworach z dodatkiem IPA znacznie się różnią od zależności otrzymanych dla czystych wodorotlenków KOH i NaOH. Ze względu na kształt krzywych i ujawnione płaszczyzny przypominają raczej wyniki trawienia w roztworach TMAH, a więc roztworach II rodzaju.

W roztworach TMAH w analizowanym zakresie stężeń (znacznie mniejszych niż stężenia KOH) rozpuszczalność izopropanolu jest bardzo duża, możliwe więc było przeanalizowanie wpływu stężenia IPA na szybkość trawienia (rys. 3.1.10). Szybkość trawienia płaszczyzny (100) zmniejsza się po dodaniu IPA do roztworu TMAH, podobnie jak w roztworach KOH, zmniejszenie to jest jednak regularne w całym badanym zakresie stężeń (wykresy są prawie równoległe) i w przybliżeniu proporcjonalne

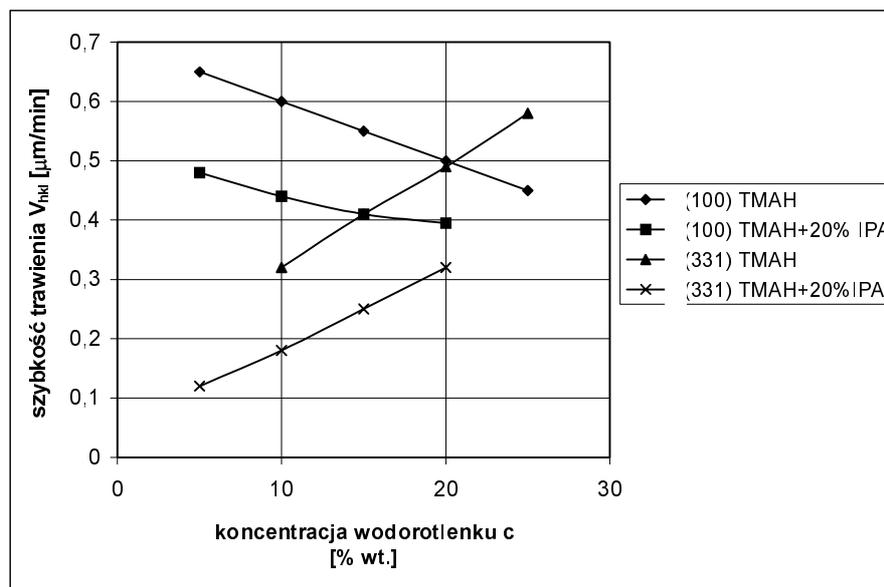
do koncentracji izopropanolu (zwłaszcza w przypadku małych koncentracji IPA). Daje się także zauważyć pewną zależność między zmniejszeniem szybkości spowodowanym zmianą koncentracji TMAH i zmianą koncentracji izopropanolu. Zwiększenie stężenia TMAH o 10% powoduje zmniejszenie szybkości trawienia o $0,1 \mu\text{m}/\text{min}$ i 10% dodatek IPA powoduje zmniejszenie szybkości trawienia o $0,1 \mu\text{m}/\text{min}$ (dokładne porównanie powinno być przeprowadzone w molach). Sugeruje to, że w procesie trawienia podobną rolę odgrywają cząsteczki IPA i TMAH, a dokładnie jony TMA^+ obecne w roztworze, oprócz jonów OH^- , w wyniku dysocjacji wodorotlenku tetrametyloamoniowego. Obecność dużych i ciężkich cząstek IPA i TMA^+ na powierzchni (100) ogranicza dostęp czynników trawiących, odpowiedzialnych za proces utleniania krzemu, obniżając w ten sposób szybkość trawienia. Dzięki temu można wytłumaczyć zarówno zmniejszenie szybkości trawienia ze wzrostem koncentracji TMAH, jak i po dodaniu IPA, przy czym oba te efekty się sumują, dając w rezultacie znaczne zmniejszenie szybkości trawienia.



Rys. 3.1.10. Szybkość trawienia płaszczyzny Si (100) w roztworze TMAH [210]

W roztworze TMAH z dodatkiem IPA ujawniają się takie same płaszczyzny wysokowskąznikowe jak w czystym TMAH. Na rysunku 3.1.11 pokazano przykładowo zmianę szybkości trawienia płaszczyzny (331). Zmniejszenie szybkości jej trawienia pod wpływem izopropanolu jest takie samo jak płaszczyzny (100). Adsorpcja IPA nie wykazuje charakteru anizotropowego, jak w przypadku roztworu $\text{KOH}+\text{IPA}$. Anizotropowy charakter wykazuje natomiast adsorpcja jonów TMA^+ , szczególnie przy niewielkich koncentracjach wodorotlenku ($V_{hkl} < V_{100}$, rys. 3.1.5 i 3.1.11). Przy koncen-

tracji TMAH około 20% selektywność adsorpcji zanika i szybkości trawienia tych płaszczyzn stają się porównywalne ($V_{hkl} \approx V_{100}$).



Rys. 3.1.11. Szybkość trawienia Si (hkl) w roztworach TMAH i TMAH+IPA [210]

Porównanie przedstawionych wykresów szybkości trawienia różnych płaszczyzn krystalograficznych w zależności od koncentracji wodorotlenku dla roztworów KOH, NaOH, TMAH, roztworów wzbogaconych o IPA i danych literaturowych dotyczących trawienia w RbOH i CsOH wskazuje, że jedynie trawienie w czystych roztworach KOH i NaOH wykazuje typowy przebieg, opisany i wyjaśniony w literaturze (p. 2.4). Charakteryzuje się on występowaniem maksimum i relacją $V_{hkl} > V_{100}$, przy czym płaszczyzny (hkl), ujawniające się w tym roztworze, to płaszczyzny (100), (211), (311), (411). Wszystkie pozostałe roztwory wykazują przy małych stężeniach wodorotlenku relację odwrotną – $V_{hkl} < V_{100}$ – i we wszystkich tych roztworach płaszczyznami (hkl) charakteryzującymi się małą szybkością trawienia są płaszczyzny o takich samych wskaźnikach Millera: (110), (221), (331), (441). Wskazuje to na występowanie jakiegoś dodatkowego mechanizmu, który należy uwzględnić podczas analizy trawienia anizotropowego. Na rysunku 3.1.12 przedstawiono schematyczne zestawienie krzywych szybkości trawienia płaszczyzn (100) i (110) w funkcji stężenia roztworu dla większości analizowanych roztworów. Ponieważ dane literaturowe i wyniki doświadczeń dotyczą najczęściej różnych temperatur, trudno jest bezpośrednio porównać ich wartości liczbowe. Pokazano więc jedynie ogólny przebieg krzywych, normalizując ich wartości w stosunku do maksymalnej szybkości trawienia w danym roztworze.

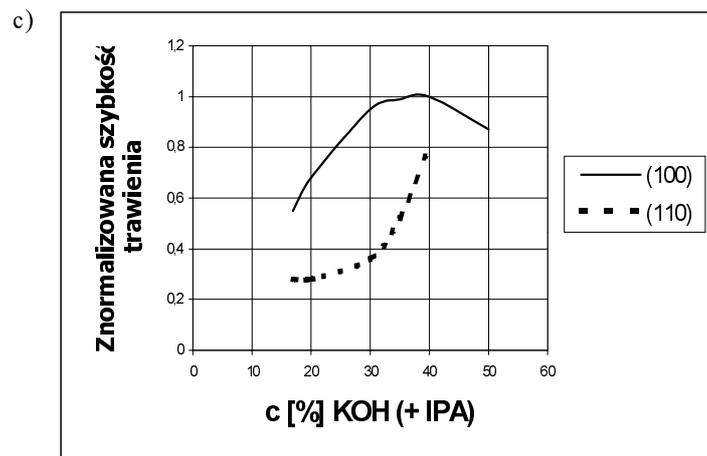
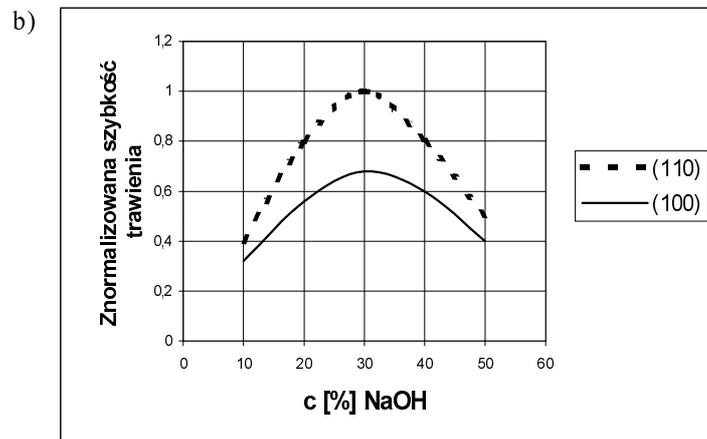
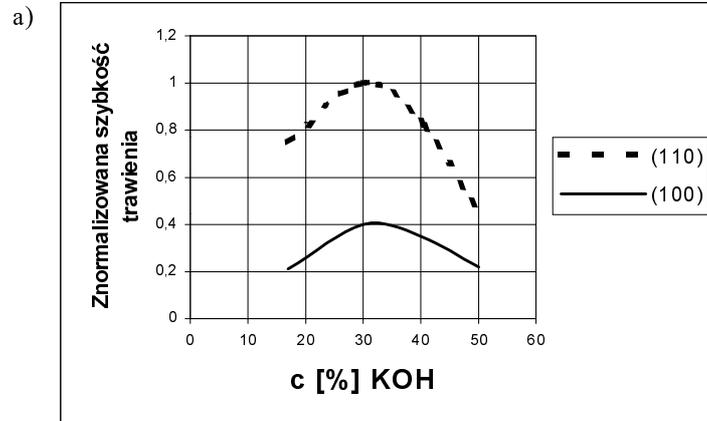
Duże podobieństwo wykresów c), d), e), f) świadczy o tym, że istnieje jakiś wspólny czynnik działający na płaszczyzny określonego typu, który powoduje zmniejszenie ich szybkości trawienia przy małych koncentracjach wodorotlenku. Dlatego roztwory te sklasyfikowano jako roztwory II rodzaju. Zdaniem autorki takim czynnikiem jest obecność w roztworach dużych jonów lub cząsteczek powodujących blokowanie dostępu do trawionej powierzchni reagentów (OH^- , H_2O) odpowiedzialnych za utlenianie krzemu. Zmniejszanie szybkości trawienia jedynie wybranych płaszczyzn wskazuje, że oddziaływanie to ma charakter adsorpcyjny, ponieważ spośród etapów reakcji chemicznej na granicy faz ciec–ciało stałe jedynie sorpcja jest związana ze strukturą kryształu. W zależności od rozkładu i gęstości wiązań na określonych płaszczyznach krystalograficznych są adsorbowane na nich odpowiednio duże i ciężkie cząsteczki lub jony. Mogą to być jony Rb^+ , Cs^+ (większe i cięższe niż jony K^+ i Na^+ , por. tab. 2.4.1), jony TMA^+ o masie cząsteczkowej 74, pochodzące ze zdysocjowanego TMAH lub cząsteczki IPA (masa cząsteczkowa 60). Prawdopodobnie jony TMA^+ odgrywają taką samą rolę jak cząsteczki IPA w roztworach KOH i NaOH, co pokazano przy omawianiu roztworu TMAH + IPA. Potwierdzeniem tego są również identyczne kształty struktur wytrawionych w TMAH i KOH+IPA (rys. 3.1.10, 3.1.11). Nie bez znaczenia jest też budowa przestrzenna adsorbentów. Wielu autorów rozpatruje tzw. efekt przestrzenny adsorpcji, głównie w odniesieniu do cząsteczek organicznych [98, 99]. Problem ten uwzględniono podczas omawiania wpływu różnych alkoholi na przebieg trawienia.

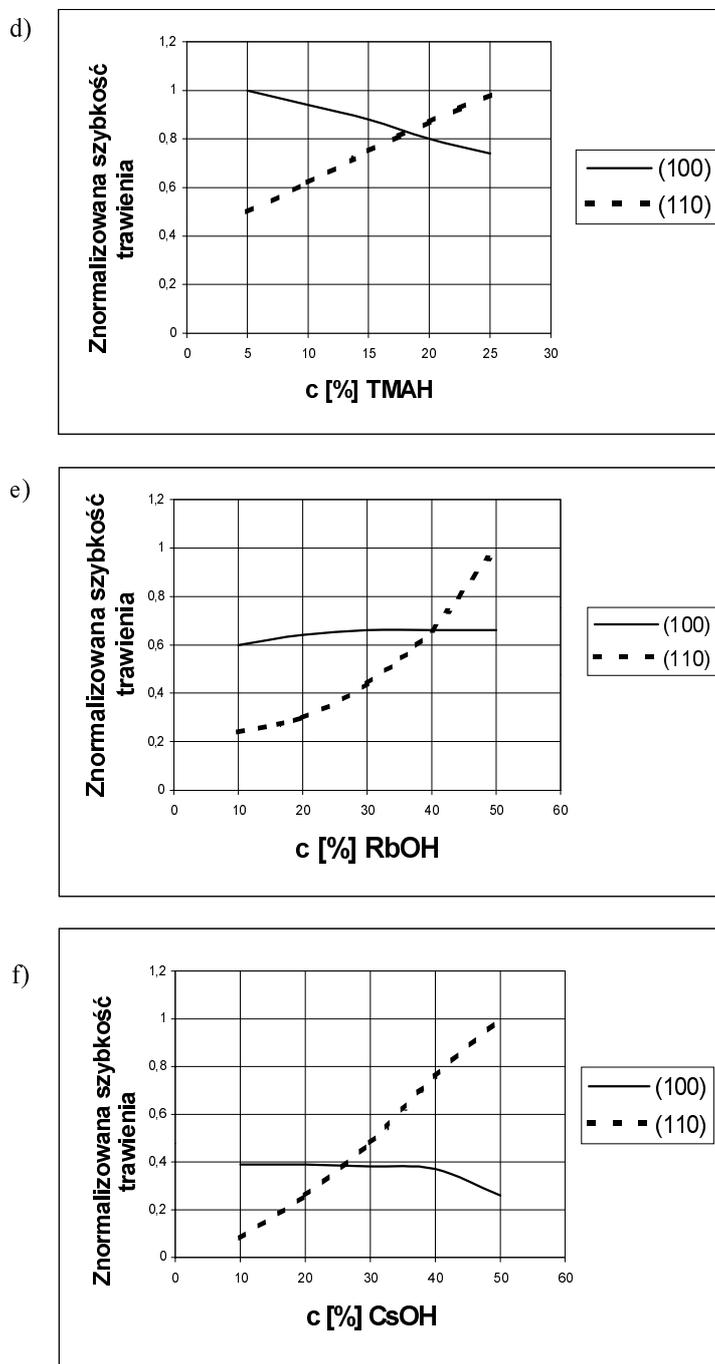
Wyniki doświadczeń przedstawionych w p. 3.1.2 pokazują, że anizotropia adsorpcji zależy od koncentracji wodorotlenku. W przypadku czystych wodorotlenków II rodzaju (rys. 3.1.12d,e,f) największe różnice szybkości trawienia płaszczyzny (100) i płaszczyzn (*hh1*) obserwuje się przy małych koncentracjach wodorotlenków. Zwiększenie koncentracji wodorotlenku, równoznaczne ze zwiększeniem stężenia jonów blokujących trawienie, powoduje zanikanie selektywnego działania tych jonów, co jest jedynie potwierdzeniem adsorpcyjnego mechanizmu ich oddziaływania. W przypadku roztworów KOH nasyconych izopropanolem (rys. 3.1.8, 3.1.12c) obserwuje się natomiast zanikanie różnicy szybkości trawienia przy znacznym spadku koncentracji wodorotlenku (maleje szybkość trawienia płaszczyzny (100)). Ze spadkiem koncentracji wodorotlenku wiąże się znaczny wzrost rozpuszczalności izopropanolu w roztworze [125], co eliminuje selektywną adsorpcję na płaszczyznach (*hh1*). Największa anizotropia adsorpcji występuje więc przy małej koncentracji izopropanolu, małej koncentracji jonów Rb^+ , Cs^+ , TMA^+ .

Adsorpcja izopropanolu na różnych płaszczyznach krystalograficznych może zachodzić izotropowo lub anizotropowo, w zależności od składu roztworu:

➤ Przy małych koncentracjach wodorotlenku (0,5÷2,5 M KOH i TMAH), gdy koncentracja IPA w roztworach jest duża (10÷30%), zmniejszenie szybkości trawienia płaszczyzny (100) i płaszczyzn (*hkl*) jest prawie jednakowe, nie zależy od orientacji krystalograficznej.

➤ Przy koncentracjach IPA od kilku do kilkunastu procent (roztwory KOH o stężeniach 3÷7 M) obserwowana jest anizotropia adsorpcji IPA na płaszczyznach o różnych orientacjach krystalograficznych. Szybkości trawienia tych płaszczyzn znacznie się różnią.





Rys. 3.1.12. Szybkość trawienia płaszczyzn Si(100) i Si(110) w roztworach wybranych wodorotlenków nieorganicznych i organicznych [199]

➤ Przy bardzo dużych koncentracjach wodorotlenku (15 M KOH), gdy stężenie IPA w roztworze jest ograniczone do bardzo małych wartości (<2%), zanika oddziaływanie izopropanolu i szybkości trawienia płaszczyzn ($hh1$) pozostają na takim poziomie jak w czystym KOH.

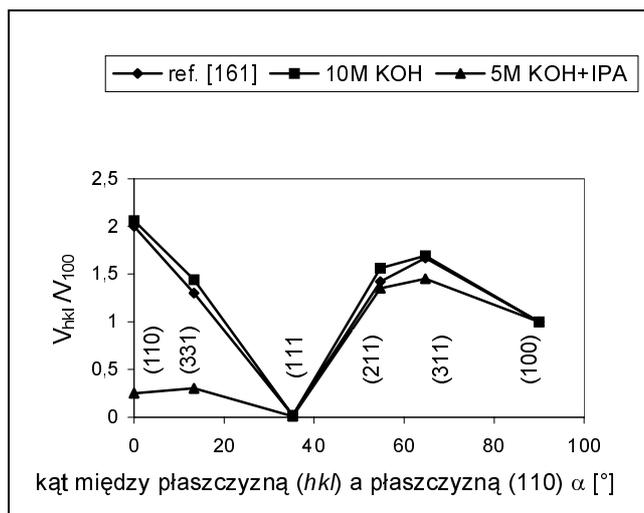
Można sformułować ogólny wniosek, że selektywną adsorpcję na wybranych płaszczyznach i anizotropowe trawienie tych płaszczyzn można uzyskać przy niewielkich koncentracjach czynnika blokującego trawienie. Zwiększenie koncentracji adsorbentów powoduje zanikanie selektywnej adsorpcji.

Należy podkreślić, że przedstawione oddziaływanie izopropanolu dotyczy jedynie wybranych płaszczyzn typu ($hh1$), które osiągają minimalne szybkości trawienia w analizowanych kierunkach. Aby podjąć dyskusję na temat mechanizmu oddziaływania izopropanolu na płaszczyzny o określonej konfiguracji wiązań, należy odpowiedzieć na pytanie, jak izopropanol wpływa na pozostałe płaszczyzny (hkl), których szybkości trawienia nie można wyznaczyć stosowaną metodą podtrawiania maski. Podobny problem istnieje w przypadku roztworów KOH, dotyczy jedynie innych płaszczyzn. O ile szybkości trawienia w różnych kierunkach [hkl] w czystym KOH są znane (zostały one wyznaczone m.in. przez Sato i in. dla całego spektrum kierunków metodą trawienia sfery [143]), o tyle szybkości trawienia w roztworach KOH+IPA są opisywane sporadycznie (pewne wyniki podaje Hines w pracy [78])

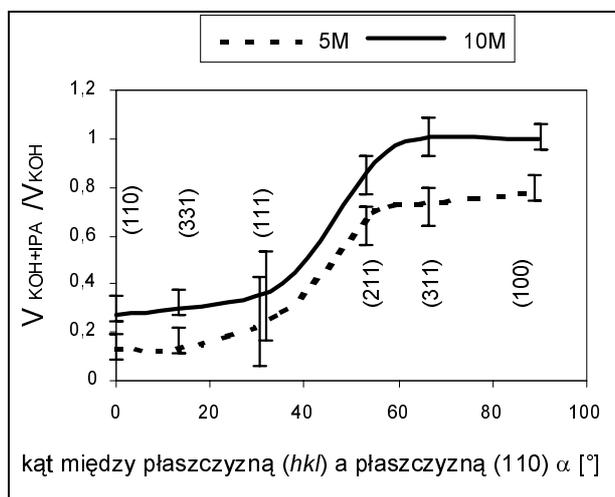
Jako uzupełnienie poprzednich wyników przedstawiono szybkości trawienia wybranych płaszczyzn (hkl), określone metodą bezpośrednich pomiarów głębokości uskoków na granicy z maską tlenkową. Eksperymenty wykonano na podłożach o orientacjach (100), (110), (111), (331), (311) i (211), w roztworach 5 M i 10 M KOH czystych i nasyconych alkoholem izopropylowym, w temperaturze 75 °C. Na rysunku 3.1.13 przedstawiono względne szybkości trawienia V_{hkl}/V_{100} w 10 M KOH i w 5 M KOH+IPA. Na osi x zaznaczono kąty, jakie tworzą te płaszczyzny z płaszczyzną (110) (wszystkie analizowane płaszczyzny należą do pasa krystalograficznego o osi [110]). Wyniki uzyskane w roztworze KOH wykazują dużą zgodność z rezultatami trawienia sfery [161]. Z wykresu tego wynika, że w przypadku czystych roztworów KOH jedynie w pobliżu kierunku krystalograficznego [111] płaszczyzny (hkl) charakteryzują się szybkościami trawienia mniejszymi niż płaszczyzna (100). Dla wszystkich analizowanych płaszczyzn zachodzi zależność $V_{hkl} > V_{100}$. Maksimum szybkości trawienia występuje w pobliżu płaszczyzny (110): $V_{hkl}/V_{100} \approx 2$. Dodanie do roztworu KOH alkoholu izopropylowego powoduje drastyczne zmniejszenie szybkości trawienia jedynie płaszczyzn (110) i (331), a więc płaszczyzn typu ($hh1$). Największy wpływ izopropanolu na szybkość trawienia daje się zaobserwować dla płaszczyzny (110), gdzie szybkość jej trawienia maleje około 8 razy. Szybkości trawienia pozostałych analizowanych płaszczyzn, łącznie z płaszczyzną (100), pozostają praktycznie na takim samym poziomie (w granicach błędów pomiarowych).

Podsumowaniem tych doświadczeń jest rysunek 3.1.14, pokazujący stosunek szybkości trawienia w roztworze KOH + IPA do szybkości trawienia w KOH dla

różnych płaszczyzn (hkl) ($V_{\text{KOH+IPA}}/V_{\text{KOH}}$) w funkcji kąta nachylenia płaszczyzny (hkl) do płaszczyzny (110). Pomiary szybkości trawienia płaszczyzny (111) są obarczone dużym błędem, ze względu na małą szybkość trawienia tej płaszczyzny. Granice błędów pomiarowych dla pozostałych płaszczyzn wynikają głównie z ich dużych chropowatości.



Rys. 3.1.13. Względna szybkość trawienia płaszczyzn Si (hkl) w roztworach 10 M KOH i 5 M KOH+IPA [211]



Rys. 3.1.14. Względna szybkość trawienia płaszczyzn Si (hkl) w roztworach KOH+IPA (5 i 10 M) w stosunku do 5 i 10 M roztworów KOH [211]

Otrzymane wyniki dają eksperymentalne podstawy do twierdzenia, że izopropanol powoduje zmniejszenie szybkości trawienia głównie płaszczyzn (*hh1*), a więc płaszczyzn o ściśle określonej konfiguracji wiązań (p. 1.2). Jego wpływ na szybkość trawienia pozostałych płaszczyzn jest prawie niezauważalny w roztworze 10 M, a w roztworze 5 M wyraźnie mniejszy niż dla płaszczyzn (*hh1*).

3.1.3. Wpływ dodatków różnych alkoholi na szybkość trawienia Si (*hkl*)

Różne dodatki do roztworów trawiących, stosowane w celu poprawy ich właściwości, zaprezentowano w podrozdziale 2.1. Zwykle miały one na celu poprawę gładkości płaszczyzny (100) lub zwiększenie szybkości jej trawienia. Szczególna rola alkoholu izopropylowego, polegająca na modyfikacji anizotropii trawienia krzemu, skłoniła autorkę do przeanalizowania wpływu innych alkoholi na przebieg tego procesu [202, 203, 209]. Analiza całej grupy alkoholi pozwoliła znaleźć pewne prawidłowości związane z ich oddziaływaniem. Stosowano alkohole jednowodorotlenowe z grupy propanoli i butanoli i wielowodorotlenowe (glikol etylenowy i glicerynę). Wszystkie alkohole jednowodorotlenowe, podobnie jak IPA, charakteryzują się małą rozpuszczalnością w roztworach wodorotlenków, stosowano więc roztwory nasycone. Wybrane parametry fizykochemiczne stosowanych alkoholi zestawiono w tabeli 3.1.

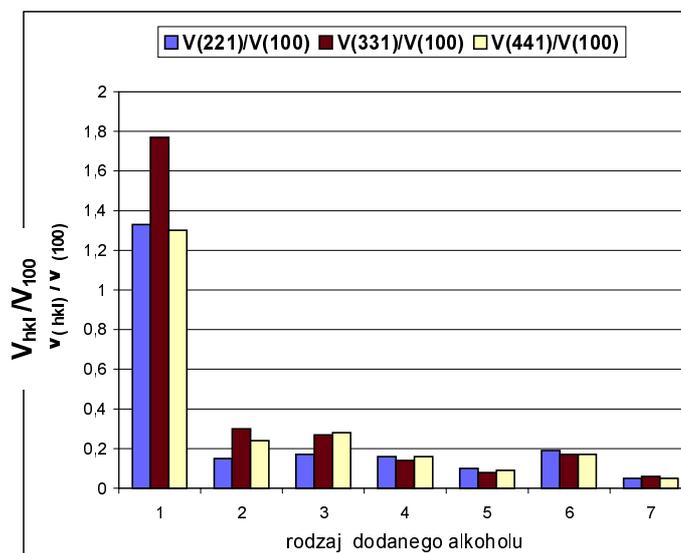
Tabela 3.1. Właściwości fizykochemiczne wybranych alkoholi [209]

Alkohol		Masa molowa g/mol	Gęstość g/cm ³	Stała dielektryczna	Moment dipolowy (Debye'a)	Napięcie pow. mN/m
wzór chemiczny	wzór strukturalny					
1	2	3	4	5	6	7
Propanol-1 C ₃ H ₇ OH CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	<pre> H H H H — C — C — C — H OH H H </pre>	60,1	0,80	20,1	1,68	23,78
Izopropanol C ₃ H ₇ OH CH ₃ (CH)OHCH ₃	<pre> H H H H — C — C — C — H H OH H </pre>	60,1	0,786	18,3	1,66	21,7
Butanol-1 C ₄ H ₉ OH CH ₃ (CH ₂) ₃ OH	<pre> H H H H H — C — C — C — C — H H H H OH </pre>	74,12	0,81	17,8	1,66	24,66

1	2	3	4	5	6	7
Butanol-2 C ₄ H ₉ OH CH ₃ CH(OH)CH ₂ CH ₃	<pre> H H H H H — C — C — C — C — H H H OH H </pre>	74,12	0,81	15,8	1,64	23,47
Tertbutanol C ₄ H ₉ OH (CH ₃) ₃ COH	<pre> H H — C — H H H — C — C — C — H H OH H </pre>	74,12	0,78	10,9	1,7	19,56
Izobutanol C ₄ H ₉ OH (CH ₃) ₂ CHCH ₂ OH	<pre> OH H — C — H H H — C — C — C — H H H H </pre>	74,12	0,802	17,7	1,79	22,8
Glikol etylenowy CH ₂ (OH)CH ₂ OH	<pre> H H H — C — C — H OH OH </pre>	62,07	1,11	37,7	2,38	44,2
Gliceryna CH ₂ (OH)CH(OH) CH ₂ (OH)	<pre> H H H H — C — C — C — H OH OH OH </pre>	92,1	1,26	42,5	2,67	63,4

Wpływ poszczególnych alkoholi na szybkość trawienia płaszczyzny (100) i na szybkości trawienia ujawniających się płaszczyzn (*hkl*) przedstawiono na rysunku 3.1.15. Zastosowano roztwór 5 M KOH ze względu na największą zmianę anizotropii po dodaniu izopropanolu. Wyniki porównano z szybkościami trawienia w 10 M KOH. Szybkości trawienia wyznaczano metodą podtrawiania maski. Roztwory z dodatkiem glikolu etylenowego i gliceryny nie dały oczekiwanych rezultatów. Alkohole te nie poprawiały anizotropii trawienia i powodowały znaczne pogorszenie gładkości powierzchni. W porównaniu z alkoholami jednowodorotlenowymi miały one większą gęstość, większy moment dipolowy, większą stałą dielektryczną i większe napięcie powierzchniowe. Były one, w przeciwieństwie do alkoholi jednowodorotlenowych, dobrze rozpuszczalne w roztworze KOH. Alkoholi wielowodorotlenowych, ze względu na brak pozytywnych wyników, nie uwzględniano w dalszych eksperymentach. Wszystkie alkohole z grupy propanoli i butanoli dawały rezultaty podobne do IPA: niewielkie zmniejszenie szybkości trawienia płaszczyzny (100) i znaczne zmniejszenie szybkości trawienia płaszczyzn (*hh1*). Stwier-

dzono, że butanole powodowały większe zmniejszenie szybkości trawienia niż propanole, a spośród butanoli najlepsze rezultaty dawał tertbutanol.



Rys. 3.1.15. Stosunek szybkości trawienia V_{hkl}/V_{100} w roztworach KOH z dodatkami różnych alkoholi: 1) 10 M KOH, 2) 5 M KOH + propanol-1, 3) 5 M KOH+izopropanol, 4) 5 M KOH + butanol-1, 5) 5 M KOH + izobutanol, 6) 5 M KOH + butanol-2, 7) 5 M KOH + tertbutanol [209]

Z porównania właściwości alkoholi jednowodorotlenowych (tab. 3.1) wynika, że tertbutanol ma najmniejsze napięcie powierzchniowe i najmniejszą stałą dielektryczną spośród wszystkich alkoholi. Gęstość i moment dipolowy wszystkich alkoholi jednowodorotlenowych są porównywalne. Propanole i butanole różnią się masą molową. Rozważano również inne parametry alkoholi, takie jak temperatura wrzenia, rozpuszczalność (w wodzie, z powodu braku danych dotyczących rozpuszczalności w wodorotlenkach), zmiana napięcia powierzchniowego ze stężeniem, wymiary i kształty cząsteczek. Na podstawie tych rozważań stwierdzono, że sugerowany przez autorkę adsorpcyjny mechanizm oddziaływania cząsteczek alkoholu, którego skutkiem jest ograniczenie szybkości trawienia niektórych płaszczyzn, znajduje potwierdzenie w rezultatach trawienia przedstawionych na rysunku 3.1.15:

1. Wiadomo, że skuteczność adsorpcji zwiększa się wraz ze wzrostem masy adsorbenta, dlatego butanole okazały się lepsze niż propanole.

2. Adsorpcja zwiększa się także wraz z obniżeniem napięcia powierzchniowego. Mała wartość napięcia powierzchniowego alkoholi (znacznie mniejsza niż wody) powoduje obniżenie napięcia powierzchniowego roztworu (alkohole spełniają rolę surfaktantów). Małe napięcie powierzchniowe tertbutanolu jest powodem jego skutecznego oddziaływania.

3. Istotnym zjawiskiem jest zmiana napięcia powierzchniowego z koncentracją alkoholu w roztworze. Na podstawie dostępnych danych [120] stwierdzono, że im cięższy jest alkohol, tym szybsza jest zmiana napięcia powierzchniowego ze zmianą koncentracji w roztworze, a także, że im cięższy jest alkohol, tym mniejsza jest jego rozpuszczalność w wodzie (prawdopodobnie również w roztworze KOH). Wynika stąd, że skuteczność obniżania napięcia powierzchniowego jest wypadkową rozpuszczalności i szybkości zmiany napięcia powierzchniowego ze zmianą koncentracji alkoholu.

Problem jest więc na tyle skomplikowany, że wymaga rozwiązania doświadczalnego. Spośród alkoholi jednowodorotlenowych takim doświadczalnie określonym dodatkiem, najskuteczniej modyfikującym właściwości roztworu KOH, jest tertbutanol. Próby zastosowania cięższego alkoholu (alkoholu izoamylowego) nie dały pozytywnych rezultatów, prawdopodobnie z powodu zbyt małej rozpuszczalności tych alkoholi w roztworze. Szybkości trawienia analizowanych płaszczyzn (*hkl*) ulegały zwiększeniu, w porównaniu z szybkościami w roztworach z propanolami i butanolami.

Przedstawione rozważania wprawdzie nie rozwiązują problemu, rzucają jednak pewne światło na możliwości kontrolowanego modyfikowania składu roztworów trawiących. Jeżeli modyfikacja roztworu polega na zmniejszeniu szybkości trawienia płaszczyzn wysokowskaźnikowych przez zwiększenie adsorpcji, dodatki modyfikujące z grupy alkoholi jednowodorotlenowych powinny charakteryzować się następującymi cechami: małym napięciem powierzchniowym, dużą rozpuszczalnością w roztworze, dużą masą cząsteczkową, a także odpowiednimi kształtami i wymiarami cząsteczek, porównywalnymi z parametrami sieci krzemu. Ten ostatni punkt wydaje się być równie istotny jak pozostałe (omówiono go w podrozdziale 3.3).

3.2. Analiza gładkości powierzchni otrzymywanych w wyniku trawienia anizotropowego

Ze względu na technologię problem gładkości trawionego podłoża jest bardzo istotny, często ważniejszy niż szybkość trawienia. Jakość powierzchni oceniana była jednocześnie z szybkością trawienia, ponieważ jest ona zależna od wszystkich zmiennych parametrów procesu (rodzaju roztworu, składu roztworu, temperatury, dodatków, mieszania). Gładkości powierzchni trawionych w różnych roztworach zostały scharakteryzowane przez autorkę w całym badanym zakresie stężeń i temperatur.

Podstawą konstrukcji przyrządów półprzewodnikowych są dotychczas przede wszystkim podłoża o orientacji (100). Takim podłożom poświęcono zasadniczą część tego podrozdziału. Jednakże podłoża o nietypowych orientacjach, dotychczas stosowane sporadycznie, stwarzają takie bogactwo możliwości, że – zdaniem autorki – warto prześledzić pewne zależności między składem typowych roztworów do trawienia anizotropowego a jakością powierzchni wysokowskaźnikowych.

Podstawowym narzędziem służącym do oceny gładkości trawionych powierzchni był mikroskop skaningowy; uzyskane wyniki przedstawiono w postaci zdjęć SEM.

3.2.1. Gładkość powierzchni Si (100) trawionych w wybranych roztworach alkalicznych

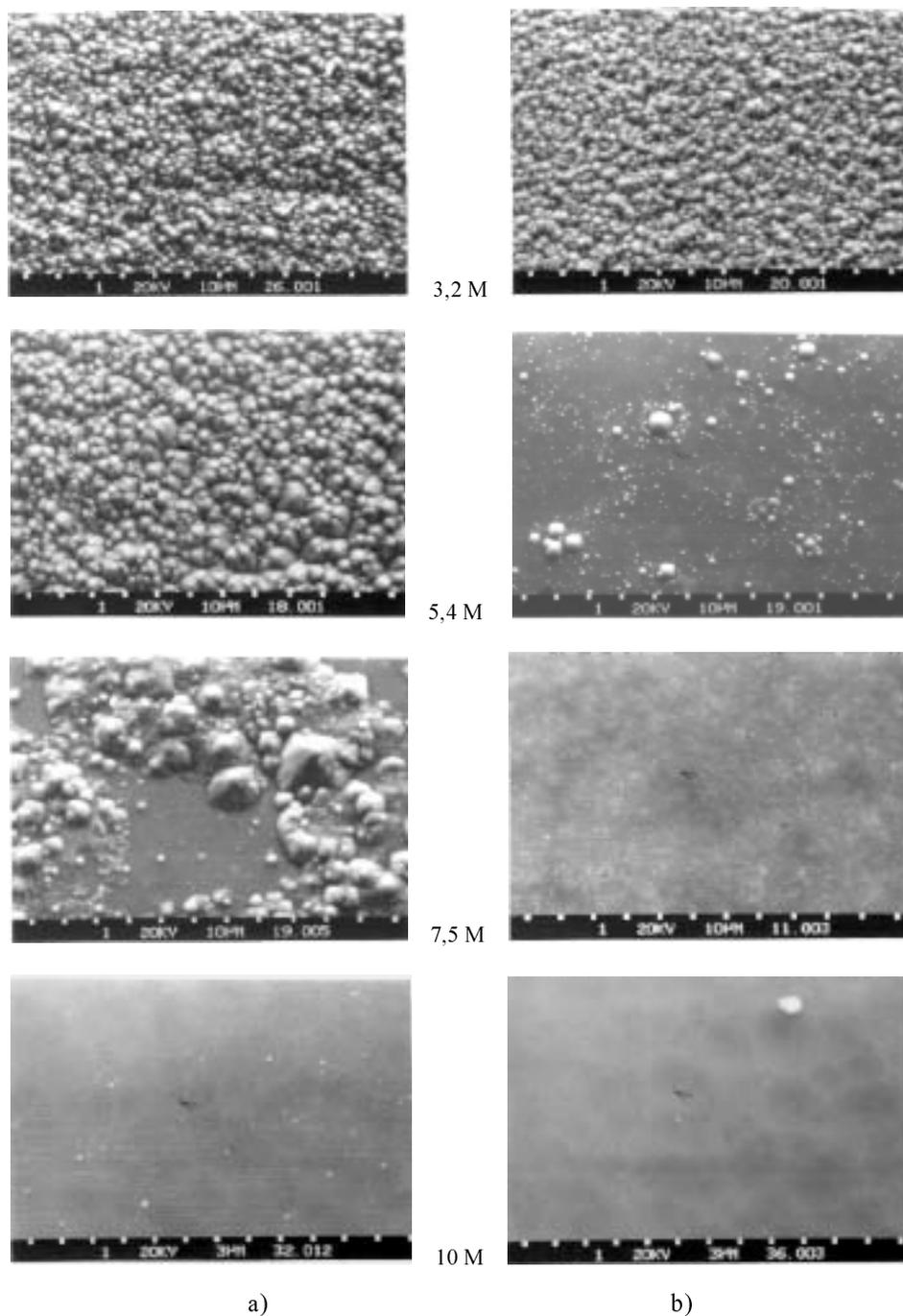
W procesach trawienia krzemu w czystych roztworach KOH i NaOH obserwuje się znaczny wpływ koncentracji roztworu i temperatury na gładkość powierzchni (100) (rys. 3.2.1) [214]. Przy niskich koncentracjach wodorotlenku powierzchnie są pokryte drobnymi wypukłościami, które po dłuższym trawieniu przybierają kształty regularnych piramidek ograniczonych płaszczyznami zbliżonymi do (111). Mówi się wówczas o tzw. powierzchniach teksturowanych (nazwa pochodzi od celowego teksturowania powierzchni stosowanych do produkcji ogniw słonecznych). Piramidki takie, całkowicie pokrywające powierzchnię, mogą być jedną z przyczyn znacznego zmniejszenia szybkości trawienia Si(100), obserwowanego przy niewielkich koncentracjach roztworu, które nie jest wynikiem kinetyki reakcji, lecz blokowania trawienia przez inne niż (100) płaszczyzny. Mierzona wówczas wypadkowa szybkość trawienia nie jest szybkością trawienia płaszczyzny (100). Wzrost koncentracji wodorotlenku powoduje zmniejszenie liczby piramidek, przy czym im wyższa temperatura, tym mniejsze stężenie roztworu jest niezbędne do uzyskania gładkich powierzchni.

Dodanie do roztworów izopropanolu w ilości zapewniającej nasycenie powoduje, że powierzchnie stają się idealnie gładkie. Nie obserwuje się teksturowania powierzchni nawet przy niewielkich koncentracjach KOH (przeciwnie niż w przypadku czystych wodorotlenków). Powierzchnie uzyskiwane w roztworach z izopropanolem są gładziej niż w czystych wodorotlenkach (nawet tych o dużej koncentracji jonów OH^- , powszechnie stosowanych w technologii), pozbawione są bowiem płytkich nieregularności, nazywanych w literaturze skórka pomarańczową (rys. 3.2.2).

W roztworach z izopropanolem problem stanowią natomiast pojawiające się na powierzchni pojedyncze piramidki, ograniczone płaszczyznami zbliżonymi do płaszczyzn (111), nazywane w literaturze hillockami, którym poświęca się wiele uwagi ze względu na ich niekorzystny wpływ na końcowy efekt trawienia głębokich struktur [33, 45, 60, 93, 111, 151, 167, 178, 183, 184]. Piramidki te są analogiczne do tych, jakie powstają w dużych ilościach na powierzchniach trawionych w roztworach czystych wodorotlenków przy niewielkich koncentracjach (rys. 3.2.3).

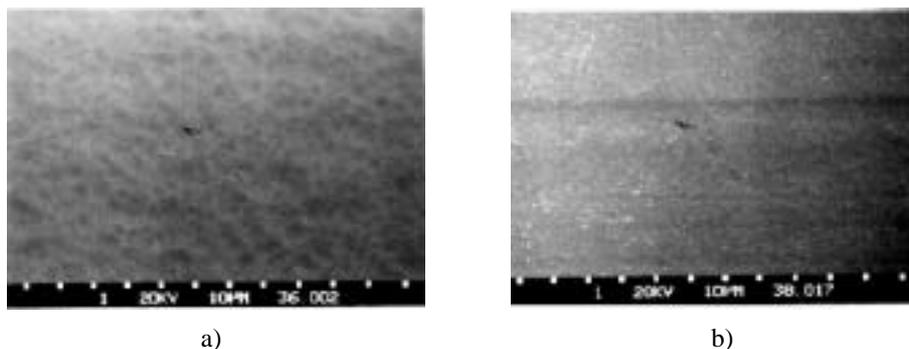
W roztworach czystych wodorotlenków obserwuje się zanikanie piramidek wraz ze wzrostem koncentracji, natomiast w roztworach z izopropanolem pojawiają się one w sposób nieregularny i niekontrolowany, niezależnie od koncentracji i stają się coraz większe w miarę upływu czasu trawienia.

Przyczyn powstawania hillocków podaje się w literaturze bardzo wiele [33, 151, 178, 183, 184]. Mogą nimi być defekty strukturalne, wtrącenia tlenowe, obróbka termiczna podłoży, naprężenia związane z nałożeniem warstwy maskującej, pęcherzyki wodoru, powstające w wyniku trawienia, strącenia produktów reakcji, niekompletnie rozpuszczone uwodnione tlenki, pozostające na powierzchni szczególnie przy niewielkich koncentracjach (por. p. 2.3).

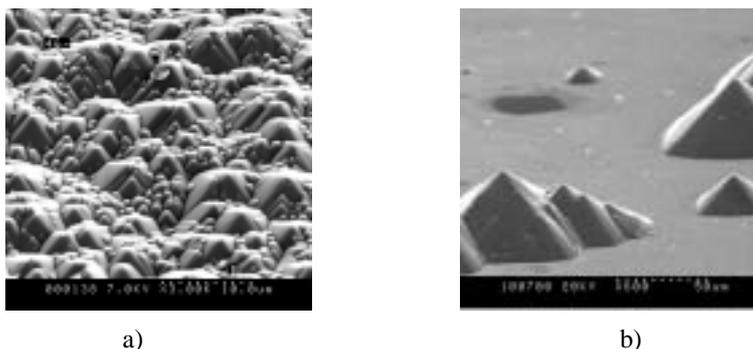


Rys. 3.2.1. Mikroskopowe obrazy powierzchni Si (100) trawionych w roztworach KOH w temperaturze: a) 70 °C, b) 90 °C [214]

Wymieniane są też w literaturze różne sposoby zapobiegania powstawaniu hillocków lub zmniejszania ich rozmiarów, takie jak mieszanie, szczególnie mieszanie za pomocą ultradźwięków, dodawanie związków utleniających, nasycenie roztworu tlenem, dotrawianie w stężonym KOH.



Rys. 3.2.2. Gładkość powierzchni Si (100) trawionych w: a) 10 M KOH, b) 10 M KOH+IPA [214]

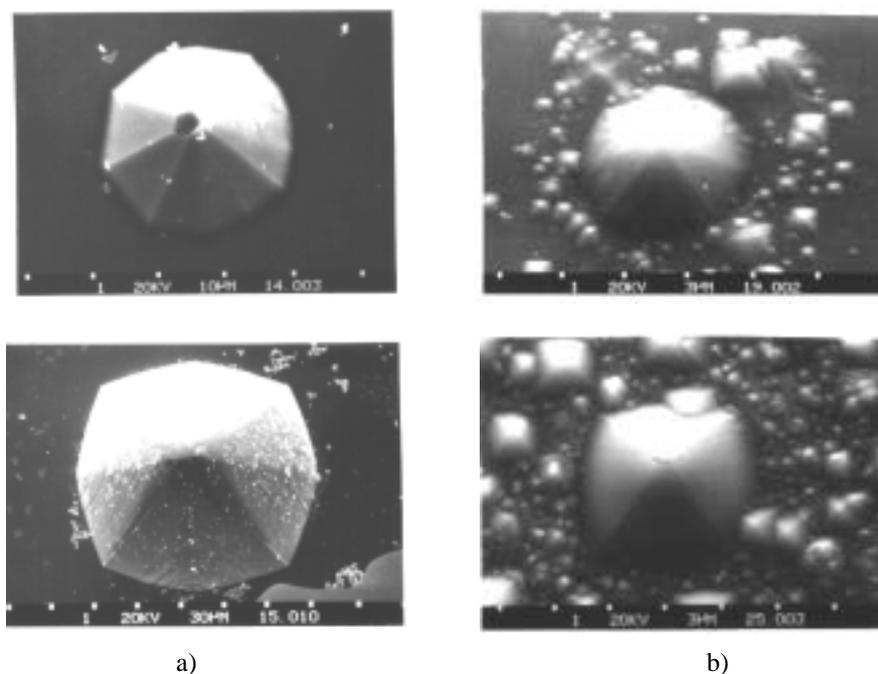


Rys. 3.2.3. Powierzchnia Si (100) trawiona w: a) 5 M KOH, b) 5 M KOH+IPA

Zdaniem autorki hillocki są miniaturowymi wyspami, które w wyniku anizotropii trawienia przekształcają się w piramidy ograniczone płaszczyznami zbliżonymi do (111) (ich kształty w początkowej fazie powstawania przypominają wyspy (rys. 3.2.4)).

Przyczyną powstania hillocków może być każda z wymienionych wcześniej przyczyn, ponieważ każda może być źródłem zaburzenia jednorodności procesu, chwilowego jego lokalnego zahamowania, co może być traktowane jako „chwilowa maska”, powodująca powstanie miniwyspy, ograniczonej płaszczyznami typowymi dla wysp powstających w roztworze o danym składzie. Problem polega na tym, jak długo utworzona wyspa pozostaje na trawionej powierzchni. Jeżeli taka wyspa utrzymuje się długo, powoli przekształca się ona w typowy hillock, wskutek spontanicznej nukleacji i przemieszczania się schodków ograniczonych płaszczyznami (111), któ-

rych źródłem są krawędzie maski i krawędzie struktury [60]. Najłatwiej wyjaśnić powstawanie hilloka według modelu fali kinematycznej (p. 2.7.3).



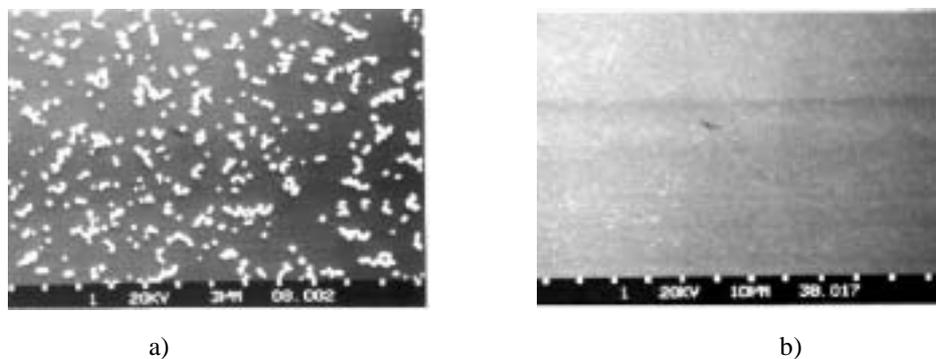
Rys. 3.2.4. Wyspy (a) i hilloki (b) otrzymane w roztworze KOH+IPA [214]

W roztworach o dużej koncentracji KOH wyspy są ograniczone szybko trawiącymi się płaszczyznami ($h11$), których szybkość trawienia jest większa niż szybkość trawienia podłoża (100) (p. 3.1.1. i 4.2). Powstające miniwyspy bardzo szybko zostaną więc strawione (zanikną) i dlatego nie obserwuje się trwałych hilloków na trawionych podłożach. W roztworach o małych koncentracjach KOH różnica szybkości trawienia płaszczyzny (100) i płaszczyzn wysokowskaźnikowych jest niewielka, utworzone miniwyspy trawią się stosunkowo wolno, warunki do ich zanikania są więc znacznie gorsze, w wyniku czego przekształcają się one w hilloki. Prawdopodobnie w roztworach o niewielkich koncentracjach również warunki do powstawania mikromasek są bardziej sprzyjające niż przy dużych koncentracjach, liczba miniwysp jest więc znacznie większa i w konsekwencji otrzymuje się podłoże całkowicie pokryte drobnymi hillokami. Im większa jest gęstość hilloków, tym ich wymiary są mniejsze.

Dodanie izopropanolu do roztworu wodorotlenku niewątpliwie zapobiega powstawaniu hilloków [200, 210], co jest widoczne przy małych koncentracjach OH^- . Izopropanol, potraktowany jako rodzaj związku powierzchniowo czynnego (surfaktantu), adsorbuje się na powierzchni, czyniąc ją bardziej hydrofilową, przez co ułatwia uwalnianie pęcherzyków wodoru [28, 45, 98]. Prawdopodobnie zapobiega on też innym przyczy-

nom powstawania hillocków, takim jak pozostawanie na powierzchni produktów reakcji. W roztworach KOH z IPA istnieją jednak najbardziej sprzyjające warunki do tworzenia się hillocków, ze względu na relacje szybkości trawienia płaszczyzny (100) i płaszczyzn wysokowskaźnikowych. Płaszczyzny typu (*hh1*) ograniczające wyspy trawią się ze znacznie mniejszą szybkością niż (100) (p. 3.1.1. i 4.2). Hillocki zatem nie zanikają, lecz zwiększają swoje rozmiary z upływem czasu trawienia. Jeżeli w roztworze KOH+IPA, z przyczyn opisanych wcześniej, powstaną pojedyncze hillocki, to pozostają one na powierzchni praktycznie do końca procesu, przybierając coraz większe rozmiary w trakcie kontynuowania trawienia. Dlatego na powierzchniach trawionych w KOH+IPA obserwuje się pojedyncze, duże, nie zanikające hillocki, prowadzące w konsekwencji głębokiego trawienia (np. membrany) do znacznego pogorszenia jakości powierzchni.

W wyniku trawienia zarówno w czystych wodorotlenkach, jak i wodorotlenkach nasyconych izopropanolem po trawieniu pozostaje na powierzchniach drobny osad, będący prawdopodobnie jednym z produktów reakcji roztwarzania, który można usunąć w sposób mechaniczny lub chemiczny (rys. 3.2.5). Osad ten gromadzi się głównie w narożnikach figur wklęsłych i na dnie małych, głęboko wytrawionych figur, tam gdzie utrudnione jest odprowadzanie produktów reakcji. Tam też tworzą się najczęściej hillocki w roztworach KOH+IPA. Można więc przypuszczać, że osad ten stanowi m.in. mikromaski i inicjuje powstawanie hillocków. W roztworach czystych wodorotlenków także obserwuje się powstawanie osadu na trawionych powierzchniach, jego wpływ na gładkość powierzchni jest jednak znacznie mniejszy, prawdopodobnie z tych samych powodów, z jakich nie obserwuje się hillocków na tych powierzchniach.



Rys. 3.2.5. Powierzchnia krzemu po trawieniu w roztworze KOH+IPA:
a) powierzchnia z osadem bezpośrednio po trawieniu, b) powierzchnia po usunięciu osadu [214]

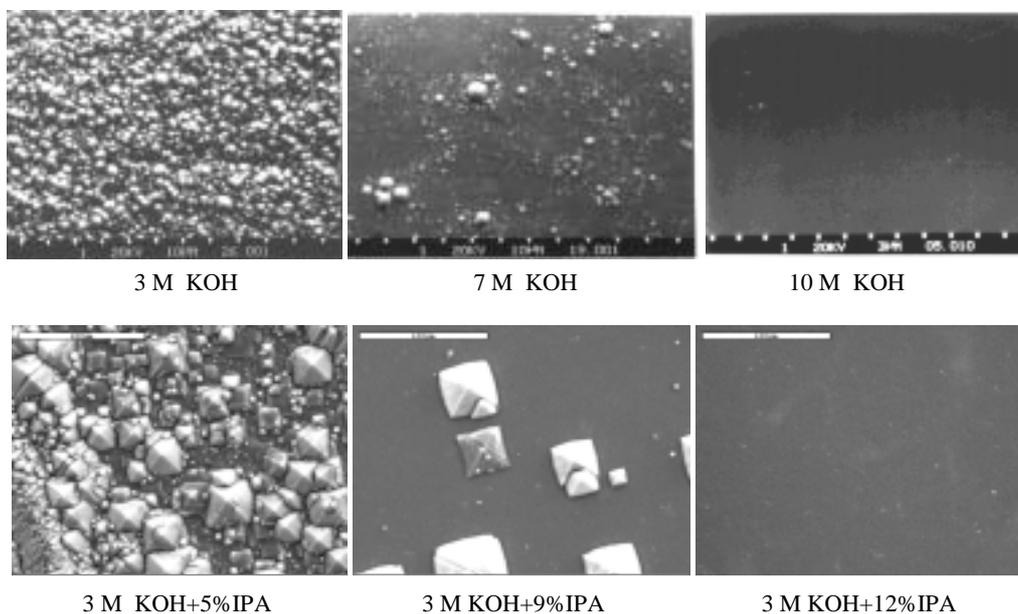
Problem powstawania hillocków jest istotny również w przypadku trawienia w roztworach z dodatkami alkoholi innych niż izopropanol [202, 203, 209]. Stwierdzono, że liczba hillocków powstających na powierzchni (100) w roztworach nasyconych alkoholami z grupy butanoli jest większa niż w przypadku propanoli. Jest to podstawową wadą tych roztworów, powodującą, że trudno je polecać do praktycznych zastosowań

tam, gdzie gładkość powierzchni odgrywa istotną rolę. Można wnioskować, że im większa jest adsorpcja alkoholi na płaszczyznach wysokowskazyńkowych (większa redukcja ich szybkości trawienia), tym większa jest ona na płaszczyźnie (100), co skutkuje powstawaniem większej liczby hilloków.

Wpływ alkoholu izopropylowego i innych alkoholi, a także innych dodatków modyfikujących roztwór na przebieg procesu trawienia anizotropowego ciągle jest problemem otwartym. Jego rozwiązanie znacznie poszerzy możliwości celowego doboru składu roztworu, a tym samym możliwości kształtowania przestrzennego monokryształu krzemu.

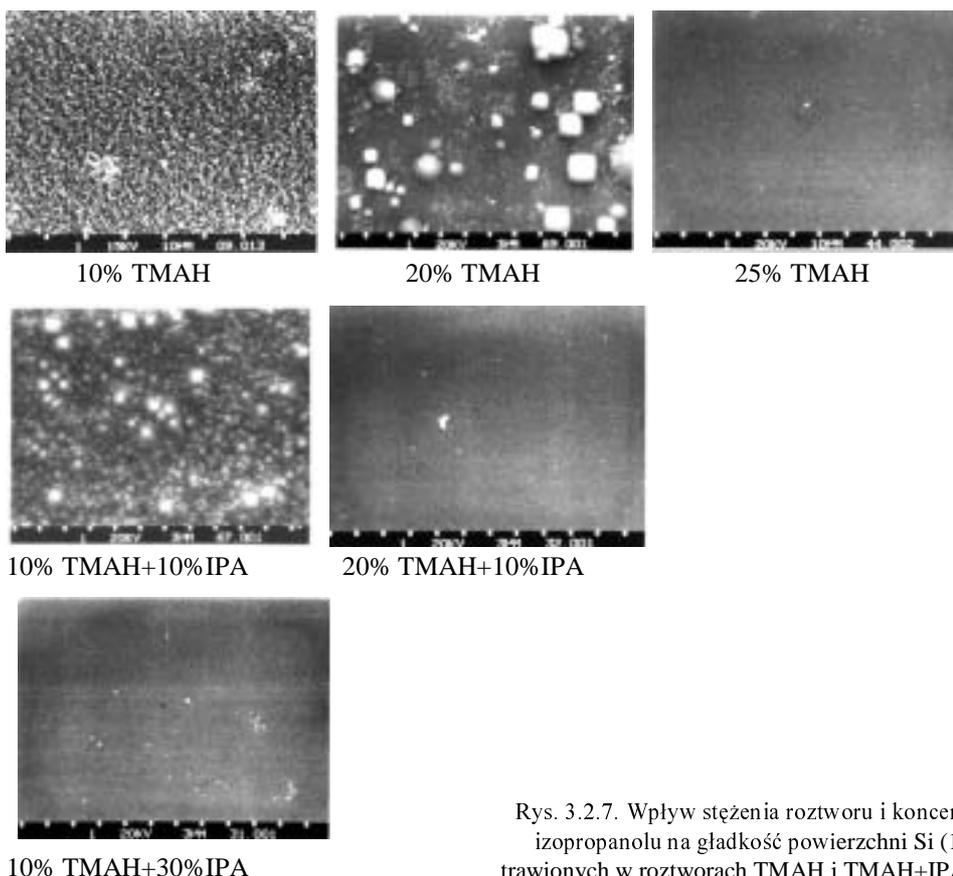
3.2.2. Wpływ koncentracji izopropanolu na gładkość powierzchni Si (100)

Poprawa gładkości powierzchni Si(100) po dodaniu izopropanolu do roztworu wodorotlenku potasu stała się przyczyną bardziej szczegółowej analizy tego zjawiska. Aby określić wpływ koncentracji izopropanolu na gładkość powierzchni, zastosowano roztwór 3 M KOH, w którym rozpuszczalność IPA jest największa (ok. 12%). Zaobserwowano, że w czystych roztworach KOH o niewielkim stężeniu powierzchnie są stekstrowane, a po nasyceniu izopropanolem gładkie. Wyniki doświadczeń w roztworach 3 M KOH po dodaniu 2% IPA, 5% IPA i 9% IPA, a także w roztworze nasyconym pokazano na rysunku 3.2.6. Gładkość powierzchni ulega widocznej poprawie wraz ze wzrostem koncentracji IPA, dopiero jednak przy nasyceniu roztworu staje się ona zadowalająca [210].



Rys. 3.2.6. Wpływ stężenia roztworu i koncentracji izopropanolu na gładkość powierzchni Si (100) trawionych w roztworach KOH i KOH+IPA [210]

Analiza gładkości Si(100) w roztworach TMAH i TMAH+IPA pozwala stwierdzić podobieństwo do gładkości w roztworach KOH i KOH+IPA. W przypadku małych koncentracji TMAH powierzchnie są stekstrowane, przy czym tekstura tych powierzchni jest taka sama jak w KOH. Tu także istnieje problem hilloków, których liczba maleje wraz ze wzrostem koncentracji TMAH. Podobnie jak w KOH, na trawionych powierzchniach pojawia się osad, będący nierozpuszczalnymi produktami reakcji. Dopiero w 25% TMAH otrzymuje się gładkie powierzchnie. Dodanie izopropanolu do TMAH wywołuje taki sam skutek jak w KOH. Ze względu na dużą rozpuszczalność izopropanolu w roztworach TMAH można przeanalizować wpływ koncentracji alkoholu na gładkość powierzchni przy różnych koncentracjach wodorotlenku. Stwierdzono, że im mniejsza jest koncentracja TMAH, tym więcej izopropanolu należy dodać do roztworu, aby uzyskać gładką powierzchnię krzemu. Wyniki pokazano na rysunku 3.2.7. Różnica między roztworami KOH i TMAH polega na tym, że w przypadku KOH ilość IPA niezbędna do otrzymania gładkich powierzchni przy danej koncentracji roztworu ustala się samorzutnie na poziomie nasycenia roztworu, natomiast dla roztworów TMAH ilość tę dla każdego stężenia wyznaczono doświadczalnie.



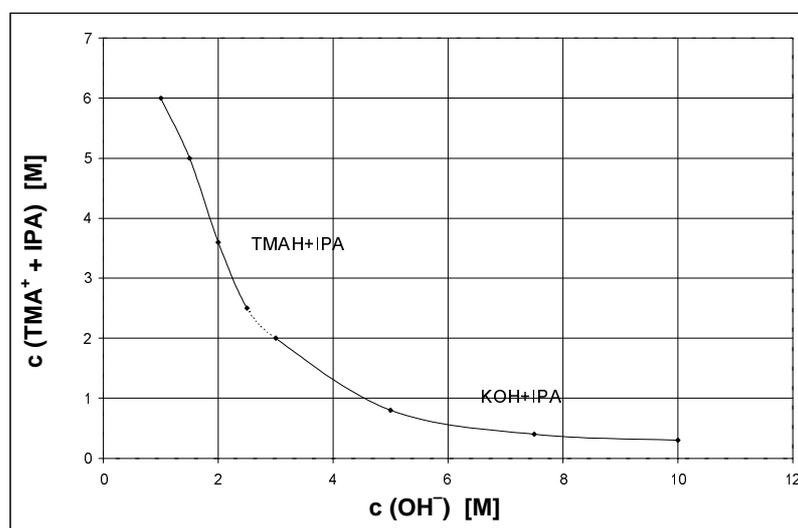
Rys. 3.2.7. Wpływ stężenia roztworu i koncentracji izopropanolu na gładkość powierzchni Si (100) trawionych w roztworach TMAH i TMAH+IPA [210]

Otrzymane wyniki pokazują, że koncentracje IPA wymagane do uzyskania gładkich powierzchni w roztworach TMAH są znacznie większe niż w KOH, jednocześnie koncentracja czynnika trawiącego (jonów OH^-) w roztworach TMAH jest znacznie mniejsza niż w KOH. Wskazuje to na istnienie pewnej ogólnej zależności pomiędzy koncentracją czynnika trawiącego (jonów OH^-) a koncentracją IPA w procesie trawienia Si(100). Celowe wydaje się więc zestawienie składów zapewniających dobrą gładkość powierzchni jednocześnie dla obu roztworów. Wyniki pokazano w tabeli 3.2.

Tabela 3.2. Porównanie składów roztworów KOH+IPA i TMAH+IPA, w których uzyskuje się gładkie powierzchnie Si (100) [210]

Roztwór	TMAH				KOH			
$c(\text{OH}^-)$ mol/dm ³	1	1,5	2	2,5	3	5	7,5	10
$c(\text{IPA})$ % wag	30	20	10	0	12	5	2,4	1,8
$c(\text{IPA})$ mol/dm ³	5	3,5	1,6	0	2	0,8	0,4	0,3
$c(\text{IPA}) + c(\text{TMAH})$ mol/dm ³	6	5	3,6	2,5	x	x	x	x

Poszczególnym koncentracjom wodorotlenku przypisano odpowiednie koncentracje IPA (w % wagowych i w molach), zapewniające dobrą gładkość powierzchni. Zestawienie tych wyników na wykresie obejmującym jednocześnie zakres koncentracji wodorotlenku tetrametyloamoniowego i potasowego pokazano na rysunku 3.2.8.



Rys. 3.2.8. Zależność między koncentracją jonów wodorotlenowych w roztworze a sumaryczną koncentracją jonów TMA^+ i cząsteczek IPA, niezbędną do uzyskania gładkich powierzchni Si(100) [210]

Charakterystyczna jest spójność dwóch części wykresu (dotyczącej trawienia w KOH+IPA i w TMAH+IPA). Zarówno roztwór o koncentracji 2,5 M TMAH i 0% IPA, jak i odpowiadający mu roztwór na bazie KOH, zawierający 2,5 M jonów OH^- i 15% (2,5 M) IPA, pozwalają uzyskać w wyniku trawienia gładkie powierzchnie. Dodatek IPA na poziomie 2,5 M (15%) powoduje więc taki sam skutek, jak jony TMA^+ o tej samej koncentracji. Jest to potwierdzeniem wniosków, wynikających z analizy szybkości trawienia, że:

➤ w przypadku roztworów TMAH jony TMA^+ odgrywają w roztworze rolę podobną jak IPA,

➤ istnieje duże podobieństwo roztworów TMAH i roztworów złożonych z KOH+IPA.

Można wysnuć ogólny wniosek, że im mniejsza jest koncentracja jonów OH^- w roztworze, tym więcej musi być czynnika adsorbowanego na powierzchni (jonów TMA^+ lub IPA), aby powierzchnia była gładka. Powstaje więc pytanie, jakie warunki muszą zaistnieć, aby efektem trawienia była gładka powierzchnia.

Wyniki doświadczeń związanych z szybkością trawienia wskazują, że izopropanol i jony TMA^+ są adsorbowane na wybranych płaszczyznach (*hh1*), powodując znaczne zmniejszenie ich szybkości trawienia. Izopropanol i jony TMA^+ są adsorbowane również na powierzchni (100), powodując nieznaczne zmniejszenie jej szybkości trawienia w KOH+IPA i znacznie większe w TMAH (p. 3.1). W roztworze obecne są jony OH^- , jony K^+ lub TMA^+ , cząsteczki H_2O i cząsteczki IPA, na powierzchni może więc zachodzić adsorpcja każdego z tych reagentów. Za przebieg trawienia odpowiedzialne są głównie dwa etapy: adsorpcja reaktywnych cząsteczek (jonów) na powierzchni i desorpcja produktów trawienia. Jeżeli oba te etapy są w równowadze, istnieje prawdopodobieństwo uzyskania gładkich powierzchni. Jeżeli proces usuwania produktów reakcji jest wolniejszy niż proces utleniania krzemu, na powierzchni pozostają resztki nie całkowicie rozpuszczonych uwodnionych tlenków, powodując teksturowanie powierzchni. Zmniejszenie szybkości utleniania wskutek adsorpcji dużych cząstek TMA^+ lub IPA prowadzi do równowagi między szybkością utleniania a szybkością odprowadzania produktów reakcji. Wtedy mogą zaistnieć optymalne warunki do otrzymywania gładkich powierzchni. Oczywiście jest, że zwiększenie koncentracji adsorbentu, powodujące zmniejszenie szybkości utleniania, a tym samym zmniejszenie szybkości trawienia, także daje w wyniku trawienia gładkie powierzchnie.

Jeżeli założymy, że stosunek szybkości utleniania do szybkości odprowadzania produktów reakcji zależy od koncentracji wodorotlenku (od stosunku $\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}$), to na podstawie powyższych rozważań można sformułować wniosek, że przy określonej koncentracji jonów OH^- niezbędna jest odpowiednia koncentracja adsorbentu w celu zapewnienia równowagi między poszczególnymi etapami reakcji, co jest warunkiem uzyskania gładkich powierzchni.

Po takim stwierdzeniu nasuwa się następne pytanie, na jakim poziomie ustali się szybkość reakcji zapewniająca dobrą gładkość powierzchni. Szybkość ta powinna zależeć od koncentracji jonów OH^- . Obserwacje dotyczące szybkości trawienia i gład-

kości powierzchni trawionych w roztworach TMAH wskazują na istnienie związku między koncentracją jonów OH^- , koncentracją izopropanolu, gładkością powierzchni (100) i szybkością trawienia. W tabeli 3.3 zestawiono składy roztworów TMAH+IPA i odpowiadające im szybkości trawienia, zaznaczono również roztwory dające gładkie powierzchnie. Można zauważyć, że szybkości trawienia odpowiadające tym roztworom zmieniają się w bardzo wąskim zakresie $0,43 \div 0,45 \mu\text{m}/\text{min}$ (przy zmianie stężenia $1 \div 2,5 \text{ M}$). Jeżeli do tych wyników dołączy się szybkości trawienia płaszczyzny (100) w nasyconych roztworach KOH+IPA (rys. 3.1.8), zmieniające się w zakresie $0,45 \div 0,7 \mu\text{m}/\text{min}$ dla stężeń $3 \div 10 \text{ M}$, to można uzyskać ciągłą zmianę szybkości trawienia w zależności od koncentracji jonów OH^- , analogicznie do rysunku 3.2.8.

Tabela 3.3. Porównanie składów roztworów TMAH i TMAH+IPA z odpowiadającymi im szybkościami trawienia płaszczyzny Si (100); wyróżniono parametry zapewniające dobrą jakość powierzchni [210]

Roztwór	c TMAH % wag	c IPA % wag	V_{100} $\mu\text{m}/\text{min}$
1	25	0	0,45
2	25	5	0,40
3	20	0	0,50
4	20	5	0,46
5	20	10	0,43
6	20	20	0,40
7	15	0	0,55
8	15	5	0,49
9	15	10	0,46
10	15	20	0,43
11	15	30	0,41
12	10	0	0,60
13	10	5	0,52
14	10	10	0,49
15	10	20	0,46
16	10	30	0,44

W przeprowadzonych doświadczeniach poprawa gładkości powierzchni wiąże się z obniżaniem szybkości trawienia, co w przypadku TMAH zachodzi przez zwiększanie koncentracji izopropanolu lub zwiększanie koncentracji wodorotlenku, a w roztworach KOH przez dodanie izopropanolu do poziomu nasycenia. Szczegółowe rozważania związku między szybkością trawienia i gładkością powierzchni są zawarte w pracy [210].

Przedstawione rozważania oparto na wynikach trawienia w dwóch roztworach, TMAH+IPA i KOH+IPA, a sformułowane wnioski są raczej hipotezami, wymagającymi potwierdzenia, niż rozwiązaniem zagadnienia. Stanowią one jednak pewną próbę powiązania gładkości powierzchni z parametrami procesu.

3.2.3. Gładkość powierzchni Si (*hkl*) trawionych w roztworach KOH i KOH+IPA

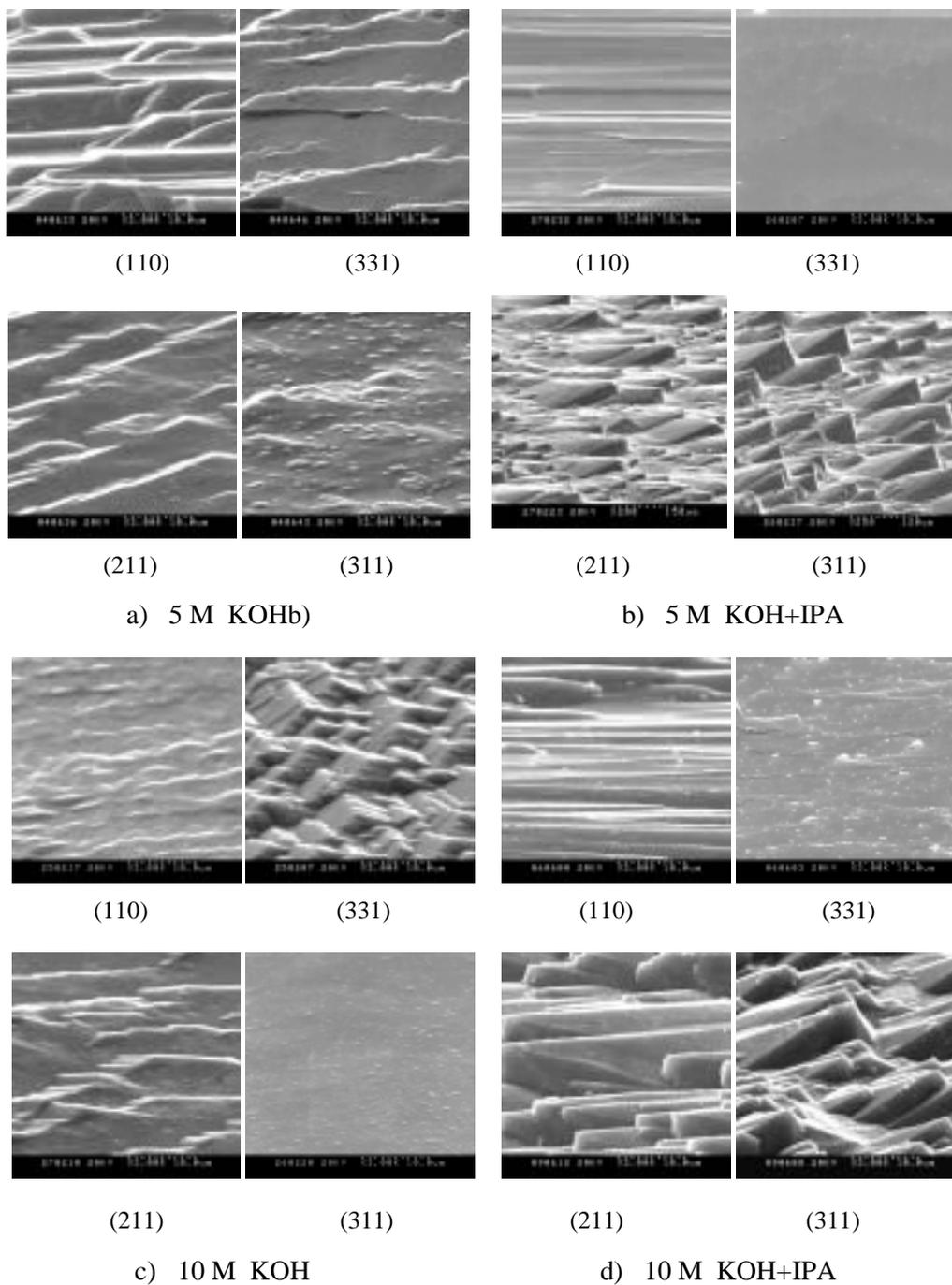
Przeprowadzono analizę gładkości podłoży krzemowych o orientacjach (110), (331), (211) i (311) trawionych w roztworach KOH i KOH+IPA o koncentracji wodorotlenku 5 i 10 M w temperaturze 75 °C [211]. Ze względu na szybkość trawienia płaszczyzny te można podzielić na dwie kategorie: płaszczyzny (110) i (331), których szybkość trawienia ulega zmniejszeniu pod wpływem IPA, i płaszczyzny (211) i (311), których szybkość trawienia nie zmienia się pod wpływem alkoholu. Interesujące jest określenie zmiany gładkości tych płaszczyzn w odniesieniu do zmiany ich szybkości trawienia pod wpływem zmiany koncentracji KOH i dodatku IPA. Gładkość tych powierzchni porównano z opisaną wcześniej gładkością powierzchni (100). Należy podkreślić, że płaszczyzny te należą do jednego pasa krystalograficznego o osi [110] i mają charakterystyczny układ dwóch płaszczyzn (111), przecinających powierzchnię pod różnymi kątami wzdłuż dwóch prostych równoległych (p. 1.3), co znajduje odbicie w charakterystycznych figurach ujawniających się na powierzchni podczas trawienia.

Zdjęcia mikroskopowe (SEM) trawionych powierzchni pokazano na rysunku 3.2.9. Zdjęcia w większości mają wspólną skalę (pow. 3000×), jedynie dla powierzchni bardzo chropowatych ((211), (311), KOH + IPA) powiększenie jest mniejsze.

Żadna z powierzchni trawionych w 5 M KOH nie jest gładka (rys. 3.2.9a). Wykazują one pewną charakterystyczną teksturę, znacznie różniącą się od tekstury płaszczyzny (100), pokrytej piramidkowymi hillockami. Płaszczyzny (110) wykazują strukturę prążkową (prążki – ang. *striation*), zorientowaną wzdłuż kierunku [110], tendencję do tworzenia drobnych hillocków wykazuje jedynie płaszczyzna (311), hillocki te jednak nie są regularnymi piramidkami ze względu na inny układ płaszczyzn (111) (brak czterokrotnej symetrii).

Dodanie izopropanolu do 5 M KOH powoduje zdecydowaną poprawę gładkości płaszczyzn (331) i (110), a więc tych, których szybkość uległa znacznemu zmniejszeniu w roztworze KOH+IPA (p. 3.1.2). Zupełnie inaczej, wręcz odwrotnie niż na płaszczyznach (331) i (110), oddziałuje izopropanol na płaszczyznach (311) i (211). Nie wpływa on na ich szybkość trawienia, powoduje natomiast powstawanie na całej powierzchni dużych, wypukłych struktur, które odwzorowują układ płaszczyzn (111) charakterystyczny dla powierzchni o danej orientacji. Są to więc typowe hillocki przypominające miniwyspy, odpowiedniki piramidkowych hillocków na płaszczyźnie (100) (rys. 3.2.9b).

W czystym 10 M KOH jedynie powierzchnie (311) wykazują poprawę gładkości w stosunku do gładkości w roztworze o niższej koncentracji. Uzyskują one gładkość porównywalną z gładkością płaszczyzny (100). Powierzchnie (110) i (331) są zdecydowanie gorszej jakości niż trawione w 5 M KOH, zwiększenie koncentracji KOH nie wpływa natomiast na morfologię płaszczyzn (211) (rys. 3.2.9c).



Rys. 3.2.9. Powierzchnie Si (*hkl*) trawione w roztworach: a) 5 M KOH, b) 5 M KOH+IPA, c) 10 M KOH, d) 10 M KOH+IPA [211]

Dodanie IPA do 10 M KOH (rys. 3.2.9d) powoduje znaczną poprawę gładkości płaszczyzny (331), nie jest ona jednak tak gładka, jak w 5 M KOH+IPA. Powierzchnia (110) przypomina trawioną w 5 M KOH+IPA, z wyraźniej jednak zaznaczoną strukturą kolumnową. Wpływ IPA na płaszczyzny (211) i (311) jest podobny jak w przypadku 5 M KOH, powierzchnie pokryte są analogicznymi hillokami, ich wymiary są jednak znacznie mniejsze. Wynika stąd, że przy dużej koncentracji KOH zanika efekt oddziaływania izopropanolu, prawdopodobnie z powodu spadku jego rozpuszczalności. Podobne zjawisko obserwowane było dla szybkości trawienia.

W podsumowaniu można więc stwierdzić, że izopropanol wpływa na płaszczyzny (110) i (331), poprawiając ich gładkość i zmniejszając szybkość trawienia. Nie wpływa on na szybkość trawienia płaszczyzn (211) i (311), powoduje jednak znaczne pogorszenie ich gładkości. Regularne hilloki, pojawiające się na tych płaszczyznach pod wpływem izopropanolu, wskazują na istnienie pewnego oddziaływania cząsteczek IPA z tymi płaszczyznami. Oddziaływanie to polega najprawdopodobniej na wzmożonej adsorpcji i maskowaniu pewnych obszarów powierzchni, co prowadzi do powstawania hilloków, podobnie jak w przypadku płaszczyzn (100). Próbę analizy oddziaływania izopropanolu z różnymi płaszczyznami, uwzględniającą konfigurację wiązań przypowierzchniowych na tych płaszczyznach przedstawiono w podrozdziale 3.3.

Wyniki doświadczeń wskazują, że oprócz płaszczyzn ulegających wygładzeniu pod wpływem izopropanolu są też płaszczyzny, które – podobnie jak płaszczyzna (100) – wykazują poprawę gładkości ze wzrostem koncentracji KOH. Taką płaszczyzną jest płaszczyzna (311). Zjawisko to jest opisywane w literaturze [88, 108, 130, 131, 160], istnieją nawet sugestie, że płaszczyzna (311) może być alternatywną w stosunku do płaszczyzny (100).

Spośród analizowanych roztworów praktyczne zastosowanie do trawienia płaszczyzn wysokowskazyńskich mogą więc znaleźć jedynie roztwory 5 M KOH+IPA ze względu na gładkie płaszczyzny (110) i (331) oraz 10 M KOH, w którym otrzymuje się dobre rezultaty trawienia płaszczyzn (100) i (311).

3.3. Zależność właściwości płaszczyzn (*hkl*) od konfiguracji wiązań na powierzchni

Pokazana w podrozdziałach 3.1 i 3.2 doświadczalnie zbadana zależność szybkości trawienia różnych płaszczyzn (*hkl*) i ich gładkości od rodzaju i składu roztworu trawiącego nie daje się do końca wyjaśnić za pomocą znanych interpretacji. W celu pokazania związku między wiązaniami na powierzchniach (*hkl*) a szybkością trawienia tych płaszczyzn zaproponowano pewien model trawienia w roztworze KOH, przypisujący szczególną rolę wiązaniami powierzchniowym, które istnieją na większości rozpatrywanych płaszczyzn (p. 2.6) [217].

W modelu tym szybkość trawienia jest determinowana przez:

- atomy znajdujące się na powierzchni, połączone wiązaniami powierzchniowymi, których szybkość (skuteczność) usuwania zależy od składu roztworu,
- strukturę kryształu, czynnik czysto geometryczny, którego udział w szybkości trawienia, jak wynika z modelu, jest znaczący.

W ten sposób pewna składowa szybkości trawienia została uniezależniona od wpływu roztworu i można założyć, że wszelkie modyfikacje składu roztworu będą skutkowały zmianą szybkości usuwania atomów połączonych wiązaniami powierzchniowymi, przy czym prawdopodobieństwo ich usuwania powinno być w dużej mierze niezależne od orientacji krystalograficznej. Taka koncepcja wydaje się spójna z modelami atomistycznymi (p. 2.7), w których zakłada się usuwanie z powierzchni atomów, mających najbliższych sąsiadów z wolnymi wiązaniami, oddziałującymi z grupami OH. Takimi sąsiadami są przede wszystkim atomy połączone wiązaniami powierzchniowymi (rys. 2.7.4, 2.7.5), których prawdopodobieństwo usunięcia jest największe. Celowe wydaje się więc przeanalizowanie wpływu składu roztworu na różnego typu wiązania powierzchniowe, na podstawie konfiguracji wiązań na różnych płaszczyznach (*hkl*) (rys. 2.6.4).

W literaturze brak jest modeli opisujących trawienie w roztworach z dodatkami modyfikującymi. Wyniki doświadczeń dotyczące wpływu IPA (i innych alkoholi) na przebieg trawienia wskazują na adsorpcyjny mechanizm oddziaływania izopropanolu z trawioną powierzchnią (blokowanie dostępu czynnika trawiącego). Zaobserwowana anizotropia adsorpcji IPA (zmniejszenie szybkości trawienia określonych płaszczyzn) stała się inspiracją do poszukiwania odpowiedzi na pytanie, jakie wspólne cechy łączą płaszczyzny, których szybkość trawienia ulega zmniejszeniu pod wpływem alkoholu izopropylowego lub inaczej – czym różnią się te płaszczyzny od płaszczyzn niepodlegających wpływowi izopropanolu. Zmniejszenie szybkości trawienia, bez względu na rodzaj roztworu, dotyczy zawsze tych samych płaszczyzn. Są to płaszczyzny (110), (331), (221). Alkohole w bardzo niewielkim stopniu wpływają natomiast na obniżenie szybkości trawienia płaszczyzn (100), (311), (211) (rys. 3.1.14).

Analiza wiązań na tych płaszczyznach wskazuje, że cechą, która odróżnia od siebie te dwie grupy płaszczyzn, jest obecność wiązań typu $C \leftrightarrow C$ lub $A^* \leftrightarrow B^*$. Według tego schematu w obu grupach płaszczyzn istnieją wiązania powierzchniowe różniące się od siebie konfiguracją.

Konfiguracja wiązań na tych płaszczyznach w konfrontacji z wynikami doświadczeń prowadzi do licznych spostrzeżeń, dotyczących trawienia zarówno w roztworach KOH, jak i w roztworach nasyconych izopropanolem [202, 211, 216, 217]:

- Płaszczyzny (110), (331), zawierające wiązania powierzchniowe typu $C \leftrightarrow C$, trawią się w KOH szybko. Połączenie aktywnych wiązań typu C z mało aktywnymi wiązaniami typu B powoduje powstawanie podczas trawienia dużych nieregularności na powierzchniach.

- Wiązania powierzchniowe typu $A^* \leftrightarrow B^*$ na płaszczyźnie (311) powodują jej szybkie i regularne trawienie.

➤ Ze względu na duży udział wiązań typu B uzasadniona wydaje się mniejsza, w porównaniu z pozostałymi płaszczyznami, szybkość trawienia płaszczyzny (211) i jej gorsza jakość.

➤ Izopropanol intensywnie adsorbuje się na płaszczyznach (hh1) z wiązaniami powierzchniowymi typu $C \leftrightarrow C$. Po „zablokowaniu” wiązań powierzchniowych na płaszczyznach tych pozostaje tylko jedno wolne wiązanie przypadające na każdy atom, podobnie jak na płaszczyźnie (111), co powoduje znaczne zmniejszenie ich szybkości trawienia i poprawę gładkości. Spowodowane to jest prawdopodobnie zmniejszeniem różnicy szybkości usuwania atomów z wiązaniami typu B i C.

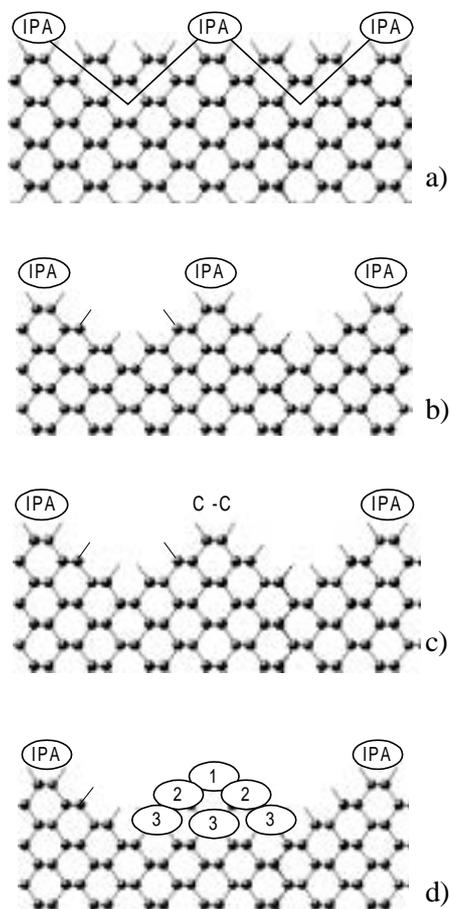
➤ Izopropanol wpływa także na płaszczyzny typu (h11), prawdopodobnie przez oddziaływanie na ich wiązania powierzchniowe. Ze względu jednak na obecność wiązań typu A z dwoma wolnymi wiązaniami, nie zmniejsza on znacznie szybkości trawienia, powoduje natomiast powstawanie dużych hillocków. Można więc stwierdzić, że układ wiązań na tych płaszczyznach sprzyja powstawaniu hillocków.

➤ Jedynie płaszczyzna (100) z wiązaniami typu A nie ma wiązań powierzchniowych. Izopropanol likwiduje źródło powstawania hillocków, nieznacznie tylko obniżając jej szybkość trawienia. Brak hillocków na tej powierzchni wskazuje, że izopropanol nie jest adsorbowany trwale na płaszczyznach z wiązaniami typu A. Potwierdza to przypuszczenie, że jego oddziaływanie na płaszczyzny (hh1) wiąże się z istnieniem wiązań powierzchniowych.

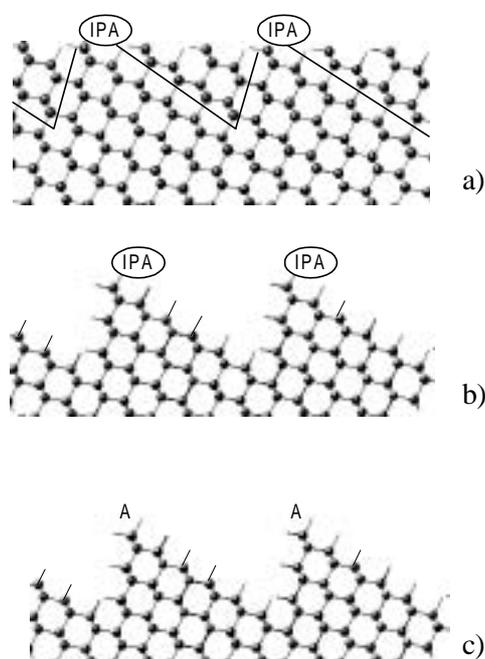
Powstaje pytanie, dlaczego adsorpcja IPA na dwóch różnych rodzajach wiązań powierzchniowych odgrywa tak różną rolę: wygładzania powierzchni (hh1) i „chropowacenia” powierzchni (h11). Na rysunkach 3.3.1 i 3.3.2 przedstawiono „hipotetyczne” trawienie powierzchni (110) i (311) z użyciem przypadkowych, chwilowych „masek” z cząsteczek IPA, blokujących dostęp czynnika trawiącego do powierzchni [211]. W przypadku obu powierzchni istnieją warunki do powstania hillocków ograniczonych płaszczyznami (111) (rys. 3.3.1 i 3.3.2a,b). Na płaszczyźnie (110) nie obserwuje się jednak występowania takiej liczby hillocków jak na płaszczyźnie (311). Można więc stwierdzić, że ustąpienie czynnika blokującego trawienie powoduje, że hillock na powierzchni (110) zanika przez usuwanie atomów z wiązaniami typu $C \leftrightarrow C$ w kolejnych etapach 1, 2, 3 (rys. 3.3.1c,d). Dzięki dynamicznemu procesowi adsorpcji i desorpcji cząsteczek IPA powierzchnia ulega więc wygładzeniu, pomimo że wykazuje ona strukturę prążkową, podobnie jak w czystym KOH. Hillock powstały na powierzchni (311) różni się od poprzedniego rodzajem wiązania na wierzchołku (rys. 3.3.2c). Z doświadczeń wynika, że w procesie trawienia przybiera on trwałą postać i pozostaje na powierzchni często przez cały czas trawienia, podobnie jak pojedyncze hillocki na powierzchni (100). Sugeruje to, że trwałe hillocki powstają w przypadku takiego układu wiązań, w którym na wierzchołku hillocka pozostają wiązania typu A, które stają się źródłem typowych schodków przesuwających się od wierzchołka wzdłuż ścianek hillocka [211].

Wyniki doświadczeń wskazują, że w przypadku trawienia w innych roztworach niż KOH + IPA, takich jak KOH z dodatkiem ciężkich alkoholi, TMAH, wodoro-

tlenki metali cięższych niż potas, zachodzą podobne efekty. Duże i ciężkie cząsteczki neutralne bądź jony oddziałują z wybranymi płaszczyznami krystalograficznymi. Analiza wpływu różnych alkoholi na proces trawienia, przedstawiona w podrozdziale 3.1, wskazuje, że alkohole z grupy butanoli wykazują bardziej wzmożone oddziaływanie na płaszczyzny typu $(hh1)$ niż izopropanol. Prawdopodobnie pewną rolę, oprócz parametrów fizykochemicznych (tab. 3.1), odgrywają także kształty i wymiary cząsteczek adsorbowanych na wybranych powierzchniach. Spośród czterech butanoli o bardzo podobnych właściwościach, dwa wykazują znacznie silniejsze oddziaływanie hamujące proces trawienia płaszczyzn wysoko-wskaźnikowych niż pozostałe.



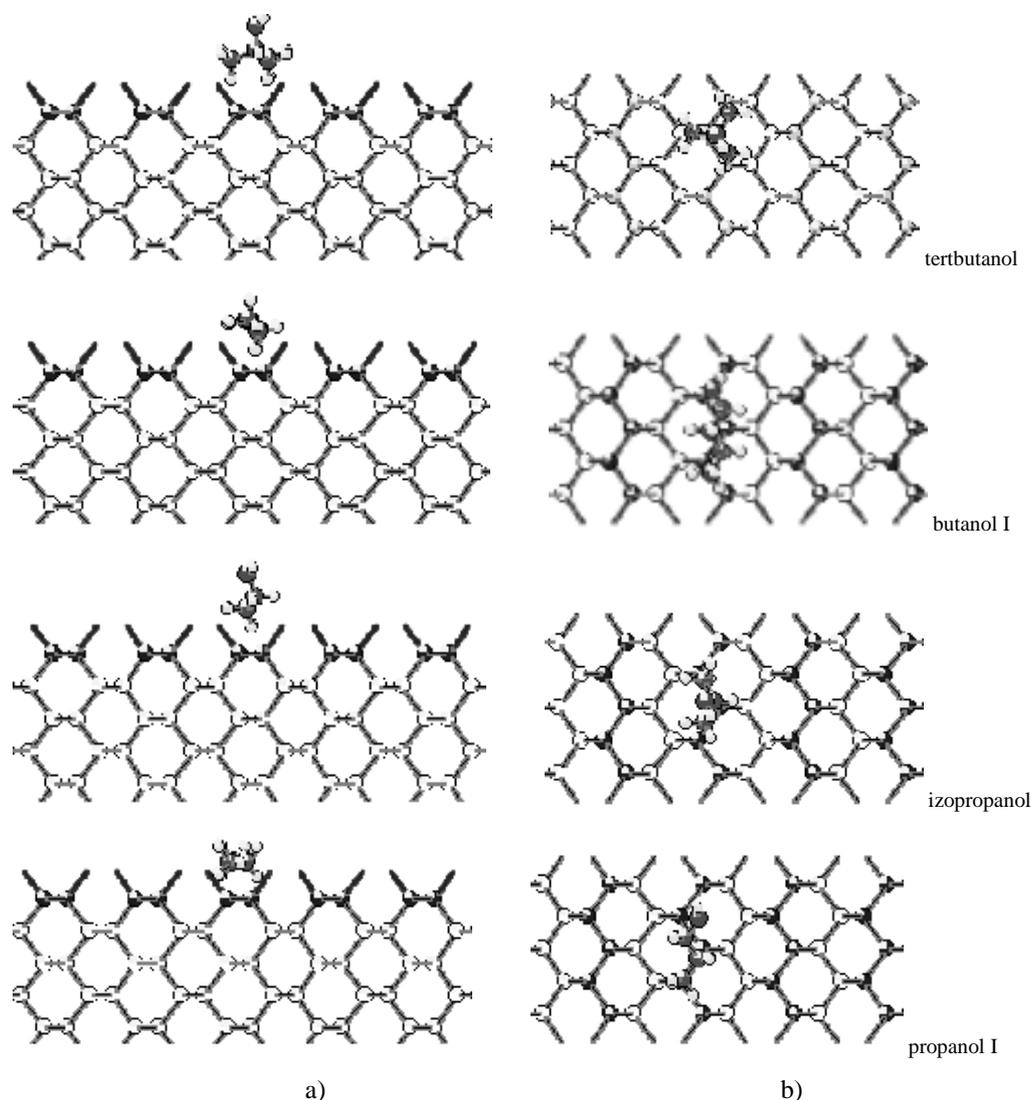
Rys. 3.3.1. Model powstawania i zanikania hilloka na płaszczyźnie (110) $[211]$



Rys. 3.3.2. Model powstawania hilloka na płaszczyźnie (311) $[211]$

Tabela 3.4. Cząsteczki wybranych alkoholi widziane w kierunkach x , y , z

Wzór strukturalny	Widok A (w kierunku x)	Widok B (w kierunku y)	Widok C (w kierunku z)
<p>Izopropanol C_3H_8O</p> <p>$x = 3,312 \text{ \AA}$ $y = 3,985 \text{ \AA}$ $z = 4,025 \text{ \AA}$</p> <pre> H H H H — C — C — C — H H OH H </pre>			
<p>Butanol-1 $C_4H_{10}O$</p> <p>$x = 2,952 \text{ \AA}$ $y = 6,426 \text{ \AA}$ $z = 3,357 \text{ \AA}$</p> <pre> H H H H H — C — C — C — C — H H H H OH </pre>			
<p>Tertbutanol $C_4H_{10}O$</p> <p>$x = 3,466 \text{ \AA}$ $y = 3,683 \text{ \AA}$ $z = 3,512 \text{ \AA}$</p> <pre> H H H — C — H H H — C — — C — — C — H H OH H </pre>			



Rys. 3.3.3. Model adsorpcji cząsteczek wybranych alkoholi na płaszczyźnie (110):
a) widok z boku, b) widok z góry [202]

Kształty i wymiary cząsteczek alkoholi wygenerowane za pomocą programu ChemSketch pokazano w tabeli 3.4. Wymiary komórki sieciowej i odległości między atomami na różnych płaszczyznach pokazano na rysunkach 1.2.8 i 1.2.9.

Aby określić, na ile adsorpcja może mieć związek z budową przestrzenną cząsteczek, przeprowadzono symulację adsorpcji na jednej z płaszczyzn krystalograficznych, zachowano kompatybilność wymiarów cząsteczki adsorbowanej i sieci krystalicznej. Wybrano płaszczyznę (110), na którą alkohole oddziałują w znacznym stopniu (rys. 3.3.3).

Ponieważ istnieje analogia między budową łańcucha węglowego alkoholi ($C_nH_{2n}OH$) a konfiguracją wiązań powierzchniowych typu C (kątem pomiędzy wiązaniami 109° charakterystyczny dla tetraedru), wszystkie alkohole wykazują dużą zbieżność z wymiarami sieci krystalicznej krzemu.

Dzięki symulacji stwierdzono, że cząsteczki o większych rozmiarach (butanole) mają możliwość zablokowania dostępu czynnika trawiącego jednocześnie do trzech sąsiednich atomów na powierzchni krzemu, co – zgodnie z atomistycznym modelem trawienia – znacznie ogranicza prawdopodobieństwo ich usunięcia. Zaletą tertbutanolu jest prawdopodobnie kulista budowa jego cząsteczki, zwiększająca prawdopodobieństwo adsorpcji wzdłuż prążkowo ułożonych wiązań powierzchniowych typu C. Tym między innymi można wytłumaczyć charakterystyczną strukturę powierzchni (110). Symulacja taka, wykorzystująca kompatybilność wymiarów sieci krystalicznej i cząsteczek może posłużyć do analizy oddziaływania z powierzchnią dowolnych czynników zawartych w roztworach trawiących.

Przedstawiony model oddziaływania czynników zawartych w roztworze z trawionym podłożem jest modelem dotyczącym idealnej płaszczyzny krystalograficznej. Rzeczywista powierzchnia znacznie odbiega od gładkości w skali atomowej, istnieją na niej liczne uskoki (schodki), co związane jest z istnieniem na niej bardziej różnorodnych wiązań niż na analizowanych płaszczyznach. Model ten jest więc modelem czysto spekulacyjnym i może być jedynie punktem wyjścia do analizy trawienia rzeczywistych powierzchni.

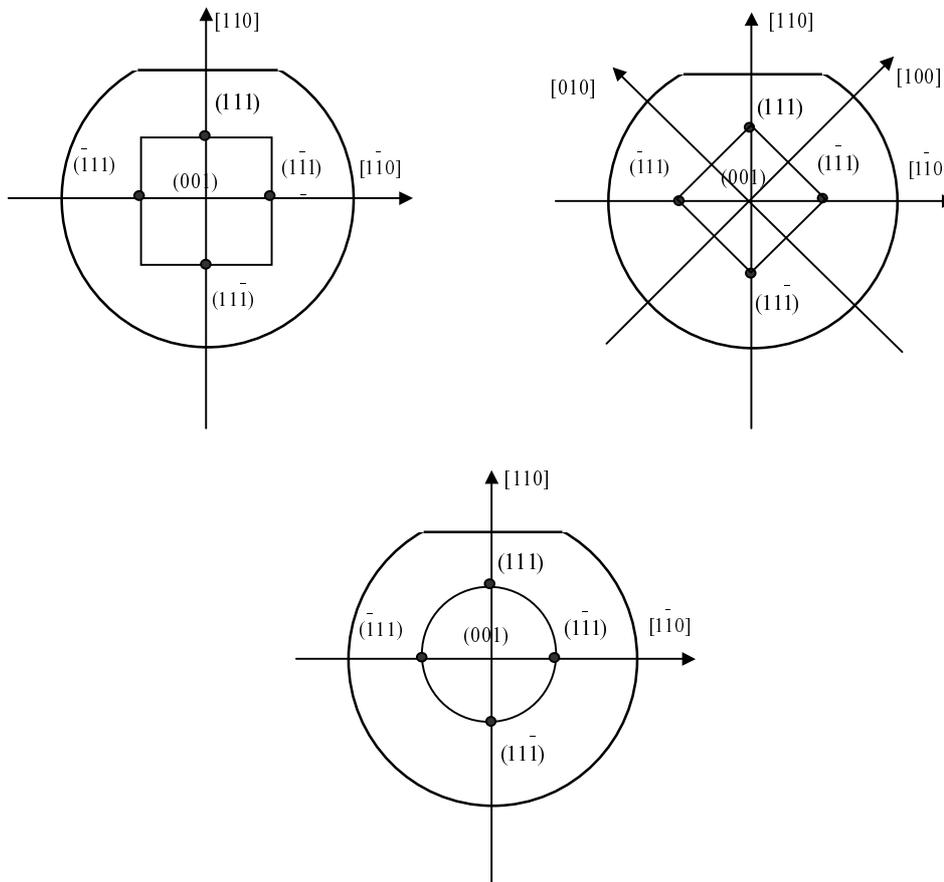
4. Mikroelektroniczne struktury przestrzenne otrzymywane w wyniku trawienia anizotropowego

Istnieje bardzo wiele konstrukcji mikromechanicznych i urządzeń półprzewodnikowych, w których zastosowano przestrzennie ukształtowane podłoża krzemowe. Na ogół są to podłoża o orientacji (100), a wykonane na nich konstrukcje są oparte na układzie płaszczyzn (111) o minimalnej szybkości trawienia. Konstrukcje te są podstawą działania różnego rodzaju czujników: z mostkami, belkami, zawieszonymi masami sejsmicznymi itp. Ukazujące się w literaturze prace dotyczące tego zagadnienia są bardzo liczne, co świadczy o aktualności zagadnienia [39, 41, 48, 56, 81, 83, 133, 134, 135, 142, 152, 153]. Zastosowanie trawienia anizotropowego w optoelektronice pozwala uzyskać skomplikowane przewodnice światłowodowe i zwierciadła [1, 8, 78, 91, 92, 132, 138]. Przegląd i systematykę różnych urządzeń, w których zastosowano anizotropowe trawienie można znaleźć w pracy [58].

W tym rozdziale przedstawiono rezultaty prac własnych autorki, dotyczących trawienia struktur przestrzennych na podłożach (100), a także wstępne wyniki analizy trawienia struktur na podłożach o innych orientacjach. Kształty tych struktur zależą od orientacji podłoża, wzoru i usytuowania maski oraz warunków procesu trawienia. W praktyce mogą być stosowane struktury o różnych kształtach i o różnym nachyleniu ścian bocznych, pod warunkiem, że ściany te będą odpowiednio gładkie i stabilne. Istotne jest więc przeanalizowanie kształtów struktur uzyskiwanych z użyciem różnie usytuowanych krawędzi masek i określenie takich warunków trawienia, w jakich zarówno dno, jak i ściany boczne struktury są zadowalająco gładkie, a kontury maski poprawnie odwzorowane. Znajomość szybkości trawienia płaszczyzn odpowiadających tym ścianom pozwala w pełni kontrolować przebieg procesu i uzyskać zamierzone rezultaty. Przeanalizowanie możliwości otrzymywania struktur o różnych kształtach pozwoliło zaproponować pewne rozwiązania problemów technologicznych, a także problemów związanych z konstrukcją urządzeń mikromechanicznych, wykonywanych technologią trawienia anizotropowego w roztworach alkalicznych [22, 23, 41, 79, 80, 138, 142, 152, 153, 186, 199, 215, 216].

4.1. Sposób identyfikacji płaszczyzn ograniczających struktury przestrzenne

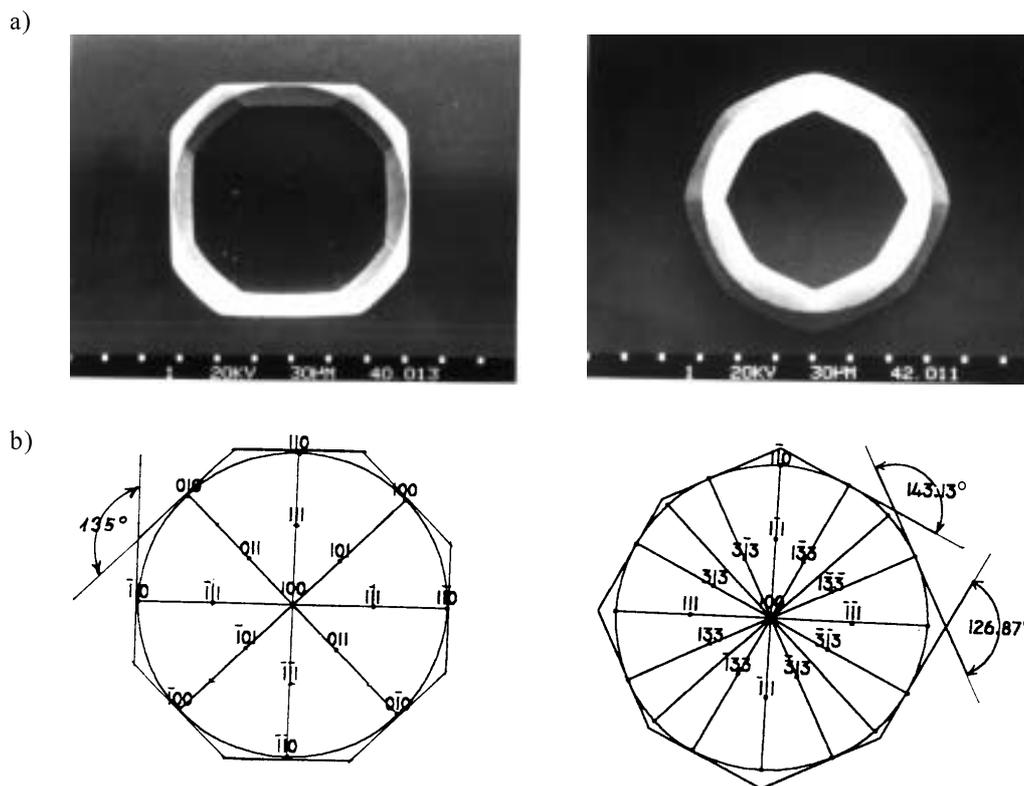
Podstawą analizy struktur przestrzennych na podłożach o dowolnej orientacji jest skorelowanie otrzymanej struktury z rzutem stereograficznym na płaszczyznę podłoża. Do określenia relacji pomiędzy rzutem stereograficznym a podłożem służy tzw. ścięcie bazowe. Podłoża krzemowe mają jedno lub kilka ścięć bazowych, co pozwala rozróżnić podstawowe orientacje i typ domieszki [122]. Główne ścięcie bazowe usytuowane jest zwykle w kierunku $[110]$; określenie położenia krawędzi masek w stosunku do ścięcia bazowego pozwala w sposób jednoznaczny opisać płaszczyzny otaczające strukturę. Przykłady usytuowania prostych masek (okrągłej i kwadratowej) na podłożach (100) pokazano na rysunku 4.1.1.



Rys. 4.1.1. Zależność między kierunkami krystalograficznymi, ścięciem bazowym a usytuowaniem masek do trawienia [22]

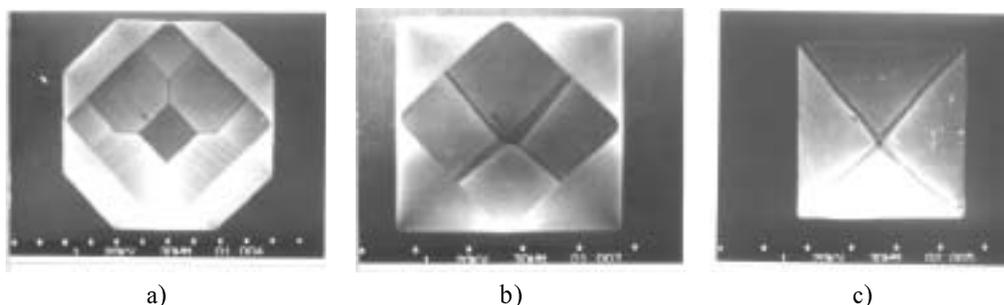
Na podstawie kształtu struktury, jej usytuowania względem ścienia bazowego i rzutu stereograficznego można określić kierunki pasów krystalograficznych, do których należą ściany boczne otaczające strukturę. Obserwacje mikroskopowe umożliwiają wyznaczenie kątów płaszczyzn bocznych z płaszczyzną podstawy, co jednoznacznie określa wskaźniki Millera tych płaszczyzn (hkl).

Na rysunku 4.1.2a pokazano struktury wklęsłe i wypukłe wytrawione z użyciem maski kołowej w roztworze KOH+IPA. Zaznaczono również pasy krystalograficzne, do których należą płaszczyzny ograniczające te struktury (rys. 3.1.1). Kąt nachylenia tych płaszczyzn w stosunku do podłoża wynika ze stosunku długości ich rzutu na płaszczyznę podłoża do głębokości wytrawienia (rys. 2.5.6b). Określenie pasa krystalograficznego i kąta nachylenia pozwala w sposób jednoznaczny przypisać ujawniającym się w wyniku trawienia płaszczyznom odpowiednie wskaźniki (hkl). W analogiczny sposób można określić płaszczyzny boczne struktur wytrawionych na podłożach o dowolnych orientacjach.



Rys. 4.1.2. Przyporządkowanie pasów krystalograficznych płaszczyznom ograniczającym struktury wklęsłe i wypukłe otrzymane w wyniku trawienia anizotropowego:
a) zdjęcia mikroskopowe (SEM) struktur, b) konstrukcja geometryczna osi pasów [22]

Struktury przestrzenne często przybierają kształty niestabilne w czasie trawienia. W przypadku struktur ograniczonych płaszczyznami z więcej niż jednej rodziny $\{hkl\}$, wydłużenie czasu trawienia powoduje zanikanie niektórych płaszczyzn. Struktura przybiera stabilny kształt wynikający z układu płaszczyzn „najwolniejszych” w przypadku otworu lub płaszczyzn „najszybszych” spośród płaszczyzn najwolniejszych, ujawniających się w poszczególnych kierunkach, w przypadku wyspy (co wynika z modelu trawienia przedstawionego w p. 2.7). Przykład zmiany kształtu struktury wklęsłej ograniczonej płaszczyznami $\{111\}$ i $\{110\}$ pokazano na rysunku 4.1.3.



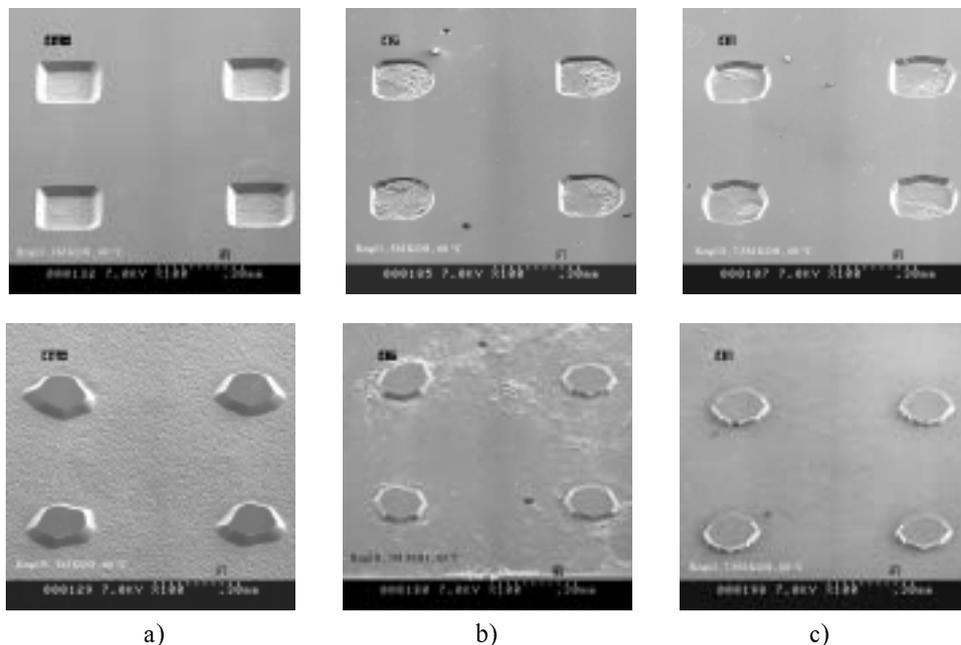
Rys. 4.1.3. Obrazy mikroskopowe (SEM) otworu po kolejnych etapach trawienia w roztworze KOH+IPA przez maskę o krawędziach prostopadłych do kierunku $[100]$: a), b) z maską tlenkową, c) po usunięciu maski [23]

Czas, po którym struktura uzyska stabilny kształt, zależy m.in. od wzoru maski. Struktura wklęsła będzie zawsze ograniczona płaszczyznami (111) . Orientacja ścian bocznych ograniczających strukturę wypukłą bardzo zależy od warunków procesu.

4.2. Analiza kształtów struktur na podłożach Si(100)

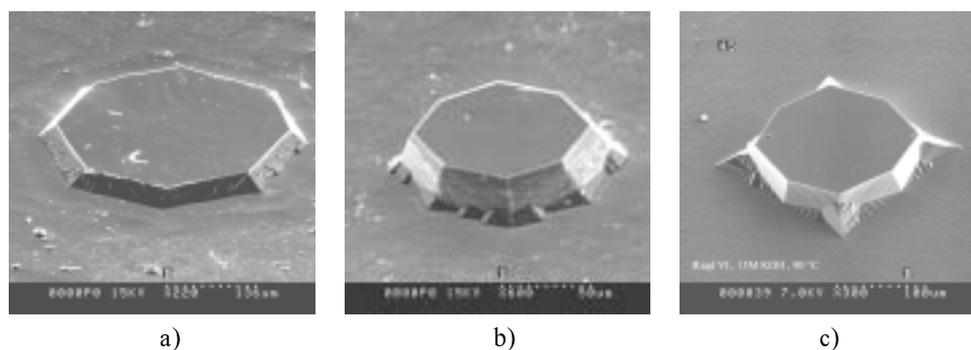
Procesy trawienia przeprowadzono w roztworach KOH, KOH+IPA, TMAH, TMAH+IPA. Zakresy stężeń roztworów i warunki trawienia podano w rozdziale 3. Kształty masek wymuszających odpowiednie kierunki trawienia pokazano na rysunku 2.5.7. Przeanalizowano wszystkie struktury wytrawione z użyciem tych masek we wskazanych wyżej roztworach. Poniżej pokazano przede wszystkim takie struktury, które spełniają podstawowe wymagania technologiczne dotyczące gładkości powierzchni i mogą znaleźć praktyczne zastosowanie [215].

Z analizy gładkości powierzchni przedstawionej w podrozdziale 3.2 wynika, że roztwory o niewielkim stężeniu KOH i TMAH nie znajdują praktycznego zastosowania. Przykładowe struktury wytrawione przez maskę kołową w roztworze KOH w zakresie stężeń $3\div 7,5$ M w temperaturze 60 °C pokazano na rysunku 4.2.1. Widoczny wyraźny brak anizotropii trawienia wskazuje, że w tych warunkach zanikają różnice szybkości trawienia płaszczyzn wysokowskaźnikowych.



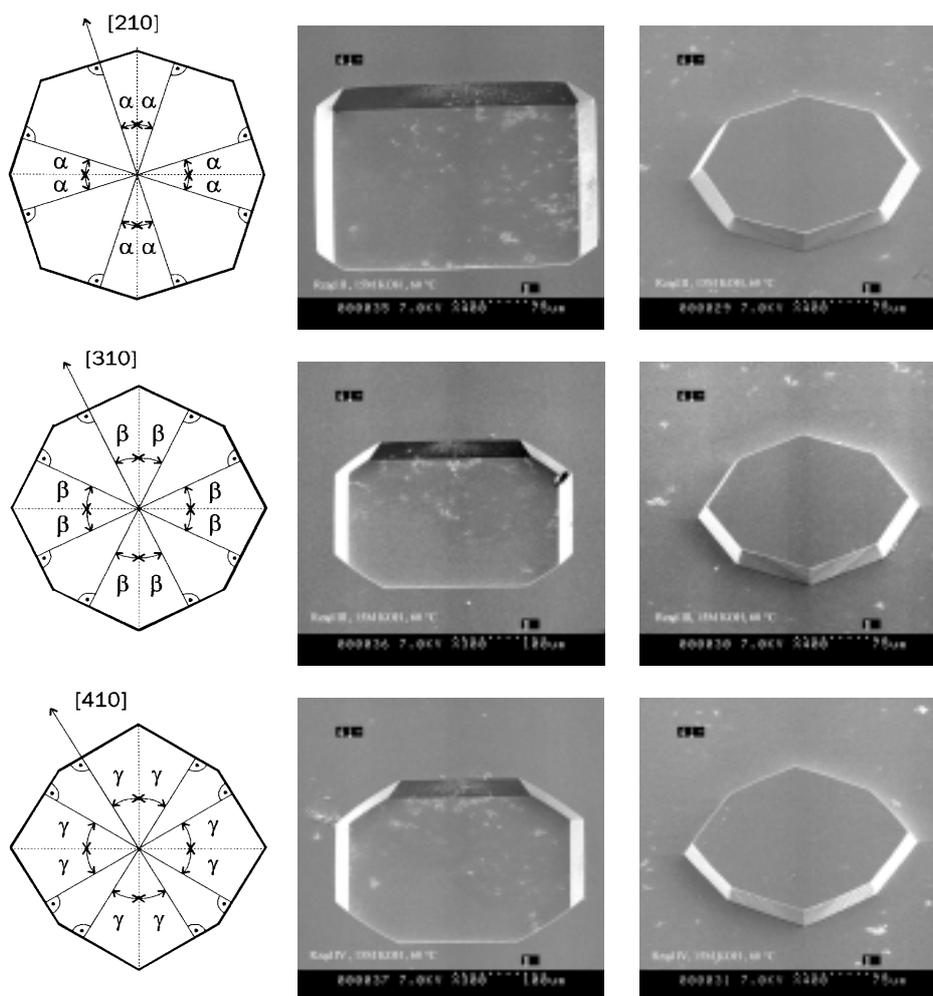
Rys. 4.2.1. Otwory (górny rząd) i wyspy (dolny rząd) trawione w roztworach KOH o niewielkich stężeniach, temp. 60 °C: a) 3 M KOH, b) 5 M KOH, c) 7,5 M KOH [215]

Przy większych koncentracjach KOH struktury te są znacznie bardziej regularne. Praktycznie roztwory KOH o stężeniu nie mniejszym niż 10 M z powodzeniem mogą być stosowane do trawienia anizotropowego. Otwory ograniczone są prawie wyłącznie płaszczyznami $\{111\}$. Na wyspach pojawiają się gładkie płaszczyzny, które zidentyfikowano jako $\{311\}$, pozostałym płaszczyznom trudno przypisać określone wskaźniki krystalograficzne, ze względu na złą jakość powierzchni, szczególnie w wysokich temperaturach procesu (rys. 4.2.2). Kształt tych struktur zależy więc zarówno od koncentracji roztworu, jak i od temperatury.



Rys. 4.2.2. Struktury wyspowe o nieregularnych kształtach trawione w roztworach KOH: a) 7,5 M KOH, 70 °C; b) 10 M KOH, 70 °C; c) 15 M KOH, 90 °C [215]

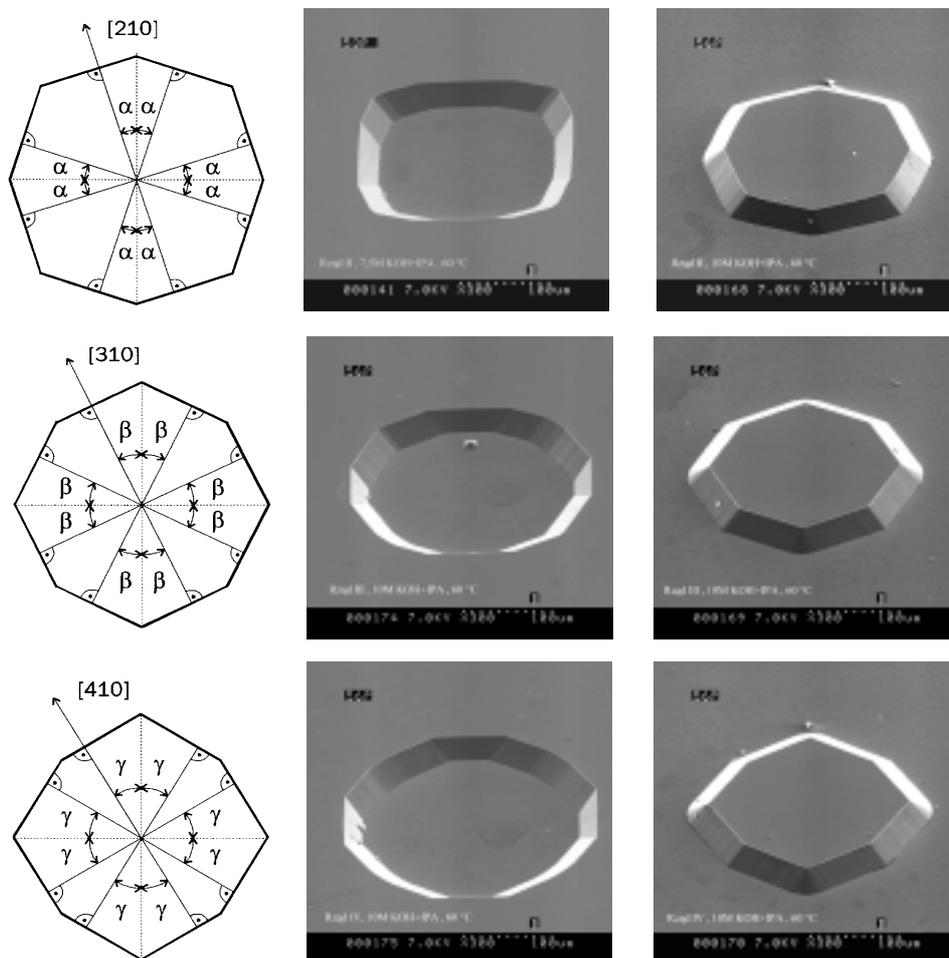
Najkorzystniejsze warunki trawienia struktur wypowych uzyskuje się przy dużych koncentracjach roztworu i w dostatecznie niskiej temperaturze (rys. 4.2.3). Znikają wówczas nieregularne, schodkowe płaszczyzny w pobliżu dna wyspy, nachylone pod małym kątem do podłoża, odpowiadające płaszczyznom (221), (331).



Rys. 4.2.3. Struktury wytrawione w podłożach Si(100) przez maski testowe o odpowiednich kształtach (15 M KOH, 60 °C) [215]

Na strukturach trawionych przez różne maski można wyróżnić gładkie płaszczyzny (100) prostopadłe do powierzchni podłoża i płaszczyzny (211), (311), (411), nachylone w stosunku do podłoża pod stosunkowo dużymi kątami. Zanikanie nieregularnych płaszczyzn typu ($hh1$) wskazuje, że ich szybkości trawienia wzrastają w stosunku do szybkości trawienia płaszczyzn typu ($h11$) ze zwiększeniem stężenia

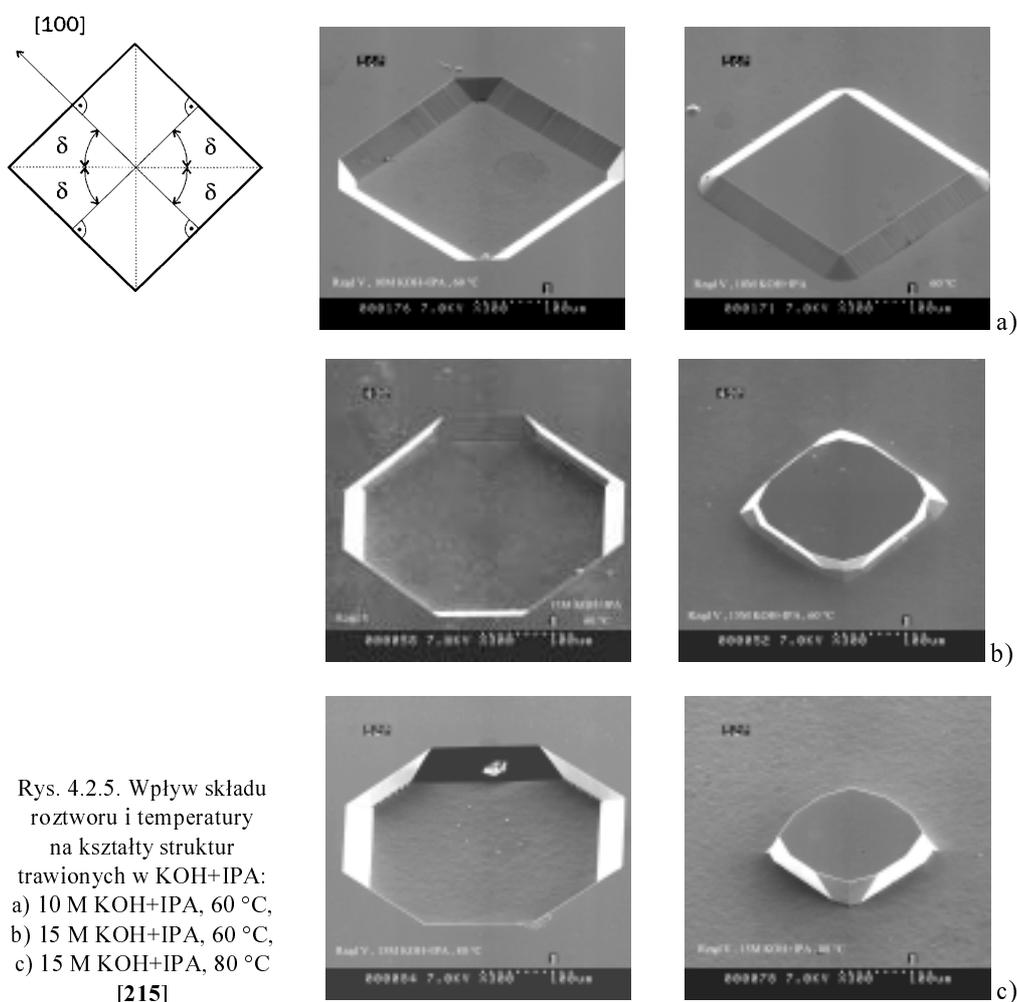
roztworu. Otwory trawione przez maski o różnych kształtach w roztworach KOH są ograniczone płaszczyznami (111) i ewentualnie płaszczyznami (100), które jednak szybko zanikają ze względu na stosunkowo dużą szybkość trawienia. Wyniki te potwierdzają obserwacje przedstawione w rozdziale 3., z których wynikało, że w roztworach KOH można uzyskać gładkie płaszczyzny (100), (311), a więc płaszczyzny z wiązaniami typu A i B. Płaszczyzny (110), (221), (331), zarówno ujawnione jako ściany struktury, jak i trawione wprost jako podłoża są bardzo nieregularne. W roztworach KOH nie można więc uzyskać gładkich płaszczyzn z wiązaniami typu C i B.



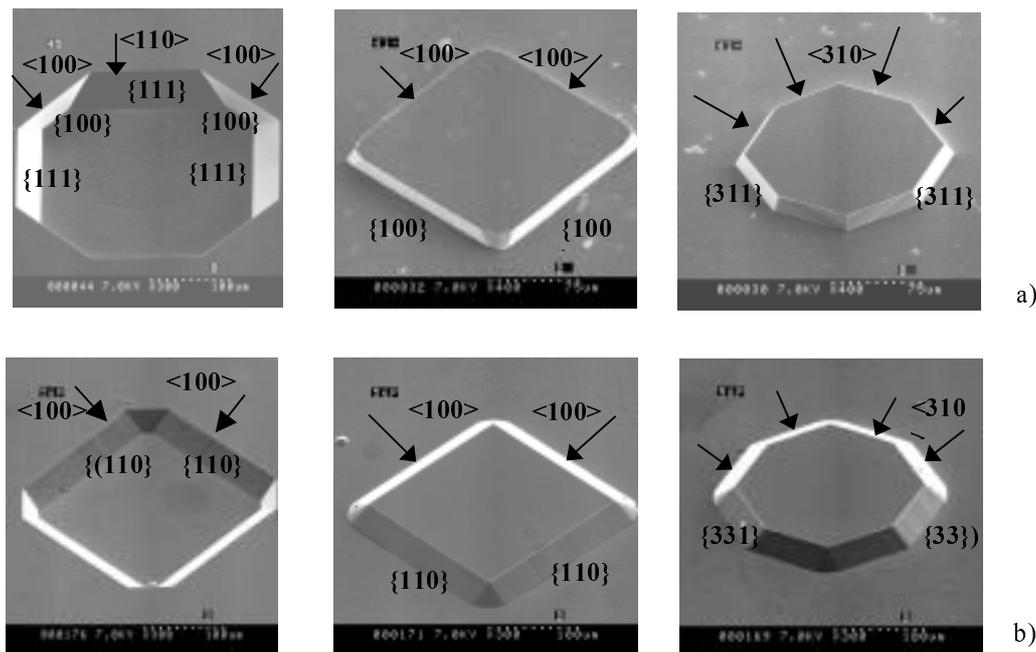
Rys. 4.2.4. Struktury wytrawione w podłożach Si (100) przez maski testowe o odpowiednich kształtach (3÷10 M KOH+IPA, 60 °C) [215]

Nie ma żadnych ograniczeń w stosowaniu roztworów KOH+IPA ze względu na gładkość płaszczyzny (100). Gładkość pozostałych płaszczyzn, takich jak (110), (331), ujaw-

nianych w tych roztworach, ulega nieznacznemu pogorszeniu ze wzrostem stężenia (p. 3.3). Zjawiska tego nie obserwuje się wprost na strukturach trawionych w roztworach KOH+IPA w zakresie stężeń 3÷10 M. Wszystkie struktury wytrawione w tych roztworach mają ściany boczne nachylone do podłoża pod kątem $45\div 48^\circ$ i zidentyfikowano je jako płaszczyzny typu (*hh1*) (rys. 4.2.4). Ze względu na gładkość powierzchni (*hh1*) oraz ich małą szybkość trawienia w stosunku do (100), najkorzystniejsze rezultaty uzyskuje się w roztworach o małych koncentracjach wodorotlenku. Wyraźną zmianę kształtów struktur trawionych w roztworach KOH+IPA otrzymuje się w przypadku bardzo dużych koncentracji KOH. Widoczny jest wówczas ograniczony wpływ izopropanolu na przebieg trawienia, spowodowany spadkiem jego rozpuszczalności w roztworze. Trawione struktury przybierają kształty charakterystyczne dla trawienia w czystych roztworach KOH (rys. 4.2.5). Roztwór 15 M KOH+IPA wydaje się nieużyteczny.



Porównanie wybranych struktur trawionych w roztworach KOH i KOH+IPA pozwala określić płaszczyzny charakterystyczne dla tych roztworów, tworzące gładkie i regularne ściany boczne, nachylone pod różnymi kątami do płaszczyzny podłoża (rys. 4.2.6). Otrzymane wyniki przedstawiono schematycznie w tabeli 4.1, z której można wybrać odpowiedni roztwór w celu otrzymania struktur o wymaganych kształtach.



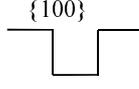
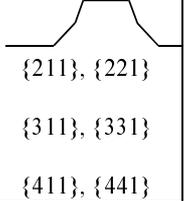
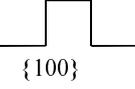
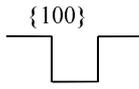
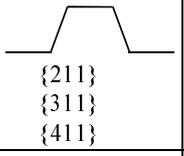
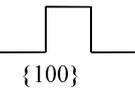
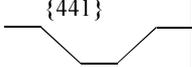
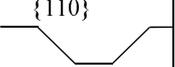
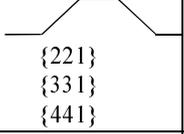
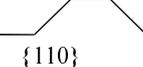
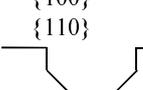
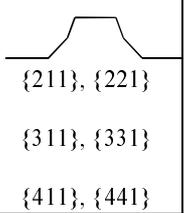
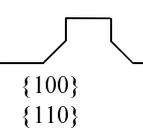
Rys. 4.2.6. Porównanie struktur trawionych w roztworach KOH i KOH+IPA:
a) 15 M KOH, 60°C, b) 10 M KOH+IPA, 60 °C [216]

Kształty struktur trawionych w roztworach TMAH są bardzo podobne do omówionych wcześniej. Przy małych koncentracjach TMAH przypominają one struktury trawione w KOH+IPA ze względu na małą szybkość trawienia płaszczyzn (hkl) w porównaniu z płaszczyzną (100). Zwiększenie koncentracji TMAH powoduje, że szybkości te stają się porównywalne, a struktury przybierają kształty takie jak w przypadku 15 M KOH+IPA, 60 °C (ściany boczne składają się z dwóch płaszczyzn należących do jednego pasa krystalograficznego).

Z przedstawionych rozważań wynika, że gdy są znane szybkości trawienia różnych płaszczyzn krystalograficznych w różnych roztworach, można z dużym prawdopodobieństwem przewidywać kształty struktur otrzymywanych w wyniku trawienia, zgodnie z przyjętym założeniem, że w danym kierunku krystalograficznym ujawni się płaszczyzna o najmniejszej szybkości trawienia. Można także na podstawie kształtów struktur oszacować relacje między szybkościami trawienia w po-

szczególnych pasach krystalograficznych. Związki między ujawniającymi się płaszczyznami a szybkościami trawienia dla całej gamy analizowanych roztworów przedstawiono w tabelach 4.2 i 4.3.

Tabela 4.1. Zestawienie schematycznych profili trawienia struktur otrzymywanych na podłożach Si (100) [215]

Roztwór	Parametry procesu	Otwory		Wyspy	
		$[h10]_{h=2,3,4}$	[100]	$[h10]_{h=2,3,4}$	[100]
KOH	7,5÷10 M 70÷90 °C	—			
	15 M 60 °C	—			
KOH + IPA	3÷10 M 60÷80 °C				
	15 M 60 °C	—			

Zebrane informacje mogą być podstawą projektowania struktur przestrzennych o dowolnych kształtach. W celu ułatwienia projektowania określono pewne warunki, niezbędne do ujawnienia jednej lub dwóch płaszczyzn w określonych kierunkach krystalograficznych [22]. W przypadku figur wklęsłych interesujący jest kierunek [100], w którym mogą powstać jedna lub dwie płaszczyzny ograniczające strukturę, w zależności od szybkości trawienia tych płaszczyzn.

Tabela. 4.2. Relacje między szybkościami trawienia płaszczyzn (*hkl*) w roztworach KOH i KOH+IPA [199]

Poz.	Skład roztworu (zakres temperatur)	Płaszczyzny ujawniane w kierunku [100]	Płaszczyzny ujawniane w kierunkach [210], [310], [410]	Relacje między szybkościami trawienia ujawnionych płaszczyzn
1	7,5÷15 M KOH (70÷90 °C)	(100)	(211), (311), (411) (221), (331), (441)	$V_{100} < V_{110}, V_{221}, V_{331}$ $V_{211} \approx V_{221}$ $V_{311} \approx V_{331}$ $V_{411} \approx V_{441}$
2	3÷10 M KOH+IPA (60÷80 °C)	(110)	(221), (331), (441)	$V_{100} > V_{110}, V_{221}, V_{331}$ $V_{221} < V_{211}$ $V_{331} < V_{311}$ $V_{441} < V_{411}$
3	15 M KOH+IPA (60÷80 °C)	(100) (110)	(211), (311), (411) (221), (331), (441)	$V_{100} \approx V_{110}, V_{221}, V_{331}$ $V_{211} \approx V_{221}$ $V_{311} \approx V_{331}$ $V_{411} \approx V_{441}$

Tabela 4.3. Relacje między szybkościami trawienia płaszczyzn (*hkl*) w roztworach TMAH i TMAH+IPA [199]

Poz.	Skład roztworu (zakres temperatur)	Płaszczyzny ujawniane w kierunku [100]	Płaszczyzny ujawniane w kierunkach [210], [310], [410]	Relacje między szybkościami trawienia ujawnionych płaszczyzn
1	5÷10% TMAH (70÷90 °C) 5÷10% TMAH+IPA (70÷80 °C)	(110)	(221), (331), (441)	$V_{100} > V_{110}, V_{221}, V_{331}$ $V_{221} < V_{211}$ $V_{331} < V_{311}$ $V_{441} < V_{411}$
2	20% TMAH (70÷90 °C) 20% TMAH+IPA (70÷80 °C)	(110) (100)	(221), (331), (441)	$V_{110} \approx V_{100}, V_{221}, V_{331}$ $V_{221} \approx V_{211}$ $V_{331} \approx V_{311}$ $V_{441} \approx V_{411}$
3	25% TMAH (70÷90 °C) 25% TMAH+IPA (70÷80 °C)	(100)	(221), (331), (441) (211), (311), (411)	$V_{100} < V_{110}, V_{221}, V_{331}$ $V_{221} \approx V_{211}$ $V_{331} \approx V_{311}$ $V_{441} \approx V_{411}$

Znajomość szybkości trawienia płaszczyzn (100) i (110), nachylonych do podłoża odpowiednio pod kątem 90° i 45° , umożliwia określenie pewnych warunków dotyczących kształtu przekroju struktury:

jeżeli $V_{110} \leq \frac{\sqrt{2}}{2} V_{100}$, to ujawni się tylko płaszczyzna (110),

jeżeli $V_{110} \geq \sqrt{2} V_{100}$, to ujawni się tylko płaszczyzna (100),

jeżeli $\sqrt{2} V_{100} > V_{110} > \frac{\sqrt{2}}{2} V_{100}$, to ujawnią się obie płaszczyzny.

Gdy dwie płaszczyzny z określonego pasa krystalograficznego przecinają powierzchnię pod różnymi kątami: płaszczyzna trawiona z szybkością V_A pod kątem α_1 i płaszczyzna trawiona z szybkością V_B pod kątem α_2 , przy czym $\alpha_1 < \alpha_2$, wówczas warunki te przybierają bardziej ogólną postać. Płaszczyzna nachylona pod mniejszym kątem ujawni się wówczas, gdy

$$\frac{V_B}{\sin \alpha_2} - \frac{V_A}{\sin \alpha_1} \geq 0.$$

Płaszczyzna nachylona pod większym kątem ujawni się wówczas, gdy

$$\frac{V_B}{\sin \alpha_2} - \frac{V_A}{\sin \alpha_1} \leq V_{100} (\operatorname{tg} \alpha_2 - \operatorname{ctg} \alpha_1).$$

Warunek ujawniania się obu płaszczyzn jednocześnie

$$V_{100} (\operatorname{ctg} \alpha_2 - \operatorname{ctg} \alpha_1) < \frac{V_B}{\sin \alpha_2} - \frac{V_A}{\sin \alpha_1} < 0.$$

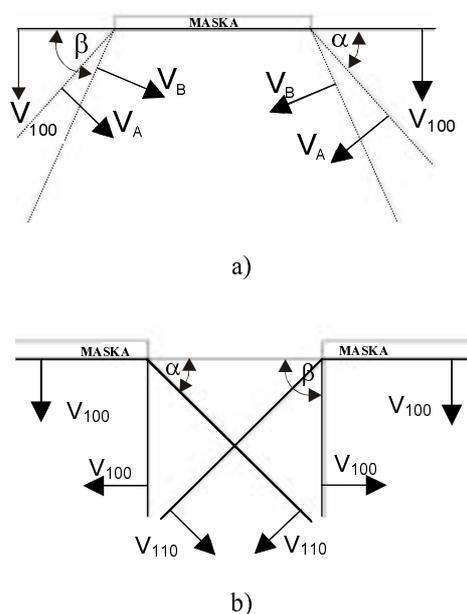
Rozważania te stały się podstawą symulacji komputerowej przekrojów struktur, którą przedstawiono w następnym podrozdziale.

4.3. Komputerowe symulacje trawienia anizotropowego

Przyjęty model trawienia anizotropowego (p. 2.7.1), zweryfikowany przez kształty rzeczywistych struktur (p. 4.2), jest podstawą programów do symulacji trawienia anizotropowego, opartych na modelach geometrycznych. Wykorzystanie rzutów stereograficznych i wyznaczonych eksperymentalnie szybkości trawienia różnych płaszczyzn (hkl) (rozd. 3.) pozwala znacznie ograniczyć liczbę danych, przez uwzględnienie jedynie tych płaszczyzn, które potencjalnie mogą się ujawnić w określonych kierunkach krystalograficznych. Wyniki symulacji trawienia zarówno Si, jak i GaAs w przestrzeni $2D$ i $3D$ przedstawiła autorka w publikacjach [18, 20, 22, 201, 212].

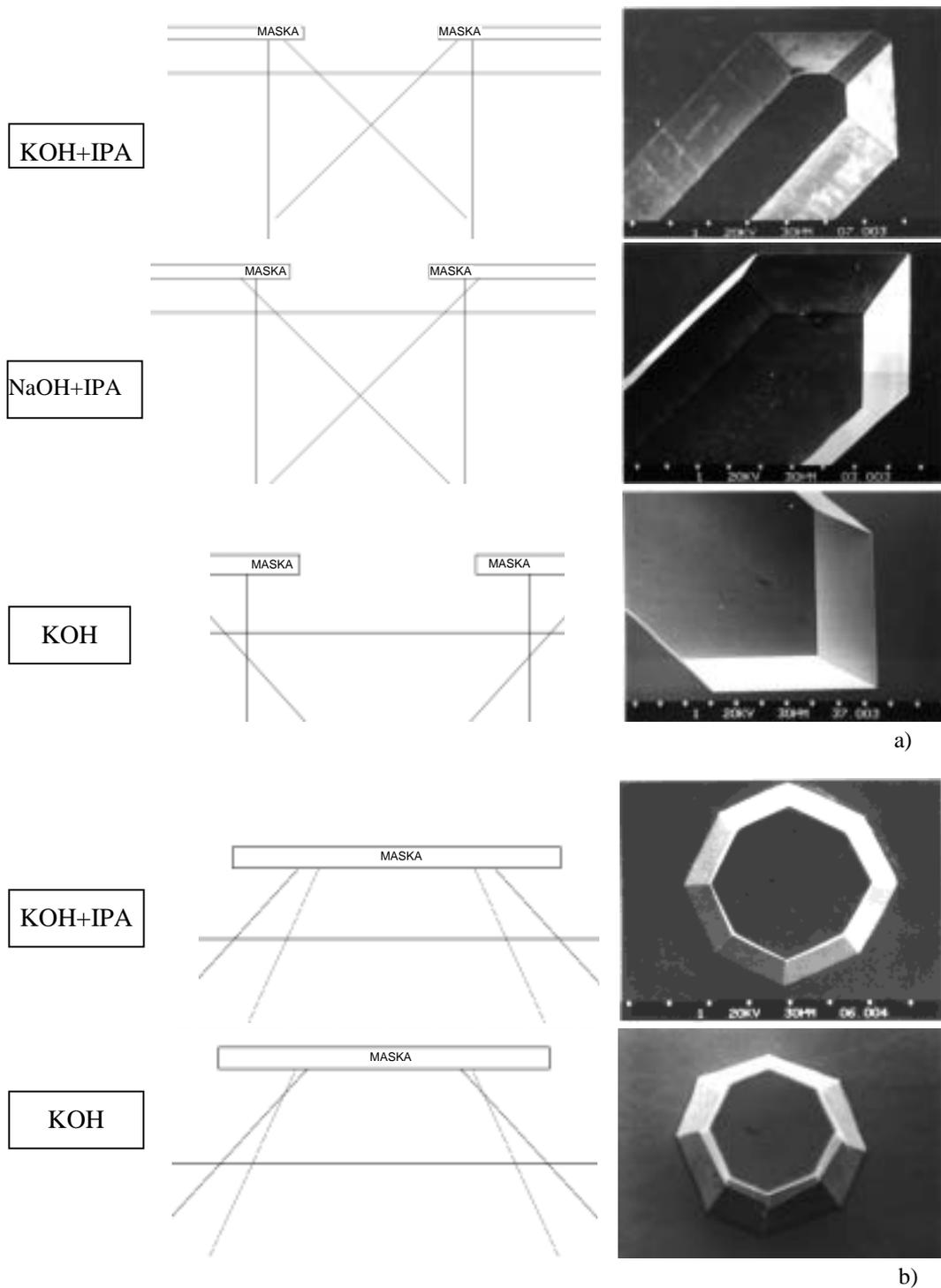
4.3.1. Symulacja przekrojów struktur

Symulacje przekrojów struktur oparte są na klasycznej konstrukcji Jacodine'a –Wulfa. Uwzględniają one rozmiar maski i kąty przecięcia z powierzchnią podłoża odpowiednich płaszczyzn (hkl), opisanych równaniami prostych, przemieszczających się w płaszczyźnie przekroju z odpowiednią szybkością V_{hkl} . Na rysunku 4.3.1a pokazano początkowe ($t = 0$) położenie dwóch płaszczyzn, które potencjalnie mogą się ujawnić na ścianach bocznych struktury w określonym kierunku krystalograficznym. W kierunku $[100]$ takimi płaszczyznami są (100) i (110) (rys. 4.3.1b) [22].



Rys. 4.3.1. Przekroje struktur uwzględniające płaszczyzny, które potencjalnie mogą się ujawnić podczas trawienia:
 a) w dowolnym kierunku krystalograficznym,
 b) w kierunku $[100]$ [22]

W każdym kierunku krystalograficznym można zdefiniować dowolną liczbę takich płaszczyzn, pod warunkiem, że znane są ich szybkości trawienia. Przykłady symulacji przekrojów struktur wklęsłych i wypukłych pokazano na rysunku 4.3.2. Umożliwiają one analizowanie zmian przekroju struktury w czasie, określenie wielkości podtrawienia maski i z powodzeniem zastępują obliczenia przedstawione w podrozdziale 4.2. Metodą tą nie można określić przekroju struktury wzdłuż krawędzi przecięcia się dwóch płaszczyzn bocznych, niezbędna jest wówczas symulacja przestrzenna struktury.



Rys. 4.3.2. Przykłady symulacji przekrojów struktur wklęsłych i wypukłych:
a) symulacja przekrojów rowków o krawędziach prostopadłych do kierunku [100],
b) symulacja przekrojów wysp trawionych przez maskę kołową [22]

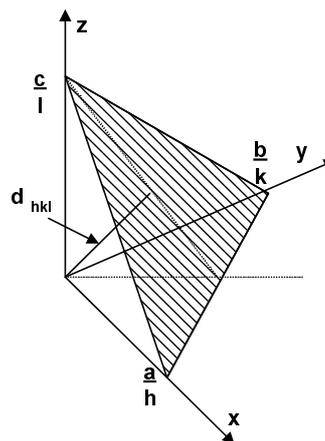
4.3.2. Symulacja trawienia w przestrzeni dwuwymiarowej (2D)

Przedstawioną poniżej symulację 2D [201] oparto na analizie rzutów struktur na płaszczyznę trawionego podłoża [121,164]. Jej podstawą jest równanie płaszczyzny (rys. 4.3.3)

$$h \frac{x}{a} + k \frac{y}{b} + l \frac{z}{c} = d_{hkl}$$

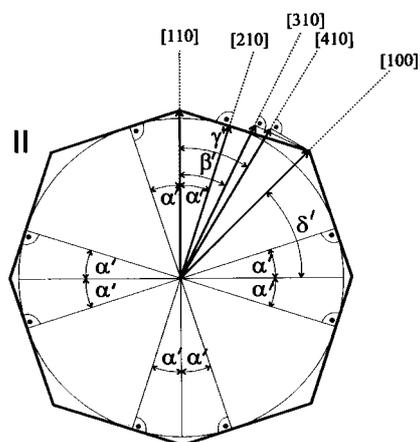
gdzie:

- h, k, l – wskaźniki Millera,
- a, b, c – stałe sieciowe komórki sieciowej (dla układu regularnego: $a = b = c$),
- d_{hkl} – odległość płaszczyzny (hkl) od początku układu współrzędnych.



Rys. 4.3.3. Płaszczyzna (hkl) w układzie współrzędnych x, y, z

W programie uwzględniono kształty masek stosowanych w doświadczeniach (rys. 2.5.7), przyjęto każdy punkt nieciągłości maski jako potencjalne źródło różnych płaszczyzn, które mogą się ujawnić w danym roztworze (rys. 4.3.4).



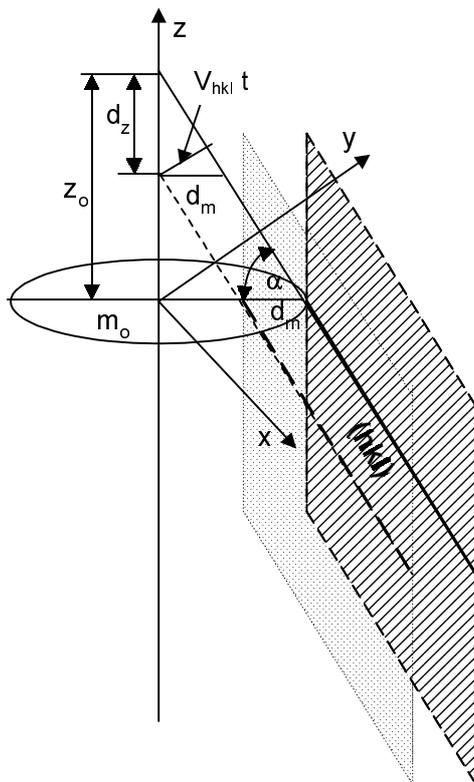
Rys. 4.3.4. Maska testowa z zaznaczonym narożem generującym różne płaszczyzny (hkl)

Przemieszczanie się płaszczyzn podczas trawienia analizowano na podstawie ich przecinania się z osią z (rys. 4.3.5) z uwzględnieniem:

➤ początkowego położenia płaszczyzny z_0 , wynikającego z szerokości maski m_0 w kierunku prostopadłym do linii przecięcia płaszczyzny z powierzchnią podłoża i kąta nachylenia w stosunku do podłoża α ,

➤ przesunięcia płaszczyzny wzdłuż osi z o d_z i w kierunku m_0 o d_m po czasie t .

Odległość z_0 przyjmuje wartości dodatnie, gdy trawiona jest wyspa, i wartości ujemne, gdy trawiony jest otwór. Przecięcie płaszczyzny (hkl) z osią z świadczy o jej aktualnym położeniu.



$$z(hkl) = z_0 - d_z$$

$$\frac{z_0}{m_0} = \operatorname{tg} \alpha \Rightarrow z_0 = m_0 \operatorname{tg} \alpha$$

$$\frac{V_{hkl} t}{d_m} = \sin \alpha \Rightarrow d_m = \frac{V_{hkl} t}{\sin \alpha}$$

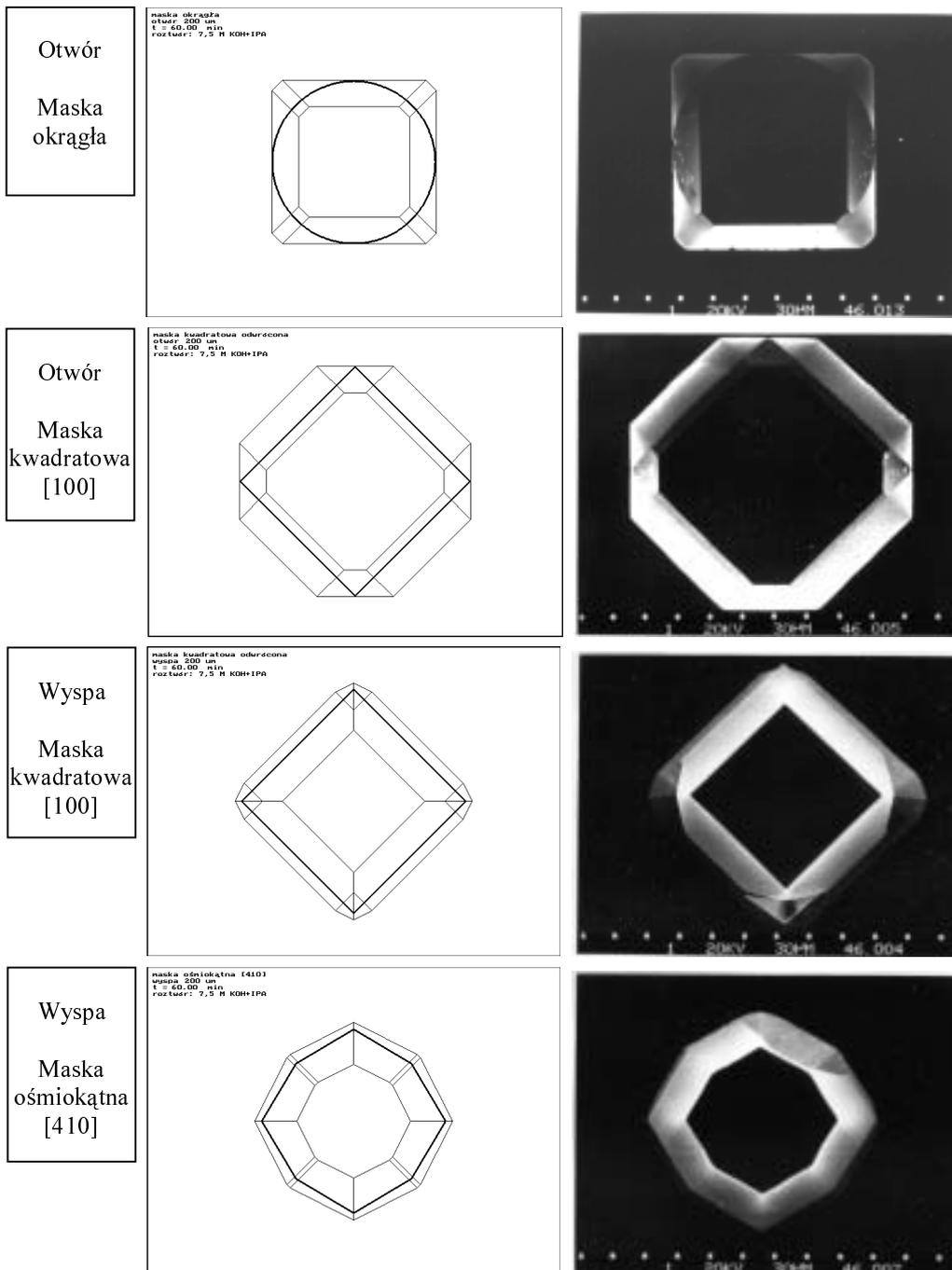
$$\frac{d_z}{d_m} = \operatorname{tg} \alpha \Rightarrow d_z = \frac{V_{hkl} t}{\cos \alpha}$$

$$z(hkl) = m_0 \operatorname{tg} \alpha - \frac{V_{hkl} t}{\cos \alpha}$$

$$\Rightarrow h x + k y + z l = z(hkl) l$$

Rys. 4.3.5. Model przemieszczania się płaszczyzny (hkl) z prędkością V_{hkl}

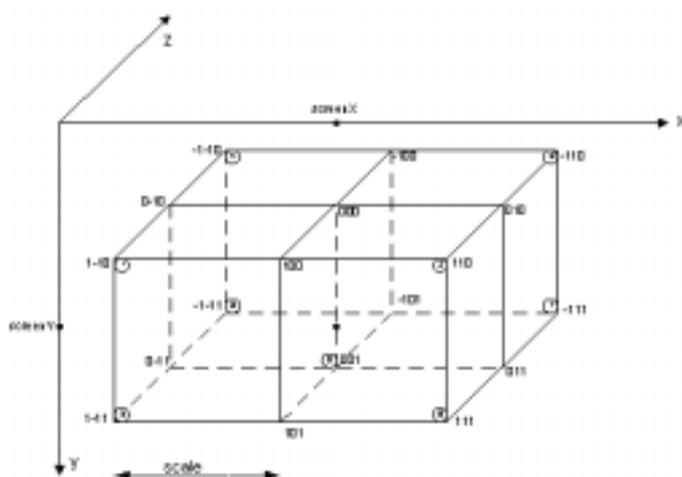
Na podstawie warunków przecinania się płaszczyzn [121] obliczono punkty przecięcia się różnych kombinacji trzech płaszczyzn, stanowiących ściany ograniczające strukturę, które po odpowiedniej procedurze łączenia liniami prostymi pozwoliły uzyskać rzut struktury na płaszczyznę xy . Otrzymane wyniki symulacji wraz z mikroskopowymi obrazami (SEM) wytrawionych struktur pokazano na rysunku 4.3.6. Zgodność wyników symulacji z rzeczywistymi kształtami struktur wskazuje, że poprawnie wyznaczono szybkości trawienia i poprawnie przyjęto założenia modelowe.



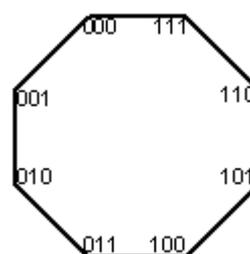
Rys. 4.3.6. Przykłady symulacji 2D otworów i wysp wytrawionych w roztworze KOH+IPA przez maski o różnych kształtach [201]

4.3.3. Symulacja trawienia w przestrzeni trójwymiarowej (3D)

W celu zaaranżowania symulacji przestrzennej (3D) trawiony kryształ krzemu zamodelowano jako sześcian, w którym opisano odpowiednie współrzędne węzłów sieciowych. Służy on do określenia położenia płaszczyzn krystalograficznych i wektorów przemieszczania się tych płaszczyzn (rys. 4.3.7, [212]). Uwzględniono następujące rodziny płaszczyzn: $\{100\}$, $\{110\}$, $\{212\}$, $\{313\}$, $\{311\}$ i $\{211\}$. Każdą z rozpatrywanych płaszczyzn przedstawiono z w postaci ośmiokąta, którego wierzchołki opisano trzybitowym kodem (rys. 4.3.8).



Rys. 4.3.7. Model opisu komórki krzemu w programie do symulacji trawienia [212]

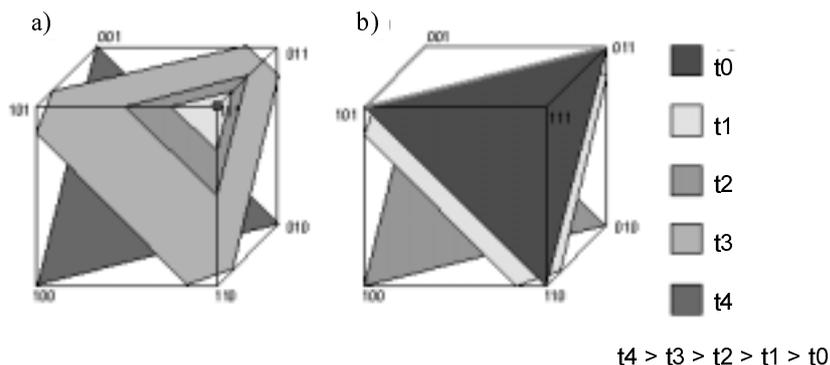


Rys. 4.3.8. Model opisu płaszczyzny w programie do symulacji trawienia [212]

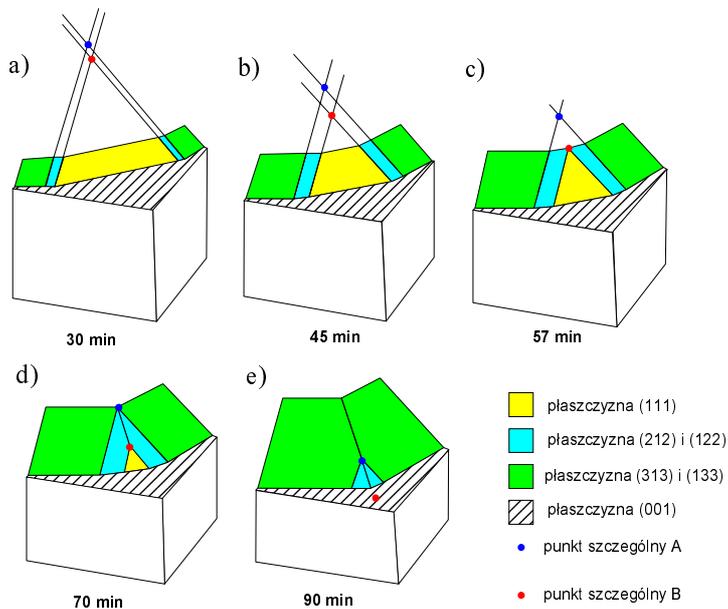
Początkowe położenie płaszczyzny określa narożnik lub krawędź sześcianu w przypadku trawienia kryształu bez maski, bądź narożnik lub krawędź zdefiniowanej maski. Przemieszczanie się płaszczyzny w czasie pokazano na rysunku 4.3.9 na przykładzie płaszczyzny (111) w przypadku braku maski i w obecności maski ułożonej w kierunku $[110]$. W kolejnych etapach trawienia płaszczyzna ta przybiera kształty różnie zmodyfikowanego ośmiokąta (może być trójkątem, sześciokątem itp.). W podobny sposób można opisać przemieszczanie się wszystkich analizowanych płaszczyzn. Płaszczyzny te są płaszczyznami pomocniczymi.

Rzeczywiste płaszczyzny, stanowiące ściany boczne symulowanej struktury, wyznaczane są na podstawie krawędzi lub punktów przecięcia się płaszczyzn pomocniczych i także przybierają kształty zmodyfikowanego ośmiokąta. Współrzędne ich wierzchołków zdefiniowane za pomocą kodu ośmiokąta, umożliwiają wyznaczenie punktów przecięcia odpowiednich krawędzi (punkty A i B na rys. 4.3.10), które stanowią podstawę analizy zmiany kształtu struktury w czasie. Na początku wszystkie

płaszczyzny są czworokątami, położenie punktów *A* i *B* określa moment, kiedy przybierają one inne kształty bądź całkowicie zanikają. Ewolucję takiej struktury, ograniczonej od góry powierzchnią maski, a od dołu płaszczyzną trawionego podłoża, pokazano na rysunku 4.3.10.



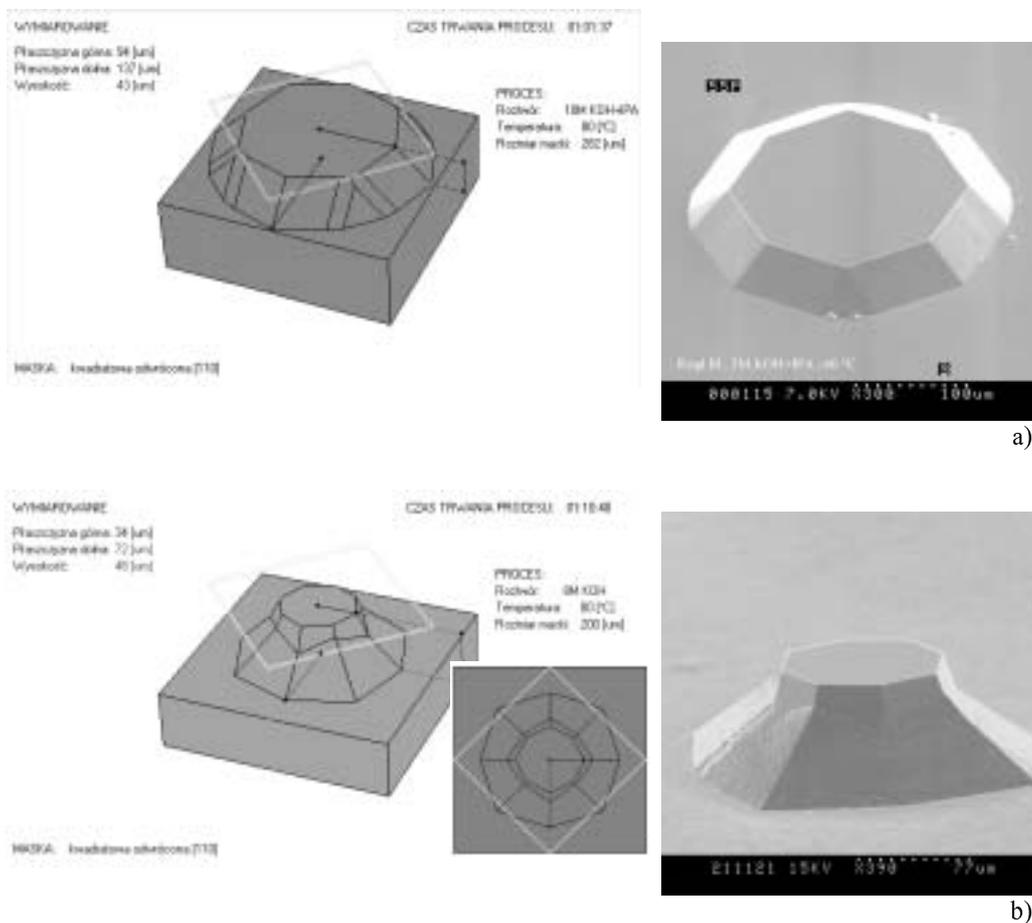
Rys. 4.3.9. Pozycja płaszczyzny (111) po kolejnych etapach czasowych ($t_0 \div t_4$) [212]:
a) trawienie bez maski tlenkowej, b) trawienie z użyciem maski



Rys. 4.3.10. Rzeczywiste płaszczyzny (*hkl*) po kolejnych etapach trawienia [212]

Program ma bardzo duże możliwości przestrzennej wizualizacji struktur. Zapewnia obrót struktury przestrzennej wokół trzech osi, tworzenie rzutu struktury na płaszczyznę podstawy, monitorowanie wyników w czasie trwania symulacji (symulacja

prowadzona jest w sposób ciągły). Umożliwia on zadawanie prędkości trawienia różnych płaszczyzn i czasu trawienia, pozwala także na wirtualne pomiary uzyskanych struktur. Edycja wyników symulacji podaje aktualny czas trwania procesu, szybkości trawienia poszczególnych płaszczyzn, rozmiar maski, wymiary struktury, wskaźniki krawędzi, wskaźniki płaszczyzn, kąty międzypłaszczyznowe. Rezultaty symulacji 2D i 3D i mikroskopowe obrazy (SEM) struktur trawionych w 10 M KOH+IPA pokazano na rysunku 4.3.11a. Program umożliwia też symulację trawienia dwuetapowego. Wyniki symulacji struktury trawionej kolejno w roztworach KOH+IPA i KOH pokazano na rysunku 4.3.11b. Program taki może dostarczyć wielu użytecznych w technologii informacji i ułatwić wykonywanie gotowych struktur.



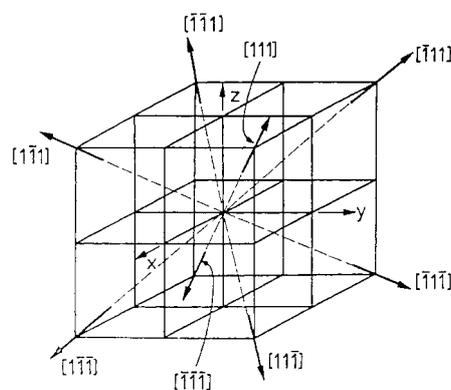
Rys. 4.3.11. Rezultaty symulacji 3D trawienia anizotropowego [212]:
 a) wyspa trawiona w roztworze 10 M KOH+IPA,
 b) struktura trawiona dwuetapowo, kolejno w roztworach KOH+IPA i KOH

4.4. Struktury przestrzenne na podłożach o dowolnych orientacjach krystalograficznych

Struktury wykonywane na podłożach o innych niż (100) orientacjach znajdują dotychczas sporadyczne zastosowania [50, 65, 90, 104, 112, 114, 118], szybko jednak rozwijające się badania anizotropii trawienia, modyfikacje roztworów trawiących anizotropowo i rosnące zapotrzebowania na struktury przestrzenne o skomplikowanych kształtach przyczyniają się do poszukiwania nowych rozwiązań. Stwarza to realne perspektywy praktycznego stosowania podłoży o nietypowych orientacjach, które mają niezbadane wciąż możliwości przestrzennego kształtowania.

Przeanalizowano możliwości otrzymywania struktur przestrzennych na wybranych podłożach z pasa krystalograficznego [110]. Płaszczyzny należące do tego pasa wykazują dwukrotną symetrię i są to jedyne płaszczyzny, na których położenie płaszczyzn {111} umożliwia wytrawienie struktur ograniczonych dwoma ściankami przecinającymi powierzchnię (hkl) pod kątem $\leq 90^\circ$ wzdłuż dwóch równoległych prostych [204, 207]. Położenie płaszczyzn {111} jest bardzo istotne przy projektowaniu struktur przestrzennych na podłożach o różnych orientacjach, ponieważ zawsze będą one ograniczały możliwości kształtowania struktur wklęsłych, ze względu na swoją minimalną szybkość trawienia.

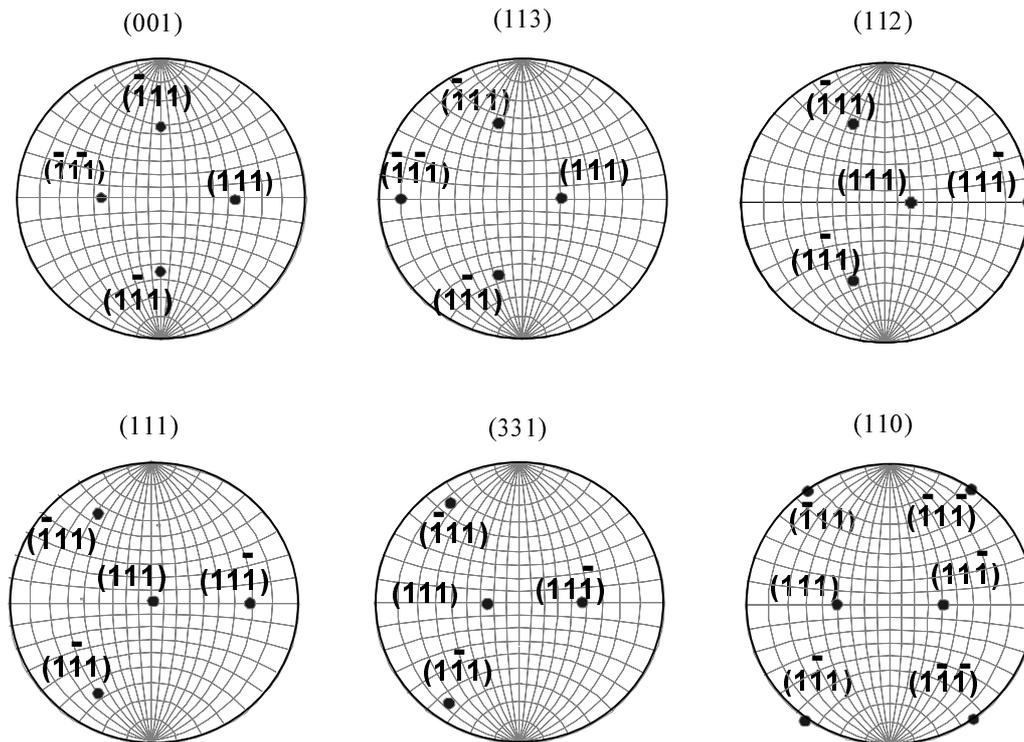
W kryształach krzemu istnieje osiem równoważnych kierunków $\langle 111 \rangle$ i osiem prostopadłych do nich płaszczyzn {111} (rys. 4.4.1). W przypadku podłoża o orientacji (100) struktury ograniczone tymi płaszczyznami wykazują czterokrotną symetrię.



Rys. 4.4.1. Kierunki $\langle 111 \rangle$ w kryształach regularnym

Układ płaszczyzn {111} na wybranych powierzchniach (hkl) z pasa krystalograficznego [110], nachylonych względem płaszczyzny (100) pod kątem α_{hkl} , przeanalizowano na podstawie rzutów stereograficznych na te powierzchnie (rys. 4.4.2). Uwzględniono płaszczyzny {111} pochodzące jedynie z górnej półkuli. Płaszczyzny z dolnej półkuli tworzą obraz symetryczny względem pionowej osi rzutu. Kąty nachylenia płaszczyzn {111} względem analizowanych płaszczyzn (hkl) oznaczono jako γ . Na

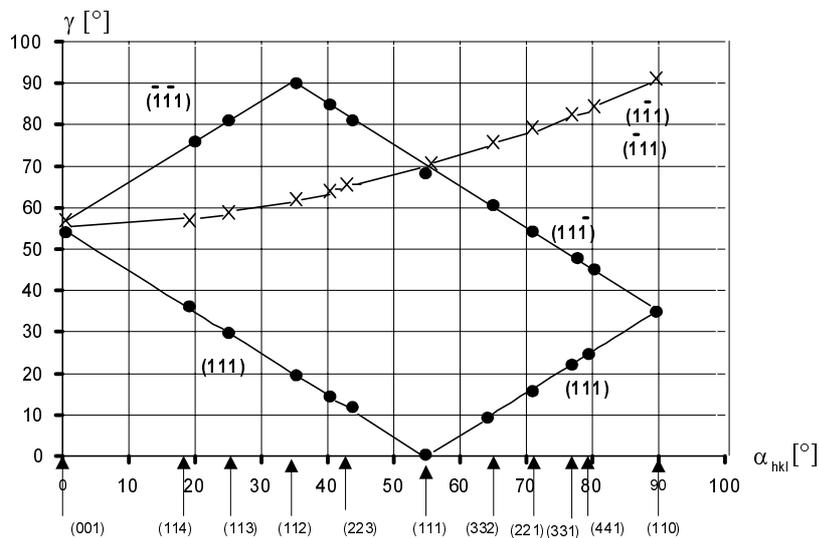
podstawie tych rzutów sporządzono wykres przedstawiający kąty nachylenia γ płaszczyzn $\{111\}$ względem analizowanych płaszczyzn (hkl) z pasa krystalograficznego $[110]$ w funkcji kąta α_{hkl} , jaki tworzy płaszczyzna (hkl) z powierzchnią (100) (rys. 4.4.3).



Rys. 4.4.2. Rzuty stereograficzne na płaszczyzny z pasa krystalograficznego $[110]$ z zaznaczonymi płaszczyznami $\{111\}$

Z zestawionych rzutów wynika, że cztery z rodziny płaszczyzn $\{111\}$, a mianowicie $(\bar{1}\bar{1}1)$ i $(11\bar{1})$, $(11\bar{1})$ i niewidoczna na rzutach płaszczyzna $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ wraz ze zmianą wskaźników (hkl) od (100) do (110) przesuwa się wzdłuż poziomej osi rzutu. Na rzucie stereograficznym na płaszczyznę (111) płaszczyzna (111) zajmuje miejsce centralne ($\alpha_{111} = 54, 73^\circ$, $\gamma = 0^\circ$, rys. 4.4.3), dla $\alpha_{hkl} > 54^\circ$ jej kąt nachylenia się zwiększa, a kąt nachylenia płaszczyzny $(11\bar{1})$ maleje. Na rzucie stereograficznym na płaszczyznę (110) płaszczyzny (111) i $(11\bar{1})$ stają się znowu symetryczne (wspólny punkt na wykresie, $\alpha_{110} = 90^\circ$). Dwie pozostałe płaszczyzny $\{111\}$, a mianowicie płaszczyzna $(\bar{1}\bar{1}1)$ i $(1\bar{1}\bar{1})$, symetryczne na rzucie (100) , przesuwa się na lewą półkulę, gdy kąt α_{hkl} rośnie i osiąga kąt $\gamma = 90^\circ$ na płaszczyźnie (110) . Obie te płaszczyzny mają identyczne kąty γ względem rozpatrywanych płaszczyzn (hkl) i na rysunku

4.4.3 zostały przedstawione łącznie. Rozszerzenie tego wykresu na obie półkule można uzyskać przez symetryczne jego odbicie względem prostej $\gamma = 90^\circ$.

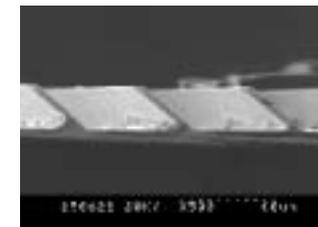
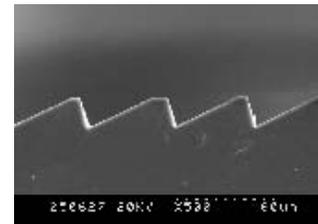
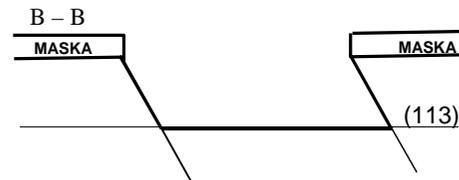
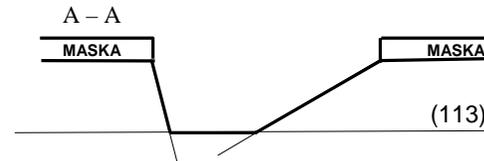
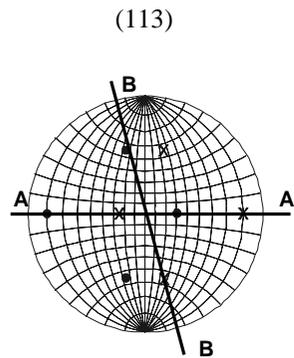
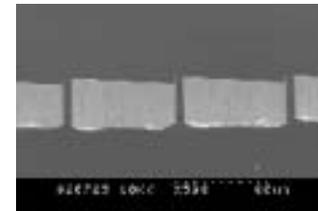
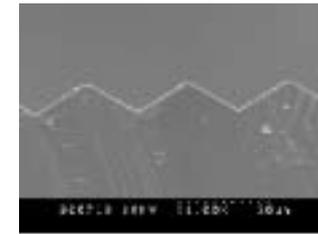
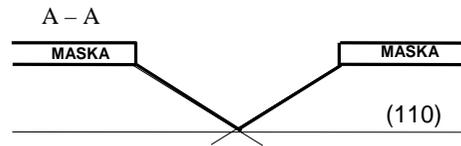
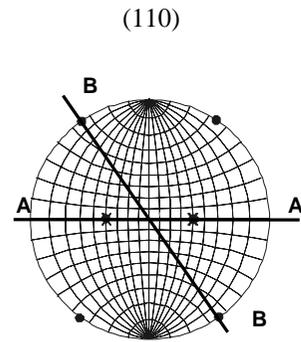


Rys. 4.4.3. Kąty nachylenia płaszczyzn $\{111\}$ względem płaszczyzn (hkl) , należących do pasa krystalograficznego $[110]$ [204]

Ze względu na płaszczyzny $\{111\}$ interesujące są więc struktury usytuowane w dwóch różnych kierunkach na analizowanych płaszczyznach (hkl) . Wytrawiono rowki usytuowane wzdłuż tych kierunków, ich przekroje oznaczono jako A–A i B–B. Kształty wytrawionych struktur (obrazy z SEM) porównano z symulacjami komputerowymi przekrojów i zestawiono z odpowiednimi rzutami stereograficznymi na płaszczyźnie (hkl) (rys. 4.4.4).

Z przekrojów A–A widać, że po dobraniu odpowiedniej płaszczyzny (hkl) można otrzymać rowki ograniczone ściankami (111) , nachylonymi pod różnymi kątami do powierzchni (hkl) . Mogą to być dwie ścianki symetryczne (jak na typowych podłożach (100)) lub ścianki niesymetryczne, z których każda jest nachylona pod innym kątem w stosunku do powierzchni (hkl) .

W przekroju B–B, oprócz struktur typowych dla podłoża o orientacji (110) (gdzie ścianki boczne przecinają powierzchnię pod kątem 90°), można otrzymać struktury analogiczne do struktur wytrawianych w podłożach (111) , o ściankach bocznych nachylonych do powierzchni pod kątem γ i $180^\circ - \gamma$, gdzie γ zależy od orientacji podłoża. Jest to interesujące z tego względu, że na płaszczyźnie (111) otrzymanie głębokich struktur tego typu jest trudne ze względu na małą szybkość trawienia samego podłoża.



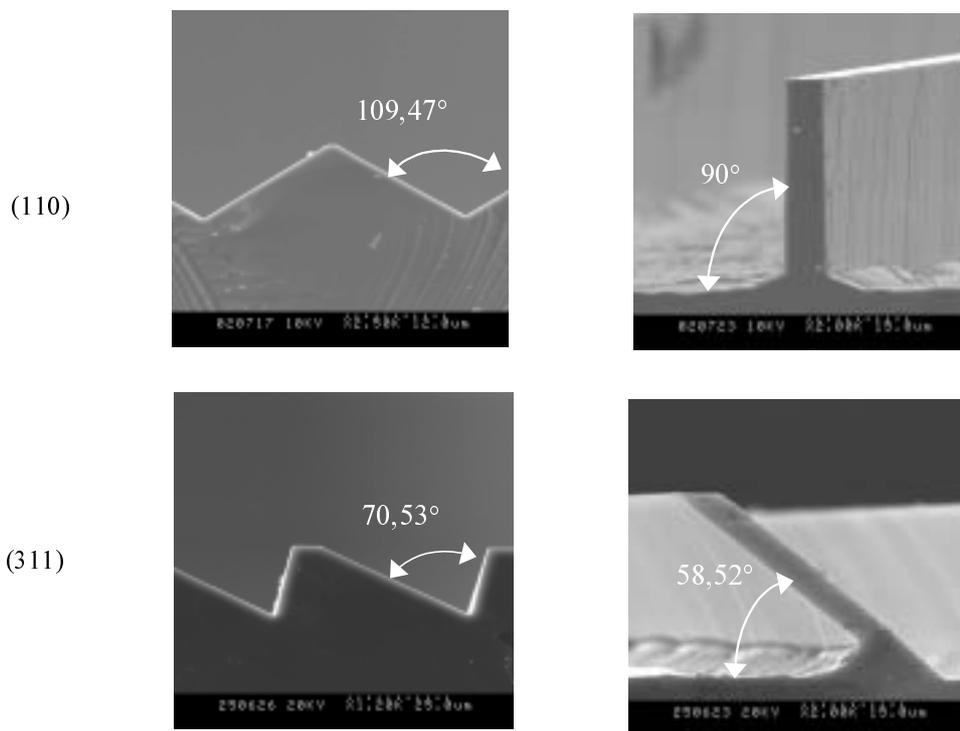
a)

b)

c)

Rys. 4.4.4. Rowki ograniczone płaszczyznami $\{111\}$ na podłożach o wybranych orientacjach: a) rzuty stereograficzne z zaznaczonymi płaszczyznami $\{111\}$, b) symulacja komputerowa przekrojów rowków, c) struktury wytrawione w roztworze KOH (SEM) [204, 207]

Na podstawie rysunku 4.4.3 można określić, jak wybrać orientację podłoża, aby otrzymać struktury o określonym nachyleniu ścianek bocznych $\{111\}$. Z budowy kryształu wynikają pewne ograniczenia kształtów tych struktur. Rowki w przekroju A–A mogą mieć wprawdzie dowolne nachylenie ścian bocznych, zależne od orientacji podłoża, kąt przy podstawie rowka jest jednak ściśle określony i może wynosić $109,47^\circ$ w przypadku takich płaszczyzn jak (110), (331) lub $70,53^\circ$ dla płaszczyzn (311), (211). W przekroju B–B kąt nachylenia γ może być zawarty w granicach $54,73^\circ < \gamma \leq 90^\circ$ (rys. 4.4.5).

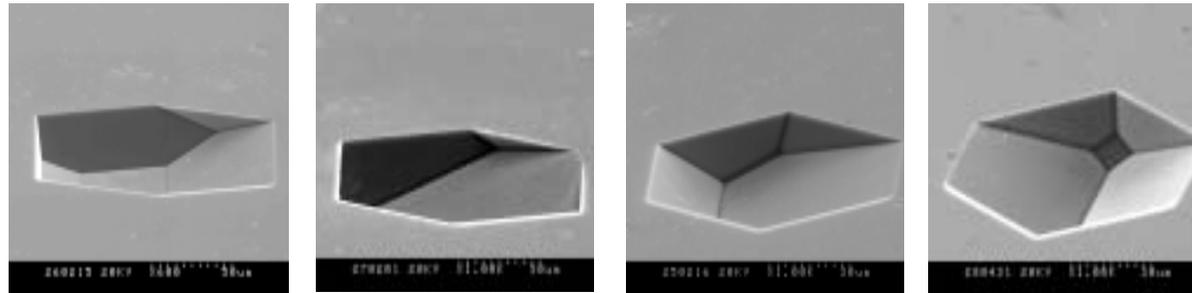


Rys. 4.4.5. Przykłady rowków wytrawionych na podłożach o wybranych orientacjach [207]

Istotną sprawą jest gładkość dna rowków. Na podstawie informacji zawartych w podrozdziale 3.2.2 można wybrać roztwór trawiący tak, aby otrzymać gładkie powierzchnie podłoży o wybranych orientacjach (hkl).

Na podstawie rzutów stereograficznych i wykresu 4.4.3 można zaprojektować struktury wklęsłe ograniczone jedynie płaszczyznami (111). Przykłady takich struktur na wybranych podłożach pokazano na rysunku 4.4.6.

Stwierdzono, że jedyne płaszczyzny, inne niż (111), ujawniające się na tych strukturach w początkowej fazie trawienia, to płaszczyzny (100) w roztworach KOH i (110) w roztworach KOH+IPA, podobnie jak podczas trawienia podłoży (100).



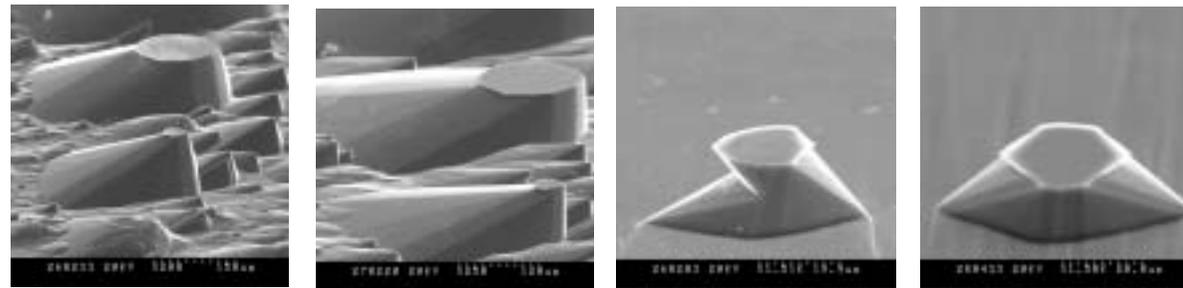
(311)

(211)

(331)

(110)

Rys. 4.4.6. Przykłady struktur wklęsłych ograniczonych płaszczyznami {111} wytrawionych na podłożach o wybranych orientacjach [207]



(311)

(211)

(331)

(110)

Rys. 4.4.7. Przykłady struktur wypukłych wytrawionych w roztworze KOH+IPA na podłożach o wybranych orientacjach [207]

Brak programów do symulacji komputerowej trawienia podłoży o różnych orientacjach uniemożliwia przewidywanie kształtów struktur na tych podłożach. Doświadczenia zdobyte podczas trawienia i obserwacji analizowanych struktur pozwalają jednak z dużym przybliżeniem zaprojektować „graficznie” kształty struktur na podłożach o orientacjach innych niż stosowane w doświadczeniach. Na rysunku 4.4.8a pokazano zaprojektowany kształt struktury wklęsłej trawionej poprzez kołową maskę na podłożu (221) w roztworze KOH+IPA.

Interesująca jest też symulacja kształtów struktur na podłożach z innych pasów krystalograficznych niż [110]. Projekt struktury na podłożu (310) z pasa krystalograficznego [100] pokazano na rysunku 4.4.8b. Symetria takiej struktury wskazuje, że na podłożach o orientacjach należących do tego pasa krystalograficznego nie można uzyskać struktur o kształtach charakterystycznych dla przekrojów A–A, istnieje możliwość wytrawienia jedynie takich rowków jak na przekrojach B–B. Prawdopodobieństwo praktycznego zastosowania takich podłoży jest więc znacznie mniejsze niż podłoży należących do pasa [110].

Na podstawie wyników doświadczeń i przeprowadzonej analizy widać, jak duże są możliwości kształtowania precyzyjnych struktur, opartych na bardzo wolno trawiących się płaszczyznach {111}, i jak można określić podłoża o wymaganych potencjalnych predyspozycjach aplikacyjnych.

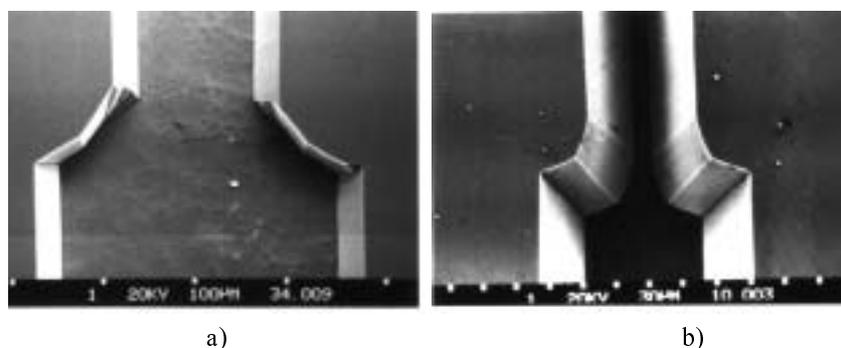
4.5. Przykłady zastosowania trawienia anizotropowego

Zdobyte doświadczenia, dotyczące szybkości trawienia różnych płaszczyzn krystalograficznych w różnych roztworach, a także zależności kształtów testowych struktur przestrzennych od składu roztworu, pozwoliły zaproponować pewne rozwiązania typowych problemów technologicznych, pojawiających się podczas anizotropowego trawienia krzemu. Duże trudności stwarza ciągle trawienie struktur wyspowych (struktur mesa) z narożami wypukłymi, szczególnie w przypadku głębokiego trawienia krzemu, np. podczas trawienia cienkiej membrany, stanowiącej podstawę czujnika ciśnienia, lub membrany wzmocnionej strukturą mesa (tzw. struktury bossed). W literaturze opisywane są różne, często bardzo skomplikowane, kształty masek kompensacyjnych, które mają zapobiec podtrawianiu naroży wypukłych [10, 86, 102, 103, 112, 127, 146, 160, 179, 193].

W niniejszej pracy przedstawiono dwa sposoby ograniczenia podtrawiania tych naroży: przez modyfikację roztworów trawiących i przez zastosowanie prostych masek kompensacyjnych, wykorzystujących układ płaszczyzn ujawnianych w sposób naturalny podczas trawienia. Pokazano też możliwości zminiaturyzowania trawionych struktur wyspowych, co prowadzi do uzyskania emiterów stosowanych do emisji polowej w mikroelektronice próżniowej [42, 73, 100, 101, 176,]. Zaobserwowane różnice kształtów struktur w zależności od składu roztworu umożliwiły zaprojektowanie struktur o kształtach będących superpozycją rezultatów trawienia kolejno w dwóch wybranych roztworach. Przedstawione wyniki mogą być podstawą projektowania nowych, niekonwencjonalnych struktur użytkowych.

4.5.1. Redukcja podtrawienia naroży wypukłych przez modyfikację roztworu

Zmniejszenie szybkości trawienia niektórych płaszczyzn (hkl) w roztworach KOH nasyconych izopropanolem w stosunku do szybkości trawienia w czystych roztworach KOH (p. 3.1.2) widoczne jest szczególnie w przypadku trawienia naroży wypukłych. Silnie podtrawione naroże, ograniczone przy powierzchni podłoża płaszczyznami $\{311\}$ i w pobliżu dna struktury niezdefiniowanymi płaszczyznami trawiącymi się bardzo szybko, wskazuje, że stosowany powszechnie do trawienia roztwór 10 M KOH ma ograniczone zastosowanie do trawienia takich struktur (rys. 4.5.1a). W roztworach KOH+IPA nieznacznie podtrawione naroża ograniczone są gładkimi, ściśle określonymi płaszczyznami $\{331\}$ (rys. 4.5.1b).

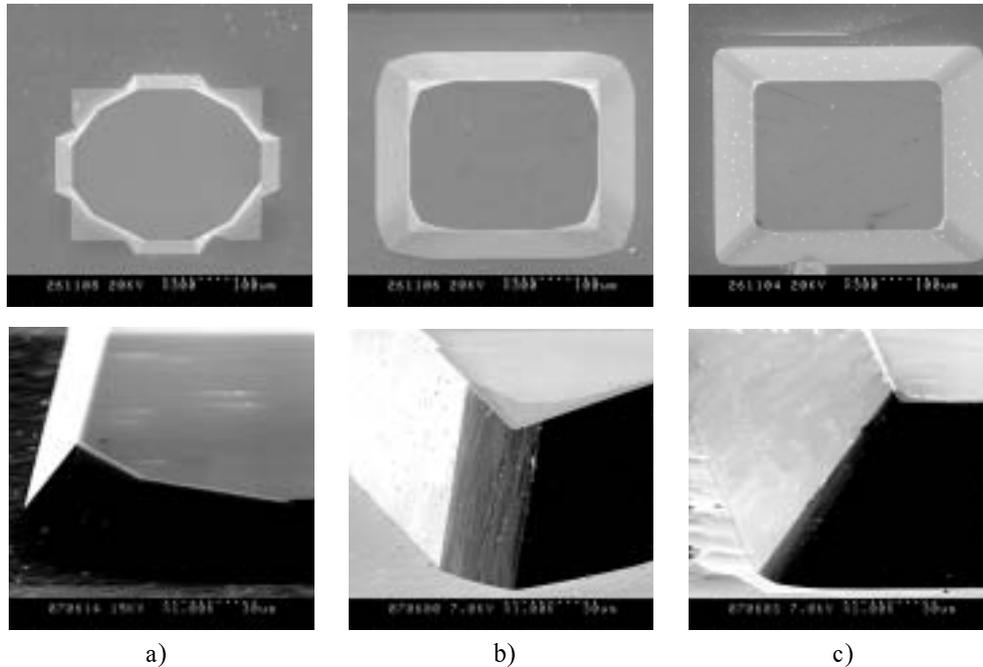


Rys. 4.5.1. Naroża wypukłe trawione w roztworze: a) KOH, b) KOH+IPA [216]

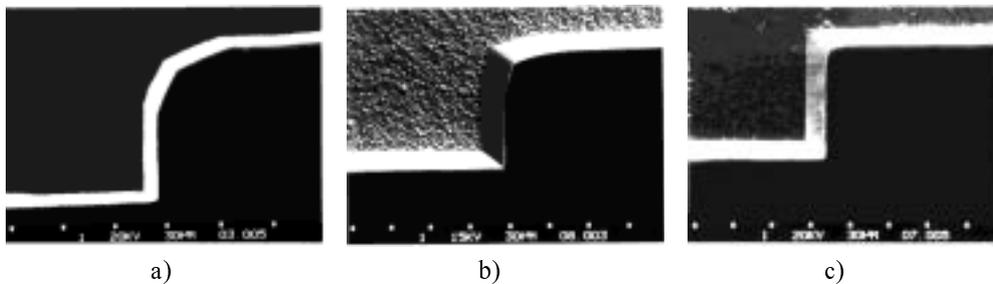
Zastosowanie butanoli jako dodatków modyfikujących roztwór (p. 3.1.3) pozwoliło jeszcze bardziej zredukować podtrawienie naroży wypukłych wskutek zmniejszenia szybkości trawienia płaszczyzn $\{331\}$. Rezultaty trawienia wyspy w roztworze KOH i KOH z dodatkami alkoholi pokazano na rysunku 4.5.2 [209]. Roztwór czystego KOH powoduje tak duże podtrawienia, że celowo zastosowano krótszy czas trawienia ($t = 30$ min) w porównaniu z pozostałymi doświadczeniami ($t = 60$ min), aby zachować kształt naroża.

Duże podobieństwo roztworów KOH+IPA i TMAH spowodowało poszukiwanie korzystnych warunków trawienia struktur mesa również w roztworach TMAH. Płaszczyzny pojawiające się na narożach wypukłych trawionych w tych roztworach zidentyfikowano jako płaszczyzny $\{331\}$, podobnie jak w KOH+IPA. Podtrawienie naroży malało ze zmniejszeniem koncentracji roztworu ze względu na korzystny stosunek szybkości trawienia V_{331}/V_{100} , związane jednak z tym znaczne pogorszenie gładkości powierzchni wykluczało możliwość praktycznego stosowania takich roztworów (p. 3.1 i 3.2). Minimalne podtrawienia naroży i zadowalającą gładkość otrzymano w roztworach TMAH o małej koncentracji zawierających odpowiednio dużą ilość alkoholu (rys. 4.5.3). W każdym z proponowanych roztworów można tak

dobrać warunki trawienia, aby możliwie maksymalnie ograniczyć podtrawienia naroży wypukłych.



Rys. 4.5.2. Naroża wypukłe trawione w roztworach KOH z dodatkiem alkoholu: a) w czystym KOH, b) w KOH z izopropanolem, c) w KOH z tertbutanolem [209]

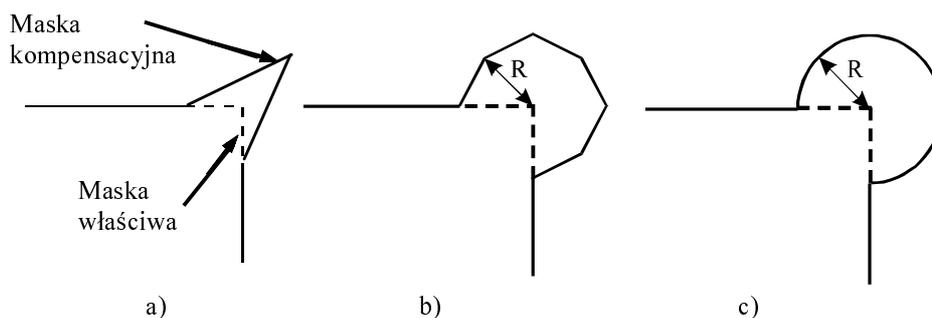


Rys. 4.5.3. Naroża wypukłe trawione w roztworach TMAH: a) 25% TMAH, b) 10% TMAH, c) 10% TMAH + 30% IPA [11]

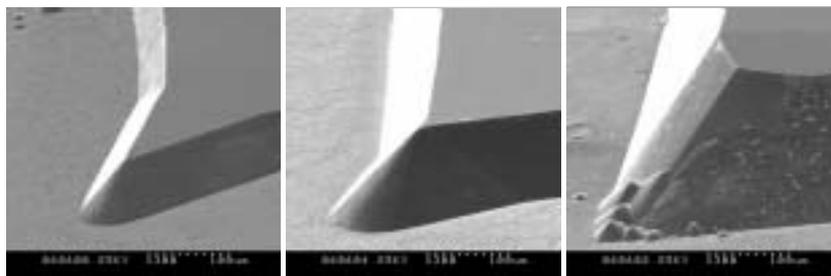
4.5.2. Redukcja podtrawienia naroży wypukłych przez maski kompensacyjne

Na podstawie wyników doświadczeń stwierdzono, że do trawienia struktur wyspowych korzystne jest stosowanie roztworów z dodatkami alkoholowymi. Przez do-

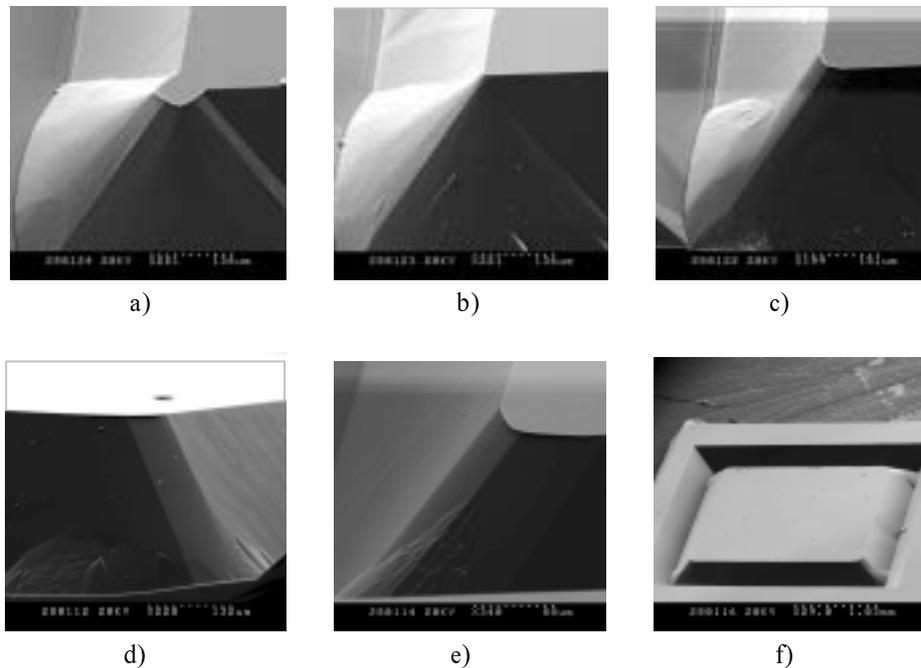
bór składu roztworu można znacznie ograniczyć zjawisko podtrawienia naroży wypukłych, nie można go jednak całkowicie uniknąć, szczególnie w przypadku głębokiego trawienia. W celu wyeliminowania podtrawienia stosowano specjalne maski kompensacyjne zapobiegające trawieniu samego naroża (rys. 4.5.4a). Struktury trawiono w roztworze 10% TMAH + 30% IPA [11, 12, 13]. Kolejne etapy trawienia pokazano na zdjęciach z SEM (rys. 4.5.5). Stwierdzono, że niezależnie od kształtu masek naroża ostatecznie ograniczone są płaszczyznami $\{331\}$, czyli płaszczyznami, które samorzutnie ujawniają się na strukturach wypukłych w tych roztworach [215]. Zaprojektowano więc maskę kompensacyjną w postaci wielokąta z krawędziami wyznaczającymi kierunki $\langle 130 \rangle$, wymuszającą ujawnianie się tych płaszczyzn. Zastosowano również maskę w kształcie koła, jako alternatywne rozwiązanie, którego zaletą jest niezwykła prostota konstrukcji (rys. 4.5.4b i 4.5.4c). Rezultaty trawienia w roztworze 5 M KOH+IPA pokazano na rysunku 4.5.6. Wymiary masek określono na podstawie szybkość trawienia płaszczyzn $\{331\}$ i $\{100\}$ oraz oczekiwanej głębokości trawienia.



Rys. 4.5.4. Maski kompensacyjne służące do redukcji podtrawienia naroży wypukłych [11]:
 a) kompensacja w kierunku $[210]$, b) kompensacja w kierunku $[310]$,
 c) kompensacja kołowa



Rys. 4.5.5. Kolejne etapy trawienia w roztworze 10% TMAH + 30% IPA poprzez maski kompensacyjnej z rysunku 4.5.4a. Czas trawienia odpowiednio: 2 h, 4 h, 6 h [11]



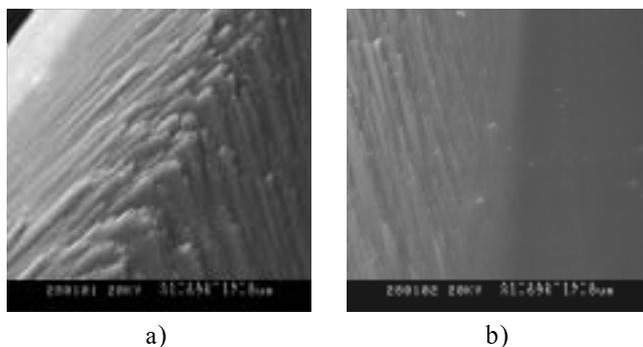
Rys. 4.5.6. Kolejne etapy trawienia w roztworze 5 M KOH+IPA przez maskę kompensacyjną z rysunku 4.5.4b. Czas trawienia 1÷6 h [11]

Trawienie struktury wymuszonej przez maskę kompensacyjną przypomina trawienie typowej wyspy do momentu, gdy część kompensacyjna maski ulegnie całkowitemu podtrawieniu i płaszczyzny $\{331\}$ przetną się w jednym wspólnym punkcie na narożniku maski właściwej (rys. 4.5.6b). Ostry narożnik maski staje się wówczas źródłem uwalniania płaszczyzn $\{111\}$, które schodkowo przesuwają się w kierunku dna struktury, odsłaniając na narożu nowe, gładkie płaszczyzny $\{331\}$. Od tej chwili następuje podtrawianie maski właściwej. Wielkość tego podtrawienia zależy od czasu potrzebnego do usunięcia pozostałości struktury kompensacyjnej (rys. 4.5.6c–e). Podtrawienie to jest znikomo małe, ponieważ podstawowa głębokość struktury mesa zostaje osiągnięta zanim zacznie się podtrawianie właściwej maski.

Niewielkie różnice czasu podtrawienia maski kompensacyjnej, narzucającej kierunku $\langle 310 \rangle$, i maski okrągłej są mało istotne przy długim czasie trawienia całej struktury. Kształty struktur w przypadku obu masek są identyczne. Prosta maska kompensacyjna, której promień zależy od stosunku szybkości trawienia V_{331}/V_{100} i głębokości struktury pozwala uzyskać gładkie, nieznacznie podtrawione naroża wypukłe, podobnie jak na rysunku 4.5.6f.

Przebieg trawienia przypomina trawienie typowych hillocków (p. 2.7). Na krawędziach przecięcia się płaszczyzn $\{331\}$ można zaobserwować charakterystyczny relief w kierunkach $[110]$, wynikający z przemieszczania się płaszczyzn $\{111\}$ w kierunku

dna struktury, natomiast w kierunkach $[100]$, tam gdzie nie ma płaszczyzn $\{111\}$, krawędź przecięcia jest idealnie gładka (rys. 45.7).



Rys. 4.5.7. Krawędzie przecięcia płaszczyzn $\{331\}$:
a) w kierunku $[110]$, b) w kierunku $[100]$ $[11]$

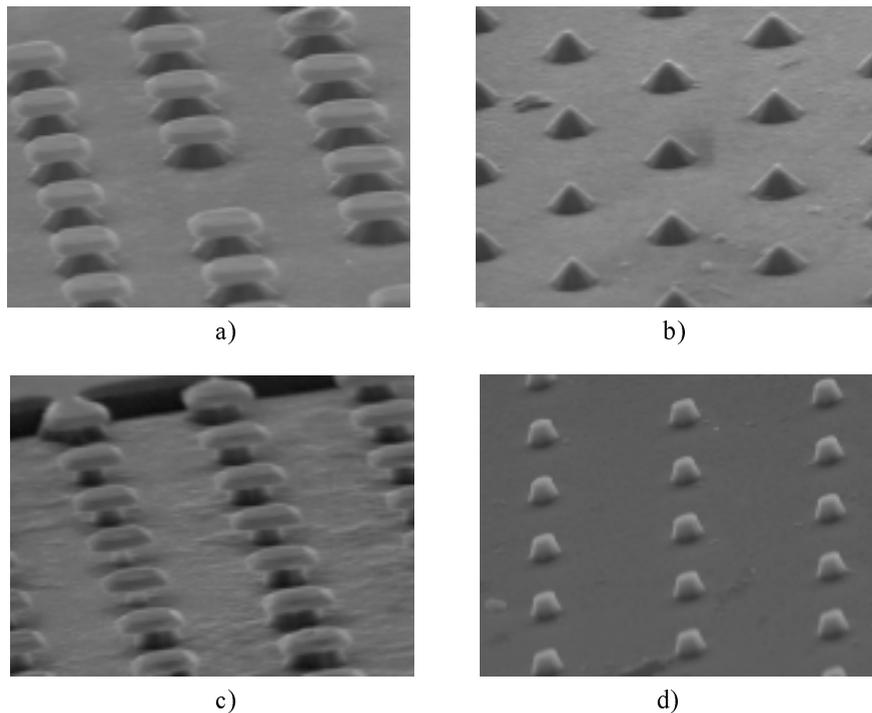
Analogiczne rezultaty można otrzymać w roztworach TMAH z alkoholem izopropylowym (dodanym w celu zapewnienia odpowiedniej gładkości podłoża), w zakresie stężeń, dla których $V_{331}/V_{100} < 1$. Istnieje także możliwość wpływania na stosunek szybkości trawienia struktury kompensacyjnej i podłoża przez zmianę parametrów procesu.

Redukcja szybkości trawienia płaszczyzn (331) w roztworach KOH nasyconych alkoholami butylowymi może się okazać szczególnie korzystna w przypadku trawienia struktur z użyciem masek kompensacyjnych. Pozwala bowiem zmniejszyć promień maski kompensacyjnej i zminimalizować podtrawienie struktury. Podstawową zaletą przedstawionej metody kompensacji jest prosta konstrukcja, łatwe projektowanie i minimalna powierzchnia zajmowana przez maskę kompensacyjną.

4.5.3. Zminiaturyzowane struktury wyspowe dla mikroelektroniki próżniowej

Doświadczenia zdobyte podczas trawienia struktur wyspowych umożliwiają dobranie parametrów procesu tak, aby otrzymać struktury ograniczone gładkimi, ściśle zdefiniowanymi płaszczyznami (p. 4.2). Zminiaturyzowanie takich struktur i wytworzenie szeregów wysepek trawionych w kontrolowany sposób aż do momentu prawie całkowitego podtrawienia maski prowadzi do uzyskania miniostrzy, które mogą być użyte jako emitery polowe. Rozwój mikroelektroniki próżniowej stwarza duże zapotrzebowanie na tego typu struktury, szczególnie struktury o ściśle określonym kącie nachylenia ostrza, zapewniające mały rozrzut miniatury struktury. Określone płaszczyzny krystalograficzne, ujawniające się samorzutnie w procesie trawienia, spełniają takie wymagania. Istnieje potencjalna możliwość uzyskania ostrzy o

ściankach {331}, nachylonych w stosunku do podłoża pod kątem $46,51^\circ$ i {311} pod kątem $72,45^\circ$. Struktury takie trawiono poprzez maski okrągłe i kwadratowe o wymiarach około $5\ \mu\text{m}$ w roztworach KOH+IPA i KOH (rys. 4.5.8. [213, 215]). Kształt masek nie miał wpływu na profil ostrzy. Bardzo istotnym parametrem w przypadku trawienia tak małych struktur jest temperatura. Obniżenie temperatury może spowodować bardziej stabilny przebieg procesu.



Rys. 4.5.8. Struktury emiterowe uzyskane w wyniku trawienia przez maski kwadratowe w roztworze: a), b) KOH+IPA, c), d) KOH [215]

Kolejnym etapem technologii emiterów jest utlenianie termiczne struktur i usuwanie tlenku, co prowadzi do wyostrzenia emiterów. Emitery muszą więc zachować odpowiednie wymiary. Stosunek szybkości trawienia V_{hk}/V_{100} , zależny od składu i koncentracji roztworu, może być w pewnych granicach regulowany, aby zapewnić odpowiednią wysokość struktury przy określonej wielkości maski. Jest to szczególnie istotne dla emiterów o ścianach nachylonych pod kątem $72,45^\circ$, trawionych w czystym KOH, dla których $V_{hk}/V_{100} > 1$. Szybkie podtrawianie maski uniemożliwia nadanie strukturom odpowiedniej wysokości. Próbą rozwiązania tego problemu jest zastosowanie metody polegającej na trawieniu struktur kolejno w dwóch roztworach, nadających im różne kształty, co pokazano w następnym podrozdziale.

4.5.4. Rezultaty zastosowania trawienia wieloetapowego

W opisywanym w literaturze trawieniu dwuetapowym, stosowanym do kształtowania struktur przestrzennych w krzemie, korzysta się ze zjawiska ujawniania różnych płaszczyzn w kierunku [100] podczas trawienia w KOH i KOH+IPA [66] lub procesu, w którym drugim etapem jest trawienie po usunięciu maski (tzw. trawienie bezmaskowe) [87, 96]. Zależność między składem roztworu a kształtem struktur wytrawionych na podłożach (100) w roztworach KOH i KOH+IPA przedstawiono w tabeli 4.1. Zestawienie takie umożliwia wybór roztworu, w którym można uzyskać pożądany profil struktury. Profil ten zależy od kierunków krystalograficznych, w których zachodzi trawienie, a więc od usytuowania maski na trawionym podłożu. W każdym z tych kierunków w różnych roztworach ujawniają się ściany boczne, tworzące różne kąty z powierzchnią podłoża Si (100). Ściany te, zgodnie z przedstawionym modelem, są płaszczyznami o najmniejszej szybkości trawienia, charakterystycznymi dla danego roztworu i danego kierunku krystalograficznego. Dzięki dobraniu rodzaju roztworu i kształtu maski można zaprojektować struktury ograniczone gładkimi, jednorodnymi ścianami bocznymi (rozdz. 3.). Możliwości kształtowania struktur w poszczególnych roztworach pokazano w tabeli 4.4. Zastosowanie takiego dwuetapowego trawienia umożliwia wykorzystanie obu roztworów i otrzymywanie struktur ograniczonych charakterystycznymi dla tych roztworów płaszczyznami [205, 207].

Tabela 4.4. Płaszczyzny o najmniejszej szybkości trawienia w wybranych kierunkach krystalograficznych na podłożu (100) uzyskiwane w roztworach KOH i KOH+IPA

Kierunek	KOH		KOH + IPA	
	płaszczyzna (<i>hkl</i>)	kąt między (<i>hkl</i>) i (100)	płaszczyzna (<i>hkl</i>)	kąt między (<i>hkl</i>) i (100)
[100]	(100)	90°	(101)	45°
[110]	(111)	54,73°	(111)	54,73°
[210]	(211)	65,90°	(212)	48,18°
[310]	(311)	72,45°	(313)	46,51°

Zaproponowano dwa schematy trawienia w roztworach scharakteryzowanych w tabeli 4.2:

Schemat 1

I etap: KOH + IPA,

II etap: KOH.

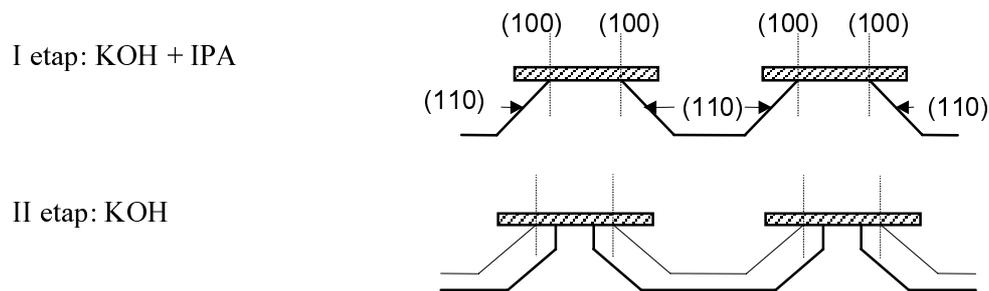
Schemat 2

I etap: KOH

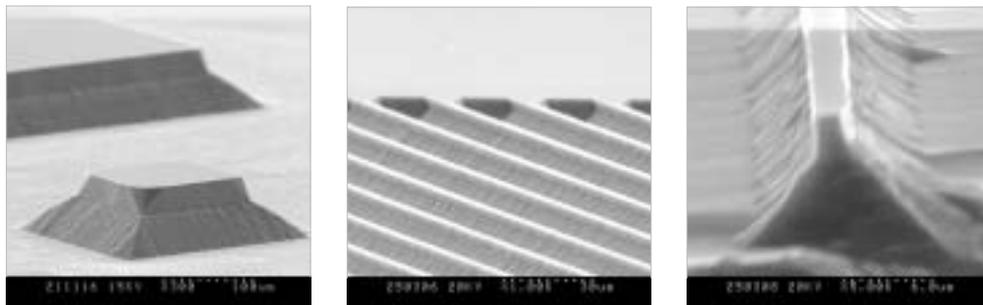
II etap: KOH + IPA

Zastosowanie schematu 1. dla maski o krawędziach prostopadłych do kierunku [100] pozwala uzyskać struktury pokazane na rysunku 4.5.9. Struktura taka ograni-

czona jest przy wierzchołku płaszczyznami (100) prostopadłymi do podłoża, u jej podstawy natomiast znajdują się płaszczyzny (110) nachylone pod kątem 45° . Całkowita wysokość struktury i jej kształt zależą od czasu trawienia w poszczególnych roztworach, który może być dobrany tak, by spełnić stawiane wymagania. Na rysunku 4.5.10 pokazano rezultaty trawienia według tego schematu dużej struktury wyspowej i mikrometrowych pasków, które mogą prowadzić do uzyskania emiterów krawędziowych.

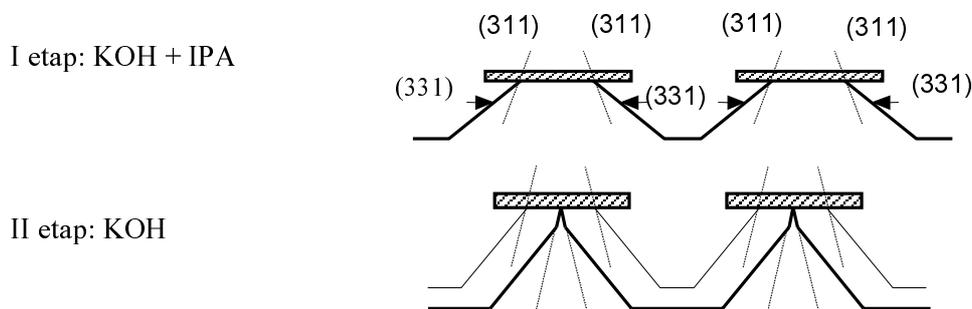


Rys. 4.5.9. Model trawienia wieloetapowego (zgodnie ze schematem 1) z użyciem maski o krawędziach prostopadłych do kierunku [100] [205]

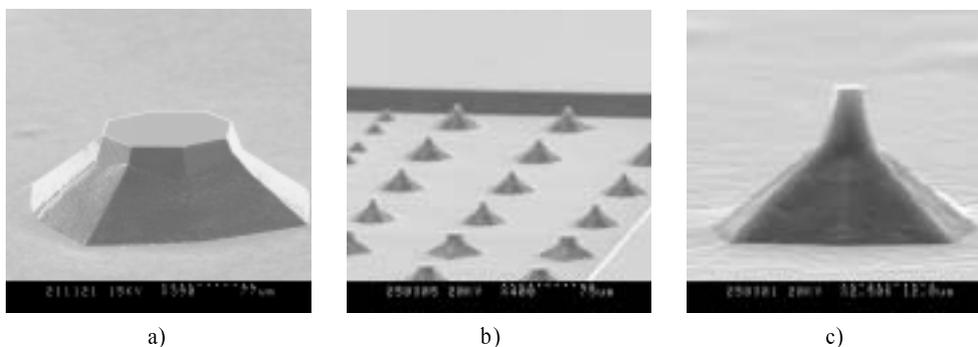


Rys. 4.5.10. Przykłady struktur o krawędziach prostopadłych do kierunku [100] otrzymanych w wyniku trawienia wieloetapowego (zgodnie ze schematem 1) [205]

Usytuowanie maski w kierunku [310] (bądź zastosowanie maski kołowej, która w naturalny sposób prowadzi do uzyskania płaszczyzn $\{331\}$ i (lub) $\{311\}$, w zależności od rodzaju roztworu) pozwala uzyskać struktury, których schemat powstawania pokazano na rysunku 4.5.11. W drugim etapie trawienia pojawiają się gładkie płaszczyzny $\{311\}$, nachylone w stosunku do podłoża pod dużym kątem, co pokazano na rysunku 4.5.12a. Zminiaturyzowanie wymiarów masek prowadzi do uzyskania optymalnych kształtów emiterów polowych, mających charakterystyczne ostrza, tworzące z podłożem kąt $72,45^\circ$ (rys. 4.5.12b,c). Otrzymane struktury są superpozycją emiterów otrzymywanych w roztworach KOH i KOH+IPA (rys. 4.5.8).



Rys. 4.5.11. Model trawienia wieloetapowego (zgodnie ze schematem 1) przez maskę o krawędziach prostopadłych do kierunku [310] [205]

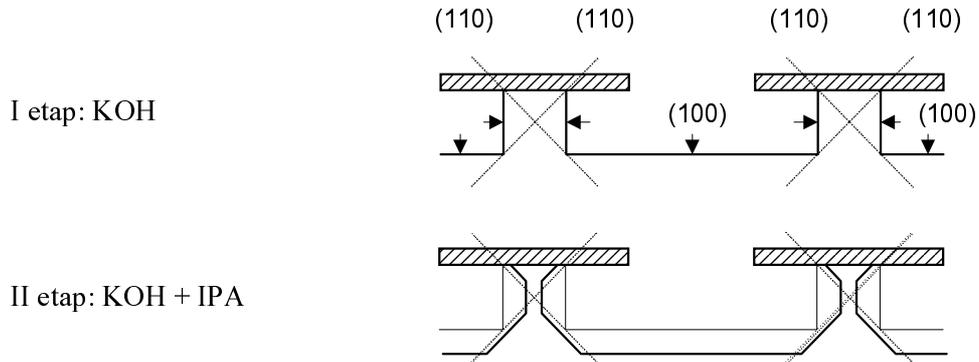


Rys. 4.5.12. Struktury trawione przez maskę o krawędziach prostopadłych do kierunku [310] otrzymane w wyniku trawienia wieloetapowego (zgodnie ze schematem 1) [205]:

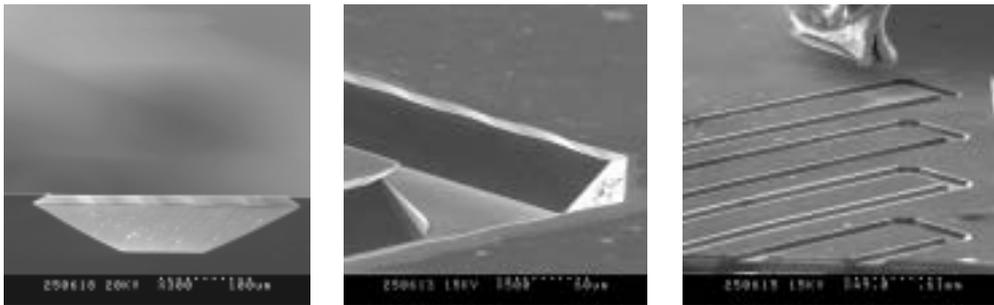
- a) wyspa trawiona przez maskę o wymiarach 100 μm ,
- b), c) emitery trawione przez maskę 10 μm

Projekt trawienia według schematu 2. przez maskę o krawędziach zorientowanych w kierunku [100] przedstawiono na rysunku 4.5.13. Prostopadłe ściany (100) otrzymane w pierwszym etapie trawienia w KOH stanowią podstawę ujawniania się płaszczyzn (110), których szybkość trawienia jest znacznie mniejsza niż V_{100} w roztworze KOH+IPA. W ten sposób można otrzymać rowki samozatraskowe, ograniczone płaszczyznami {110} pod kątem 45°, bądź płaszczyznami {110} i {100} po odpowiednim doborze warunków trawienia. Rowki te ułożone w meander mogą tworzyć kanały przepływowe (rys. 4.5.14). Ten sam schemat trawienia może prowadzić do uzyskania wiszących belek i mostów, gdy warunki trawienia zostaną dobrane tak, aby pionowe ścianki (100), uzyskane w pierwszym etapie trawienia, zostały przetrawione na wylot w etapie drugim. Analogiczne dwuetapowe trawienie pozwala otrzymać struktury zawieszane na dwóch równoległych belkach w przypadku procesu zaprojektowanego tak, aby przetrawienie ścianek pionowych następowało jednocześnie z przetrawieniem na wylot dna płytki. W ten sposób można otrzymać tzw. masy sejsmiczne,

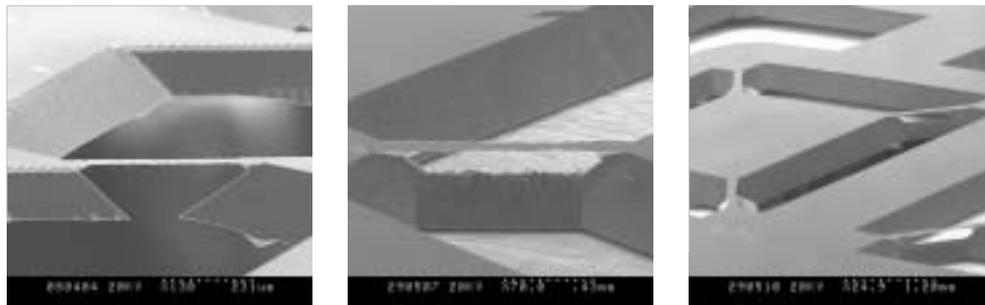
zawieszane na czterech parach mostków, stosowane w różnych konstrukcjach czujników przyspieszenia (rys. 4.5.15).



Rys. 4.5.13. Model trawienia wieloetapowego (zgodnie ze schematem 2) z użyciem maski o krawędziach prostopadłych do kierunku [100] [205]



Rys. 4.5.14. Przykłady struktur o krawędziach prostopadłych do kierunku [100] otrzymanych w wyniku trawienia wieloetapowego (zgodnie ze schematem 2) [207]



Rys. 4.5.15. Wiszące belki i masa sejsmiczna otrzymane w wyniku trawienia wieloetapowego (zgodnie ze schematem 2) [207]

Trawienie wieloetapowe znacznie zwiększa możliwości przestrzennego kształtowania struktur w krzemie. Daje ono pozytywne rezultaty w odniesieniu zarówno do głębokiego trawienia struktur mikromechanicznych, jak i płytko trawionych struktur emiterowych, stosowanych w mikroelektronice próżniowej. Analogiczne badania mogą być prowadzone na podłożach o innych niż (100) orientacjach, charakteryzujących się innym układem płaszczyzn o minimalnych szybkościach trawienia. Daje to nieograniczone możliwości, prowadzące do nowych niespotykanych dotychczas rozwiązań, wykorzystujących anizotropowy przebieg trawienia krzemu.

4.6. Możliwości i perspektywy zastosowania w technice mikrosystemów konstrukcji mikromechanicznych wykonanych metodą trawienia anizotropowego

Przedstawione w pracy przestrzenne struktury krzemowe (mikrokonstrukcje mechaniczne) znajdują zastosowanie w mikrosystemach, czyli urządzeniach składających się z czujników i układów elektronicznych (przetworników). Systemy takie przetwarzają wielkości fizyczne i chemiczne na sygnały elektryczne, które są odpowiednio wzmacniane i przetwarzane przez układy elektroniczne. Niektóre mikrosystemy mogą pełnić funkcję aktuatorów (siłowników, elementów wykonawczych). Zastosowanie podłoży krzemowych do wykonania mikrokonstrukcji mechanicznych (stanowiących mikromechaniczną część mikrosystemu) pozwala na wytworzenie mikroelektronicznej części układu (mikroukładu scalonego) na tym samym podłożu.

Mikrosystemy obejmują bardzo szeroki zakres urządzeń, które można podzielić na następujące kategorie (według Dziubana [58]):

MEMS (*Micro-Electro-Mechanical-Systems*),

MEOMS (*Micro-Electro-Opto-Mechanical-Systems*),

μ TAS (*micro-Total-Analysis Systems*),

VSM (*Very Small Machines*).

Przestrzenne konstrukcje, wykonane na podłożach krzemowych, są częścią składową każdego z wyżej wymienionych rodzajów mikrosystemów, stanowiąc zasadniczy element mikroczujnika lub aktuatora. Mikroobróbka przestrzenna podłoża krzemowego połączona z technologią bondingu anodowego krzemu ze szkłem lub krzemu z krzemem pozwala konstruować wielowarstwowe urządzenia mikromechaniczne, dające nieograniczone możliwości rozwiązań technicznych i technologicznych. Konstrukcje takie są podstawą działania różnego rodzaju czujników (ciśnienia, przepływu, przyspieszenia) i wielu innych elementów (podzespołów) wchodzących w skład skomplikowanych urządzeń stosowanych w medycynie oraz w różnych obszarach techniki jako sondy, manipulatory, dozowniki płynów, żyroskopy, mikropompy, mikrozawory itp. Konstrukcje krzemowe znajdują zastosowanie także w głowicach drukarek atramentowych, w chromatografii gazowej i cieczowej, w optoelektronice jako

zwierciadła, soczewki, siatki dyfrakcyjne, sprzęgacze światłowodowe, w mikroskopach sił atomowych, w mikroskopach tunelowych itp. Każda taka konstrukcja jest unikatowym rozwiązaniem zarówno pod względem technicznym, jak i technologicznym, wymaga więc pokonania wielu problemów w fazie projektowania i technologicznej realizacji. Urządzenia mikromechaniczne są często dokładnie opisywane w literaturze [1, 8, 33, 41, 56, 65, 79, 80, 81, 83, 87, 92, 114, 132, 134, 135, 142, 152, 153, 154, 186]; wyjątkowo obszerny przegląd konstrukcji i technologii tego typu urządzeń zamieścił Dziuban w monografii [58].

Do wytworzenia mikrosystemu stosowane są najczęściej następujące procesy technologiczne:

- wytworzenie warstwy odpornej na działanie czynnika trawiącego (SiO_2 , Si_3N_4),
- fotolitografia (najczęściej jednostronna, czasami dwustronna lub wielopoziomowa, co znacznie komplikuje proces),
- trawienie struktury (najczęściej trawienie mokre: chemiczne, elektrochemiczne, często uzupełniane trawieniem suchym lub wyłącznie suche),
- dyfuzja (warstwy stopujące trawienie, obszary rezystywne, kontakty, obszary tranzystorów i diod),
- epitaksja (warstwy poświęcane),
- metalizacja (pola kontaktowe, ścieżki przewodzące, okładki kondensatorów),
- bonding (połączenie przestrzennie ukształtowanej struktury krzemowej z przestrzenną strukturą szklaną lub krzemową),
- oraz inne pomocnicze procesy technologiczne, jak mycie elementów na wszystkich etapach procesu, usuwanie zbędnych warstw (tlenku, emulsji, metalu) itp.

Stopień skomplikowania konstrukcji mikromechanicznych jest uwarunkowany możliwościami technologicznymi, jakimi dysponuje się w procesie ich realizacji. Niektóre procesy mogą być wykonywane alternatywnie. Wiele procesów technologicznych jest jednak niezbędnych podczas wykonywania większości struktur mikromechanicznych. Aby uniknąć powtarzających się opisów typowych etapów technologii, schematyczne przebiegi wybranych procesów technologicznych, zawartych w tym rozdziale, zawierają jedynie etapy obrazujące ideę przedstawianego zagadnienia. Ze względu na różnorodność mikrostruktur i technologii nie jest możliwe dokonanie pełnego przeglądu technologii prowadzących do wytworzenia różnych mikrosystemów ani też przeglądu samych mikrosystemów. W dalszej części rozdziału pokazano przykłady jedynie takich rozwiązań technologicznych, w których podstawowym procesem jest anizotropowe trawienie chemiczne.

We wszystkich, nawet najbardziej skomplikowanych, mikrosystemach korzysta się z podstawowych mikrokonstrukcji, do których zalicza się:

- wgłębienia, otwory, matryce otworów,
- rowki z płaskim dnem, V-rowki,
- wyspy (mesy),
- ostrza, matryce ostrzy,
- membrany, membrany wzmocnione strukturami typu „bossed”,

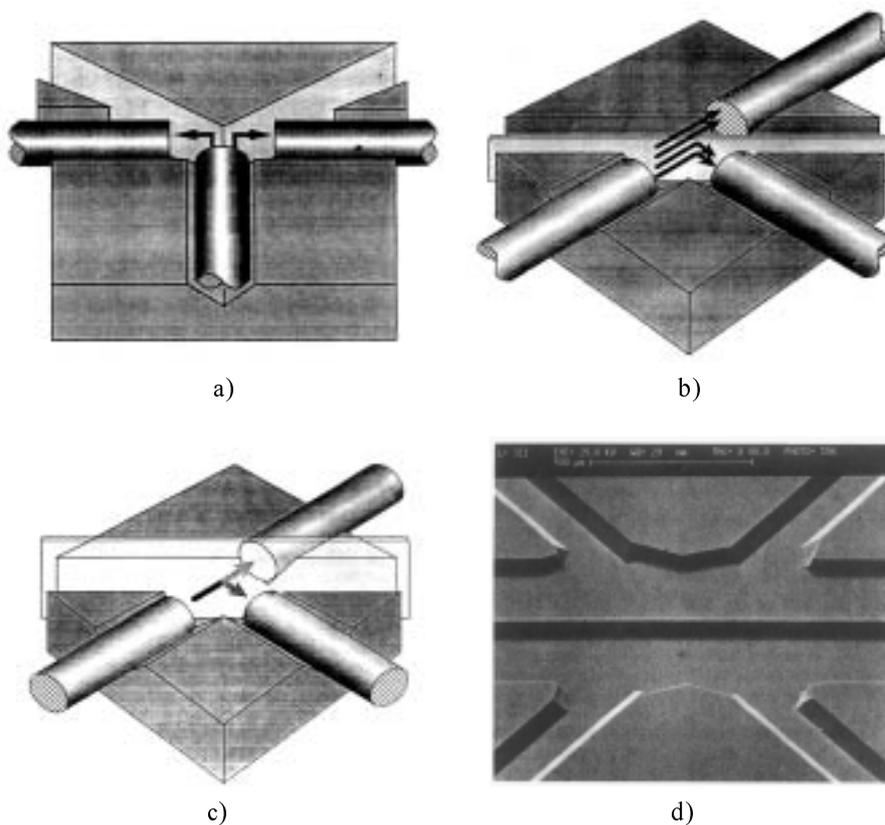
- belki jednostronnie i dwustronnie podparte (mostki), zestawy belek różnej długości,
- belki obciążone masą sejsmiczną,
- masy drgające zawieszona na jednej, dwóch lub czterech belkach.

W niniejszej pracy poruszono bardzo wiele problemów dotyczących etapu wytwarzania takich przestrzennych mikrokonstrukcji w krzemie metodą trawienia anizotropowego. Z teoretycznych rozważań rzutu stereograficznego i przebiegu trawienia wynika, jak usytuować maski, aby otrzymać dobrze odwzorowane rowki, belki, wyspy (masy sejsmiczne). Dzięki dobraniu odpowiedniego składu roztworu i czasu trawienia można zaprojektować struktury wklęsłe i wypukłe o bardzo różnych kształtach, ograniczone płaszczyznami o wybranych (wynikających jednak ze struktury kryształu) kątach nachylenia (p. 4.2). Rozważania te dotyczą podłoży (100), ponieważ urządzenia mikromechaniczne wykonywane są przede wszystkim na takich podłożach. Olbrzymia liczba i różnorodność tych urządzeń świadczy o aktualności zagadnienia. Pojawiające się nowe rozwiązania wskazują, że istnieje wiele problemów, wymagających zastosowania skomplikowanych procesów technologicznych. Prosty i powszechnie stosowany proces, jakim jest trawienie anizotropowe podłoży o orientacji (100), nie zawsze wystarcza do wykonania tych urządzeń. Poszerzeniem możliwości przestrzennego kształtowania krzemu jest zastosowanie podłoży o nietypowych orientacjach (p. 4.4). Może to prowadzić do znacznego uproszczenia technologii bądź do zupełnie nowych rozwiązań technicznych. W tym podrozdziale przedstawiono wybrane struktury i technologie, pokazujące perspektywy wykorzystania anizotropowego trawienia mokrą w odniesieniu do podłoży o orientacji (100) i o innych orientacjach.

Najprostsze elementy mikromechaniczne to rowki. Wykonywane są rowki z płaskim dnem lub V-rowki, ograniczone ściankami o różnych nachyleniach, którymi są zwykle płaszczyzny (111), ze względu na ich minimalną szybkość trawienia i minimalną chropowatość. Takie rowki, ułożone na powierzchni w określony sposób i usytuowane względem siebie pod ściśle określonymi kątami, znajdują zastosowanie głównie w optoelektronice do pozycjonowania światłowodów, do ich łączenia i justowania (np. w sprzęgaczach optycznych). Jednym z problemów związanych z techniką światłowodową jest kierunkowe odbicie światła od odpowiednio nachylonych, idealnie gładkich ścian i skierowania go na zewnątrz płytki lub do sąsiedniego światłowodu (zagadnienie tzw. luster optycznych). Przykład struktury, będącej podstawą rozgałęźnika światła wykonanego na podłożu (100), pokazano na rysunku 4.6.1 [138]. Światłowody są umieszczone w rowkach, ograniczonych płaszczyznami {111}, usytuowanych wzdłuż kierunków $\langle 110 \rangle$. Kąt 45° między kierunkami $\langle 110 \rangle$ i $\langle 100 \rangle$ pozwala na wykonanie lustro optycznego prostopadłego do podłoża, które powodują rozdzielanie wiązki światła i skierowanie jej do dwóch światłowodów prostopadłych do kierunku światła wchodzącego (rys. 4.6.1a [138]). Takie lustro można wykonać przez trawienie wyspy z użyciem maski kwadratowej z krawędziami usytuowanymi prostopadle do kierunku $\langle 100 \rangle$, w roztworze tak dobranym, aby szybkość trawienia płaszczyzn {100} stanowiła w nim lokalne minimum (rys. 4.2.6). Lustro mogą stanowić też prostopadłe do podłoża błony

{100}, usytuowane względem światłowodów pod kątem 45° (rys. 4.6.1b,c,d [138]). Jeżeli średnica światłowodu jest większa niż głębokość rowków, to dolna część wiązki świetlnej ulega odbiciu pod kątem 90° , a górna jej część przechodzi do światłowodu ustawionego wzdłuż wiązki padającej (rys. 4.6.1b [138]). Głębsze wytrawienie rowków pozwala zrealizować lustra półprzezroczyste (np. dla światła podczerwonego, rys. 4.6.1c [138]).

Zastosowanie zwierciadeł nachylonych pod kątem 45° do podłoża (100) omówiono w pracach [8, 132]. Zwierciadła takie mogą być utworzone przez płaszczyzny {110} w wyniku trawienia w roztworze dobranym tak, aby szybkość trawienia tych płaszczyzn odpowiadała lokalnemu minimum. W innym przypadku płaszczyzny {110} się nie ujawnią. Kryteria doboru takich roztworów opisano w podrozdziale 3.1. Wiązka świetlna, równoległa do podłoża, po odbiciu od takiego zwierciadła zostaje skierowana prostopadłe do powierzchni płytki.

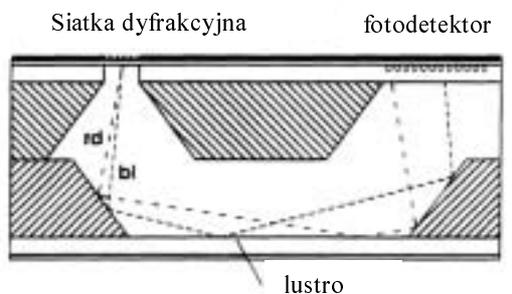


Rys. 4.6.1. Prowadnice światłowodowe i zwierciadła stosowane w optoelektronice [138]:
 a) rozgałęźnik światła, b),c) rozgałęźnik wykorzystujący odbicie i przechodzenie światła,
 d) obraz mikroskopowy rzeczywistej struktury

Wykonanie struktur stosowanych w optoelektronice wymaga więc znajomości budowy kryształu, wzajemnych relacji szybkości trawienia różnych płaszczyzn i wyboru roztworów dających w wyniku trawienia idealnie gładkie powierzchnie. Zaletą stosowania do realizacji takich struktur monokryształów jest zachowanie stałych zależności kątowych, wynikających z budowy kryształu. Pozwala to uniknąć błędów technologicznych, wynikających z niezbyt precyzyjnego zorientowania maski, i prowadzi do samodoregulowywania się ułożenia płaszczyzn podczas trawienia (pod warunkiem, że są to płaszczyzny o małej szybkości trawienia). Ważne jest też to, że strukturę można wytworzyć w wyniku prostego, jednoetapowego procesu.

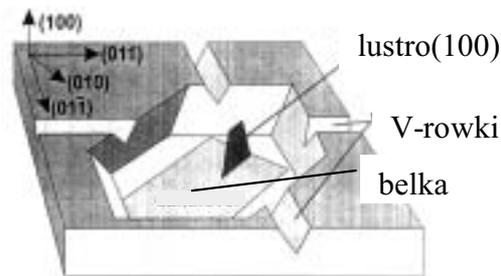
Zastosowanie podłoży o innych niż (100) orientacjach, o innej symetrii krystalograficznej i innych kątach nachylenia podstawowych płaszczyzn w stosunku do podłoża, pozwoli znacznie poszerzyć możliwości wzajemnego usytuowania rowków i zwierciadeł, wybrać kąt nachylenia zwierciadła przez dobór orientacji podłoża, przy czym zwierciadła mogą być tworzone przez płaszczyzny (111), znacznie gładsze niż płaszczyzny (100) i (110).

Przykładem urządzenia, w którym wykorzystano odbicie światła od kilku płaszczyzn jest spektrofotometr dyfrakcyjny, wykonany przez połączenie (bonding) dwóch odpowiednio wyprofilowanych podłoży (100). Zwierciadło stanowi zarówno powierzchnia płaszczyzny podłoża (100), jak i powierzchnie {111}. Rozdzielczość detekcji promieni świetlnych o różnej długości fali zależy od kątów nachylenia zwierciadeł (rys. 4.6.2 [91]). Bardziej skomplikowaną strukturę, wykorzystującą pozycjonowanie światłowodów w stosunku do zwierciadła krzemowego umieszczonego na ruchomej belce, pokazano na rysunku 4.6.3 [80].



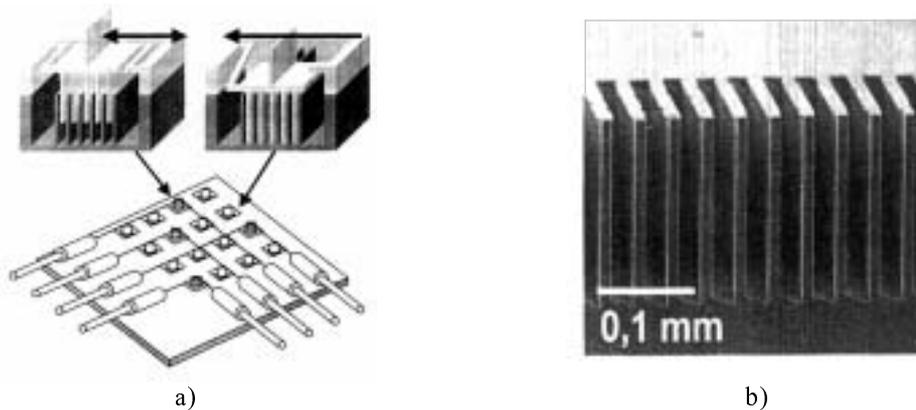
Rys. 4.6.2. Schemat zintegrowanego spektrofotometru dyfrakcyjnego [91]

Belka wprowadzana w ruch przez odpowiedni aktuator powoduje pojawianie się lub znikanie zwierciadła z drogi optycznej fali świetlnej prowadzonej przez światłowody umieszczone w V-rowkach. Przechodzący lub odbity promień świetlny realizuje funkcję przełączania. Tę skomplikowaną strukturę wykonano na podłożu (100) w procesie jednoetapowego trawienia mokrego [80].



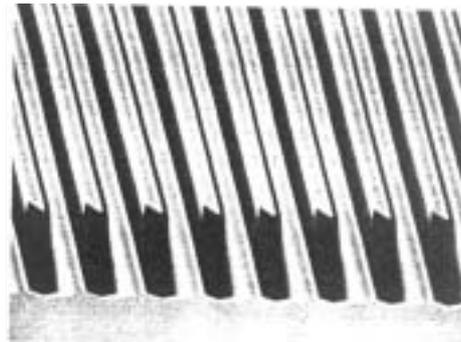
Rys. 4.6.3. Struktura służąca do wykonania przełącznika światłowodowego [80]

Przełączniki optyczne stanowią zasadniczy element MOEMS-ów. Istotą ich działania jest najczęściej zmiana kierunku wiązki świetlnej (przełączniki lustrzane) lub zmiana położenia światłowodu (przełączniki z ruchomym włóknem). Szybki rozwój komunikacji optycznej (sieci optycznych) stwarza zapotrzebowanie na całe matryce przełączników, umożliwiających $N \times N$ połączeń światłowodowych. Przykład aktuatora wykonanego na podłożu (110) techniką głębokiego trawienia mokrego pokazano na rysunku 4.6.4a [80]. Struktura grzebieniowa z pionowymi ścianami (111) stanowi aktuator realizujący cały szereg połączeń światłowodowych (wielopozycyjny przełącznik optyczny). Matryce lusterek wykonywane są często metodą mikroobróbki powierzchniowej, lustra trawione w podłożach monokrystalicznych wykazują jednak lepszą gładkość i dają w rezultacie lepsze właściwości optyczne wykonywanych urządzeń [80]. Przykład struktury z głębokimi, pionowymi rowkami, wykonanymi techniką trawienia anizotropowego, pokazano na rysunku 4.6.4b. Analogiczne do nich struktury zaprezentowano na rysunku 4.4.4.



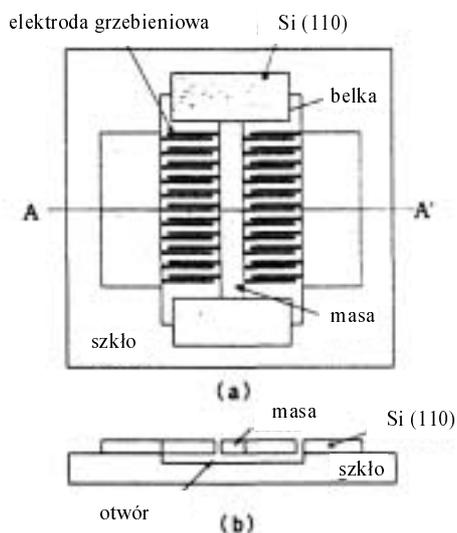
Rys. 4.6.4. Aktuator wykonany metodą trawienia anizotropowego na podłożu (110) [80]: a) schemat przełącznika realizującego $N \times N$ połączeń, b) struktura z pionowymi rowkami ograniczonymi płaszczyznami (111)

Przykład zastosowania elektrody grzebieniowej w akcelerometrze wykonanym na podłożu (110) pokazano na rysunku 4.6.5 [114]. Elektroda ta złożona jest z części ruchomej, połączonej z masą sejsmiczną zawieszoną na czterech belkach, i z części nieruchomej, połączonej ze szklaną podstawą. Wąskie, gładkie rowki uzyskano dzięki zastosowaniu fal ultradźwiękowych podczas trawienia anizotropowego, co ułatwiało wydobywanie się pęcherzyków wodoru z wąskich, głębokich kanałów. Ruch masy drgającej powoduje zmianę odległości między dwoma częściami elektrody, co skutkuje zmianą pojemności.

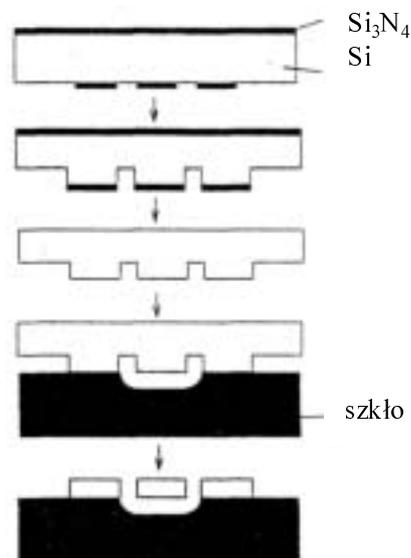


Rys. 4.6.5. Widok (SEM) elektrody grzebieniowej w akcelerometrze [114]. Minimalna odległość między słupkami elektrody wynosi 3 μm , wysokość elektrody 58 μm

Schemat akcelerometru pokazano na rysunku 4.6.6 [114], a sposób jego wykonania na rysunku 4.6.7 [114]. Podłoże krzemowe z uzyskaną w procesie trawienia anizotropowego masą i rzędami elektrod połączono z podłożem szklanym. W kolejnym etapie trawienia od góry uwolniono masę drgającą i szeregi słupków stanowiących obie części elektrody grzebieniowej. Masę drgającą i obie części elektrody wykonano w jednym procesie trawienia.

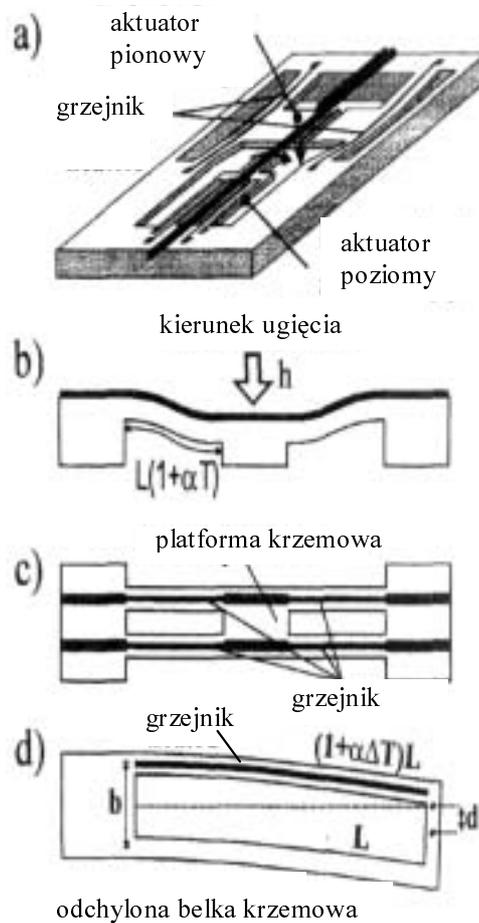


Rys. 4.6.6. Schemat akcelerometru: a) widok z góry, b) przekrój wzdłuż płaszczyzny A–A' [114]



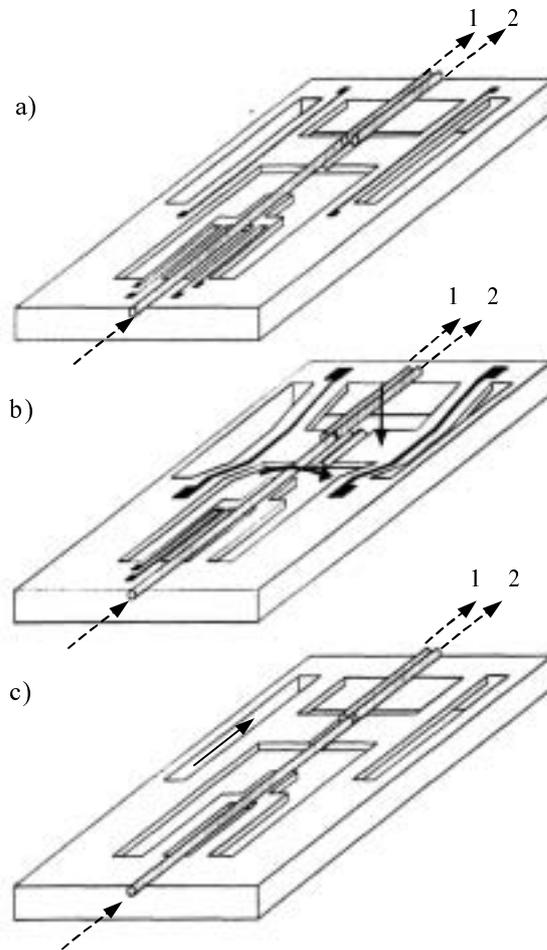
Rys. 4.6.7. Kolejne etapy procesu technologicznego akcelerometru [114]

Ruchome części struktur mikromechanicznych stanowią podstawowy element przełączników umożliwiający zmianę położenia światłowodu. Przykład takiego przełącznika pokazano na rysunku 4.6.8 [79]. Jest to termomechaniczny przełącznik światłowodowy, zawierający dwie ruchome części (aktuatory) w postaci belek z odpowiednim systemem grzejników. Światłowody – wejściowy i wyjściowy – są umieszczone w V-rowkach. Jeden z tych aktuatorów realizuje ruch poziomy, co powoduje zmianę położenia światłowodu wejściowego, drugi – przez odchylenie pionowe – powoduje uwolnienie światłowodu z jego pozycji wejściowej i umieszczenie w równoległym V-rowku, osiowo z jednym ze światłowodów wyjściowych.



Rys. 4.6.8. Termomechaniczny przełącznik światłowodowy [79]:
a) schemat urządzenia, b) przekrój ugiętej belki, c) aktuator realizujący ruch poziomy, d) aktuator realizujący ruch pionowy

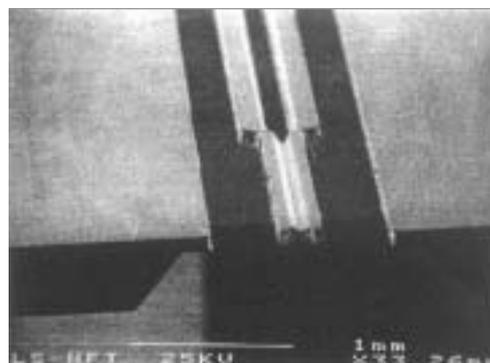
Kolejne etapy przełączania pokazano na rysunku 4.6.9 [80]. Ruch belek jest wymuszany przez odpowiednio rozmieszczone na każdej z nich grzejniki cienkowarstwowe. Są to więc dwa niezależne aktuatory umieszczone na jednym podłożu.

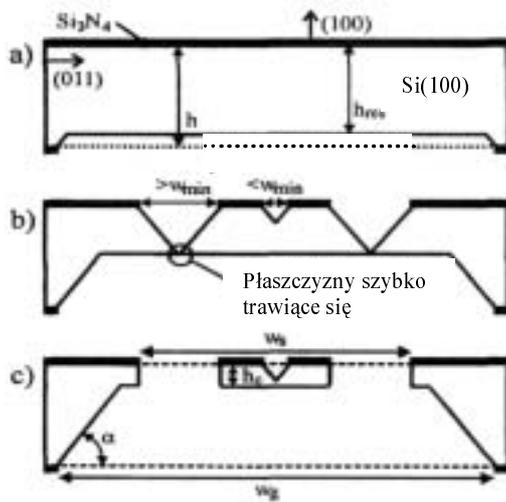


Rys. 4.6.9. Etapy przełączania bistabilnego przełącznika światłowodowego[80]:
 a) światłowód w położeniu 1,
 b) schemat przełączania,
 c) światłowód w położeniu 2

Przedstawiona struktura jest wykonana w jednym procesie anizotropowego trawienia z wykorzystaniem dwustronnej fotolitografii. Konstrukcję ruchomej belki z umieszczonym V-rowkiem pokazano na rysunku 4.6.10 [79]. Kolejne etapy trawienia, prowadzące do uzyskania takiej struktury, zamieszczono na rysunku 4.6.11 [79].

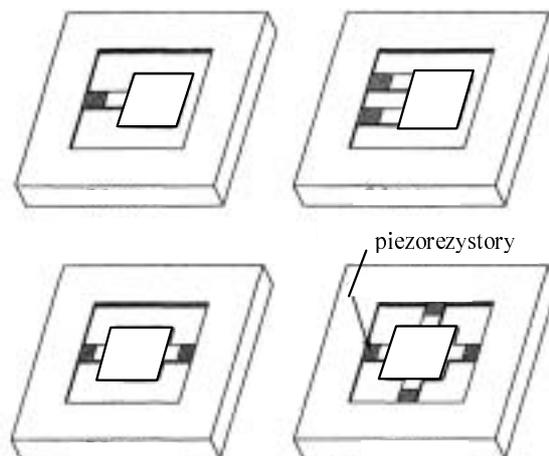
Rys. 4.6.10. Ruchoma belka ze zintegrowanym V-rowkiem [79]



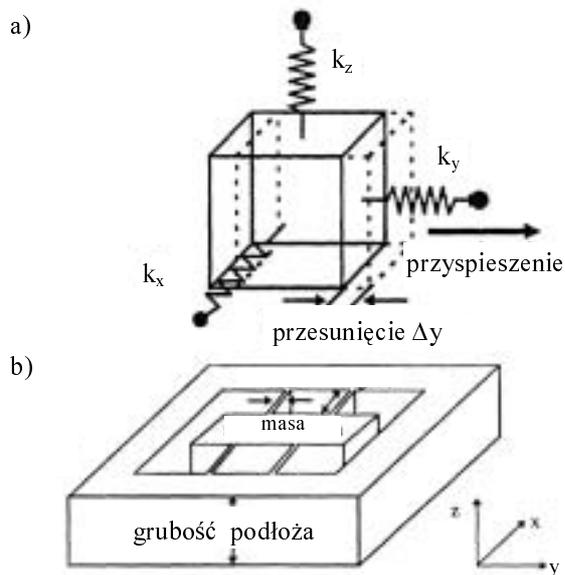


Rys. 4.6.11. Kolejne etapy trawienia anizotropowego prowadzące do uzyskania belki z V-rowkiem [79]

Niezwykle istotną rolę w konstrukcji urządzeń mikromechanicznych odgrywają różnego typu masy sejsmiczne, zawieszane na jednej, dwóch lub czterech belkach, przeznaczone do realizacji akcelerometrów (rys. 4.6.12). Wytrawienie takiej masy sejsmicznej niesie ze sobą wszelkie problemy związane z trawieniem struktur wypukłych, a więc wyborem roztworu, ułożeniem maski, kompensacją naroży wypukłych (rozdziały 3. i 4.). Akcelerometry takie są czułe na oddziaływania wzdłuż osi z , prostopadłe do powierzchni płytki, w wyniku których następuje ugięcie belek podtrzymujących masę sejsmiczną. Stosowane są także akcelerometry ulegające przesunięciu wzdłuż osi x , równoległe do powierzchni płytki. Model takiego akcelerometru pokazano na rysunku 4.6.13 [152].

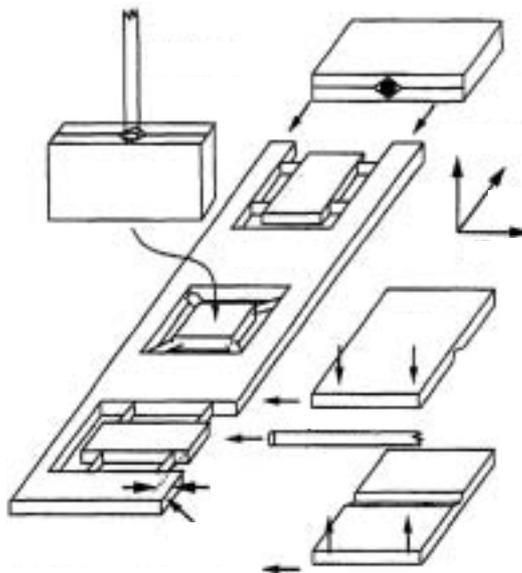


Rys. 4.6.12. Podstawowe sposoby zawieszenia mas sejsmicznych

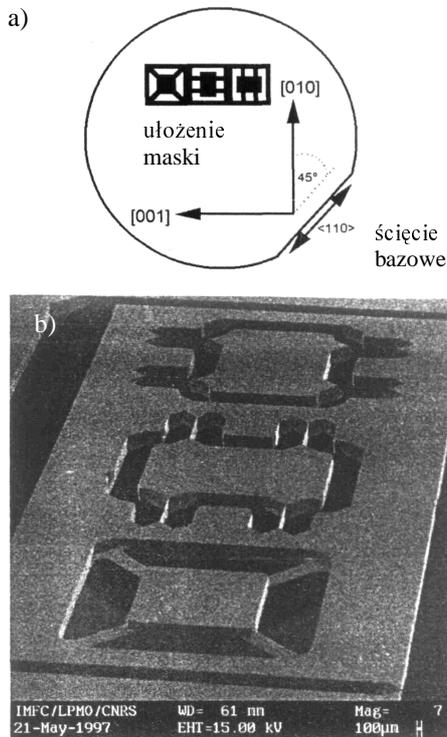


Rys. 4.6.13. Akcelerometr czuły na oddziaływania równoległe do podłoża: a) model, b) schemat struktury [152]

Nowa generacja czujników przyspieszenia to akcelerometry wieloosiowe, czułe na oddziaływania w trzech podstawowych kierunkach x , y , z . Model takiego czujnika, składającego się z trzech niezależnych akcelerometrów, przedstawiono na rysunku 4.6.14 [154]. Jest to urządzenie optomechaniczne, w którym korzysta się z techniki światłowodowej do detekcji przemieszczenia w trzech kierunkach, czyli praktycznie do detekcji oddziaływania skierowanego pod dowolnym kątem do powierzchni podłoża. Sposób ułożenia maski i zdjęcie mikroskopowe (SEM) takiej struktury pokazano na rysunku 4.6.15 [153].



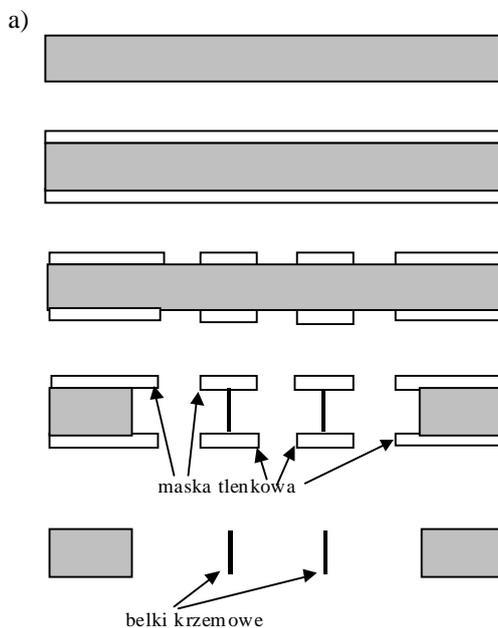
Rys. 4.6.14. Schemat mikrosystemu złożonego z trzech niezależnych akcelerometrów i trzech interferometrów Fabry-Perot [154]



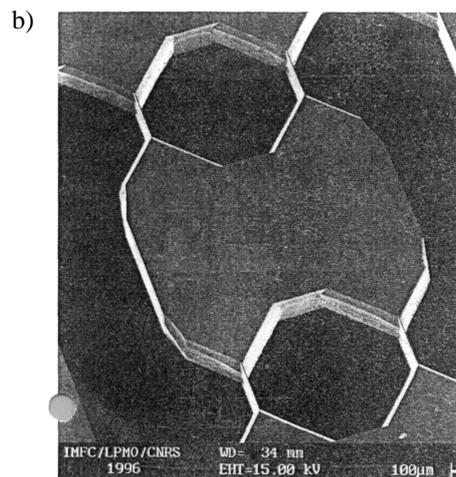
Rys. 4.6.15. Akcelerometr wieloosiowy:

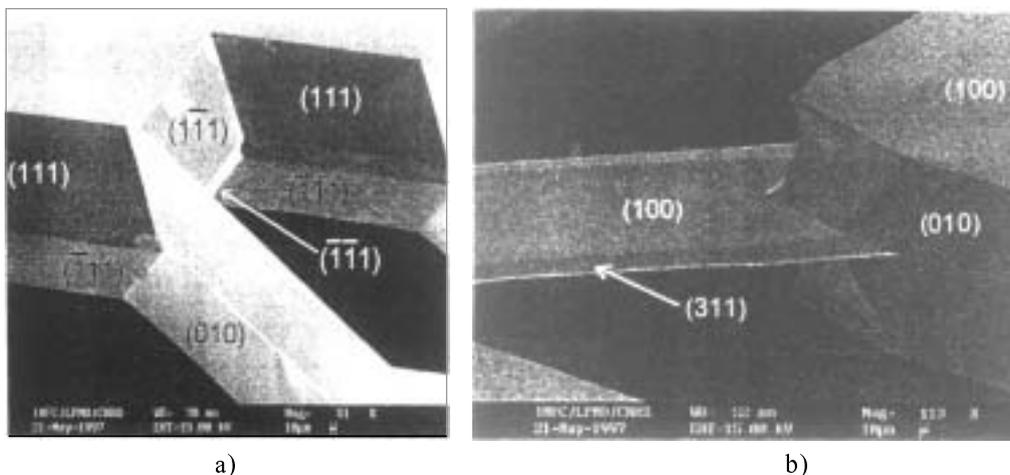
- a) ułożenie maski na podłożu (100),
b) obraz wytrawionej struktury [153]

Z ułożenia maski wynika, że pionowe belki są płaszczyznami (100), a więc płaszczyznami trawionymi z taką samą szybkością jak podłoże. Realizacja struktury wymaga więc precyzyjnego zaprojektowania wymiarów maski, które muszą być skorelowane z grubością podłoża. Grubość belek jest kontrolowana czasem trawienia. Strukturę, będącą podstawą trzyosiowego akcelerometru, można otrzymać w wyniku jednoetapowego procesu trawienia anizotropowego. Technologia wymaga jednak precyzyjnej dwustronnej fotolitografii. Schemat procesu technologicznego wytworzenia takiej struktury pokazano na rysunku 4.6.16 [152]. Cienkie belki, prostopadłe do kierunków $\langle 100 \rangle$ przedstawiono na rysunku 4.6.17 [153].



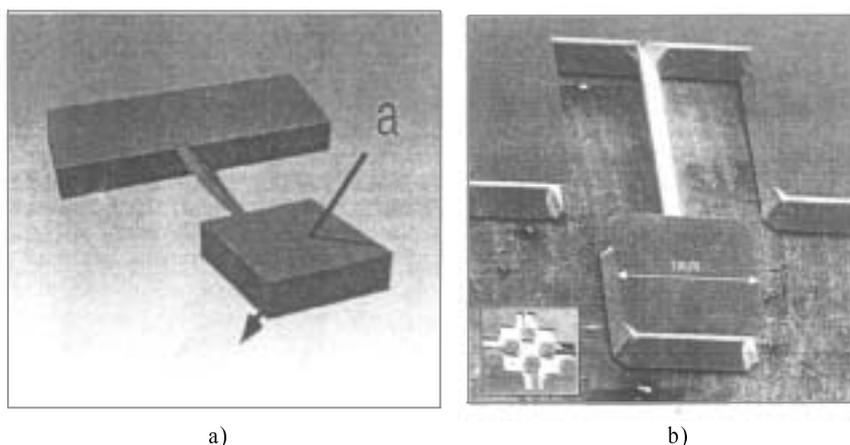
Rys. 4.6.16. Masa sejsmiczna z pionowymi belkami: a) schemat procesu technologicznego, b) widok wytrawionej struktury (SEM) [152]





Rys. 4.6.17. Belki w strukturze trzyosiowego akcelometru [153]:
a) prostopadła do powierzchni podłoża, b) równoległa do powierzchni podłoża

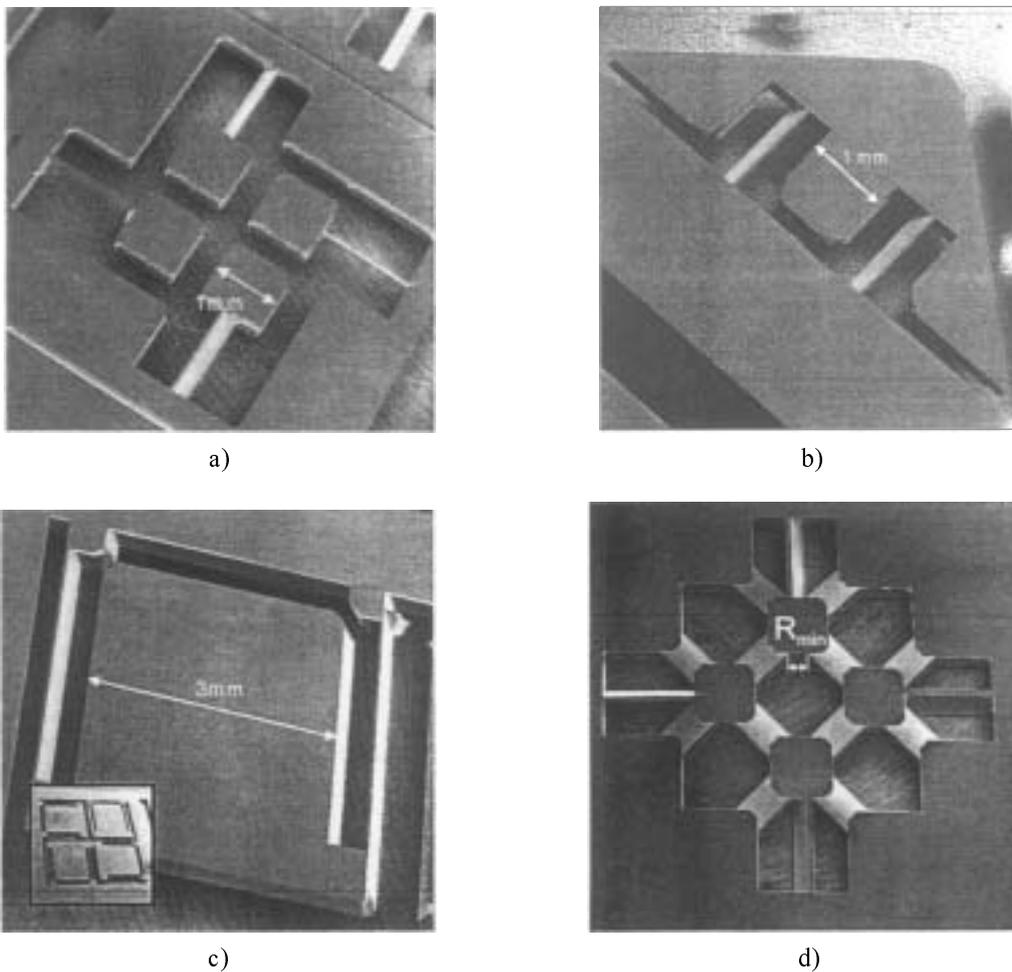
W akcelerometrach wieloosiowych do wytworzenia belek podtrzymujących masę wykorzystano płaszczyzny $\{111\}$, nachylone do podłoża (100) pod kątem $54,73^\circ$, które pozwalają utworzyć cztery takie belki, ułożone względem siebie prostopadle w płaszczyźnie (100). Ruch masy sejsmicznej zachodzi w kierunku prostopadłym do powierzchni belki, a więc do płaszczyzny (111), jak pokazano na rysunku 4.6.18 [41]. Umożliwia to wyznaczenie przyspieszenia w kierunku osi x , y i z . Płaszczyzny $\{111\}$, ze względu na małą szybkość trawienia, pozwalają na precyzyjne projektowanie i kontrolowanie grubości belek. Projekty różnego ułożenia belek $\{111\}$, rozmieszczonych na podłożu w kierunkach $\langle 110 \rangle$, pokazano na rysunku 4.6.19 [41].



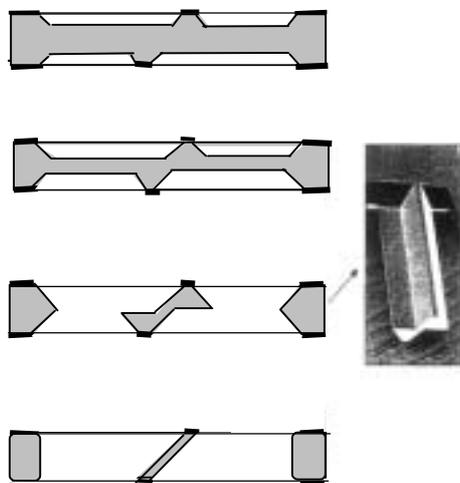
Rys. 4.6.18. Trójosiowy czujnik przyspieszenia z zastosowaniem belki (111) [41]:
a) zasada działania, b) widok masy sejsmicznej zawieszony na belce

Opisane struktury można otrzymać w wyniku jednoetapowego, dwustronnego trawienia podłoża metodą anizotropowego trawienia mokrego. Kolejne etapy trawienia pokazano na rysunku 4.6.20 [41]. Istotnym problemem jest precyzyjne ustawienie masek po obu stronach płytki, z przemieszczeniem zależnym od grubości podłoża i decydującym o grubości otrzymanej belki.

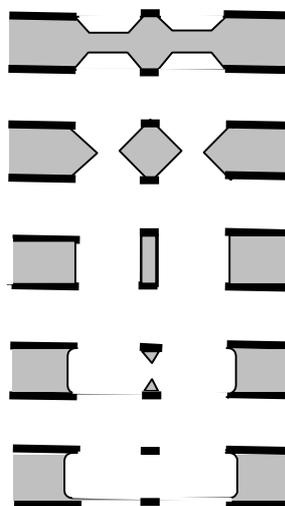
W celu wyeliminowania podtrawienia naroży zastosowano struktury kompensacyjne w postaci belek trawionych dwustronnie, prostopadle do podłoża. Przebieg trawienia struktury kompensacyjnej pokazano na rysunku 4.6.21 [41], a rezultaty takiego trawienia na rysunku 4.6.19d [41].



Rys. 4.6.19. Różne rozwiązania konstrukcyjne akcelerometru trójosiowego [41]:
 a) masy zawieszona na pojedynczych belkach, b), c) masa zawieszona na dwóch belkach,
 w celu ograniczenia jej pochylenia (skręcenia), d) masy sejsmiczne ze strukturami kompensacyjnymi
 na narożach wypukłych



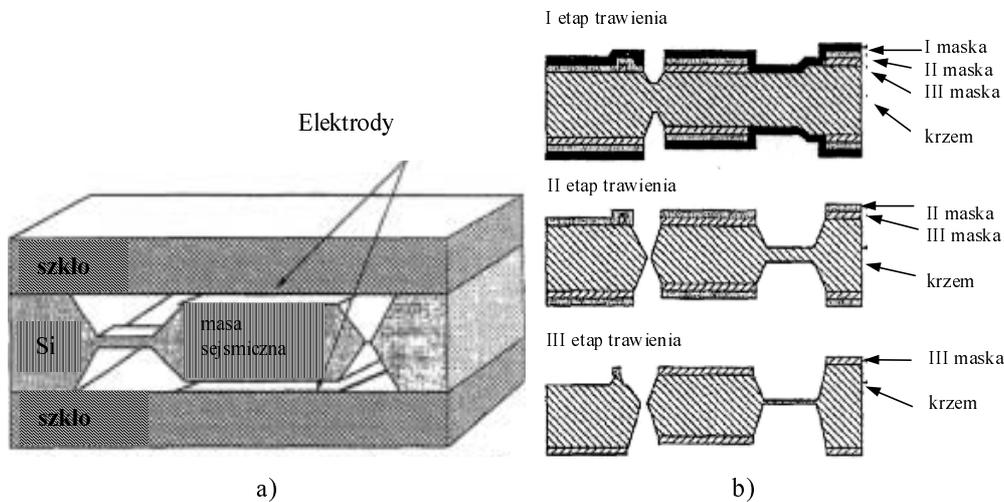
Rys. 4.6.20. Kolejne etapy trawienia belki ograniczonej płaszczyznami (111) [41]



Rys. 4.6.21. Przebieg trawienia struktury kompensacyjnej [41]

Wydaje się, że przedstawione wyniki badań dotyczących anizotropowego trawienia podłoży o nietypowych orientacjach umożliwiłyby znaczne usprawnienie technologii wytwarzania wieloosiowych akcelerometrów z belkami $\{111\}$, dzięki zastosowaniu płaszczyzn $\{111\}$, pochodzących z górnej i dolnej półkuli rzutu stereograficznego. Trawienie takich płaszczyzn na wybranych podłożach (hkl) daje efekt analogiczny do opisanego wcześniej. Belki ograniczone takimi płaszczyznami pokazano na rysunkach 4.4.4 i 4.4.5. Korzystne jest, że można je otrzymać w wyniku prostego, jednostronnego trawienia podłoży, co pozwala uniknąć błędów związanych z dwustronną fotolitografią i dostosowaniem masek do grubości płytki oraz zapewnia precyzyjne zaprojektowanie grubości belki.

Przedstawione struktury mikromechaniczne, otrzymywane przede wszystkim przez anizotropowe trawienia chemiczne, są podstawą różnych urządzeń mikro- i optoelektronicznych. Po wykonaniu struktury przestrzennej następuje naniesienie odpowiedniego systemu elektrod, które umożliwiają wytworzenie czujników piezorezystancyjnych, pojemnościowych, termicznych, rezonansowych bądź optycznych. Elektrody te mogą być umieszczone bezpośrednio na podłożach krzemowych lub odpowiednio wyprofilowanych podłożach szklanych, które w kolejnym etapie procesu technologicznego zostają połączone ze strukturami krzemowymi. Jako przykład takiej struktury może służyć akcelerometr pojemnościowy, w którym element czuły na przyspieszenie wykonany został w postaci ruchomej masy zawieszonyj na poziomej belce (rys. 4.6.22 [142]). Podłoża szklane z naniesionymi elektrodami połączono ze strukturą krzemową, wykonaną w trój etapowym procesie trawienia anizotropowego.

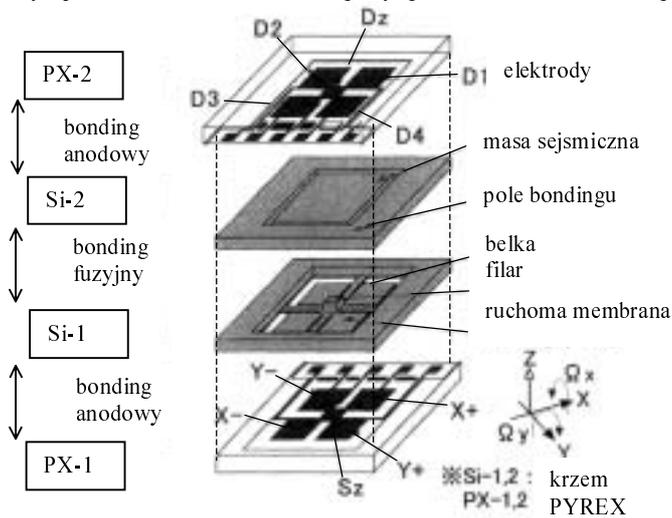


Rys. 4.6.22. Krzemowy czujnik przyspieszenia typu pojemnościowego [142]:
a) struktura, b) wieloetapowy proces trawienia masy sejsmicznej

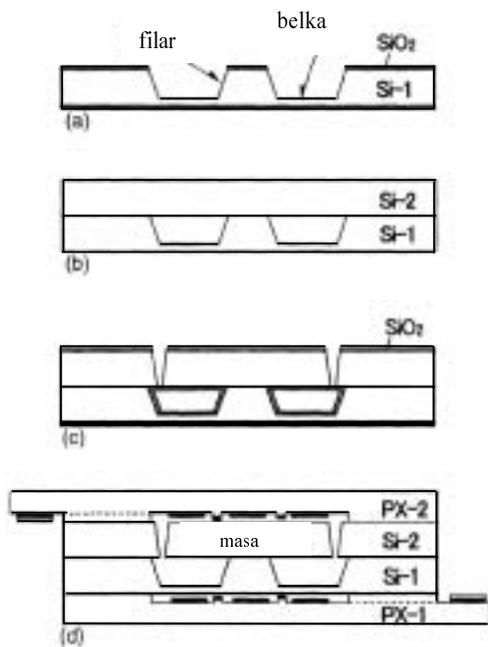
Z przedstawionych na podstawie danych literaturowych rozwiązań konstrukcyjnych widać, że istnieje olbrzymie zapotrzebowanie na detektory ruchu działające wieloosiowo. Przykładem bardzo zaawansowanego urządzenia jest pięcioosiowy czujnik ruchu z pojemnościową detekcją, pobudzany elektrostatycznie, wykonany na podłożu (100) [186]. Jest to system mikromechaniczny znacznie bardziej skomplikowany niż przedstawione wcześniej, w którym stosowane są jednak – podobnie jak poprzednio – struktury przestrzenne, do wykonania których wystarcza proces mokrego trawienia anizotropowego. Pozostałe etapy wykonania to również typowe procesy technologiczne, takie jak bonding i nanoszenie elektrod. Do wytworzenia czujnika wykorzystano dwa podłoża krzemowe i dwa podłoża szklane. W jednym podłożu krzemowym, za pomocą dwustronnej fotolitografii, wykonano centralnie położony wspornik (filar), zawieszony na czterech skrzyżowanych belkach, oraz połączone z nim cztery ruchome membrany. Po połączeniu struktury z drugim podłożem krzemowym (metodą bondingu fuzyjnego), wykonano w nim masę sejsmiczną. Pierwsze trawienie przeprowadzono w roztworze TMAH, drugie w KOH+IPA. Tak przygotowaną strukturę połączono (metodą bondingu anodowego) z odpowiednio podtrawionymi podłożami szklanymi, na które naniesiono wcześniej system elektrod. Strukturę czujnika pokazano na rysunku 4.6.23 [186], a kolejne etapy technologiczne na rysunku 4.6.24 [186], natomiast na rysunku 4.6.25 [186] – zasadę jego działania.

Masa sejsmiczna jest pobudzana elektrostatycznie do drgań ze stałą częstotliwością rezonansową wzdłuż osi z , co powoduje przesuwanie się masy wzdłuż tej osi, związane z działaniem siły F_z . Siły, działające w płaszczyźnie x - y , wywołują przechylenie i obrót masy sejsmicznej. Odpowiedni system pomiarowy umożliwia wyznaczenie składowych przyspieszenia wzdłuż trzech osi x , y i z , a także pomiar składowych

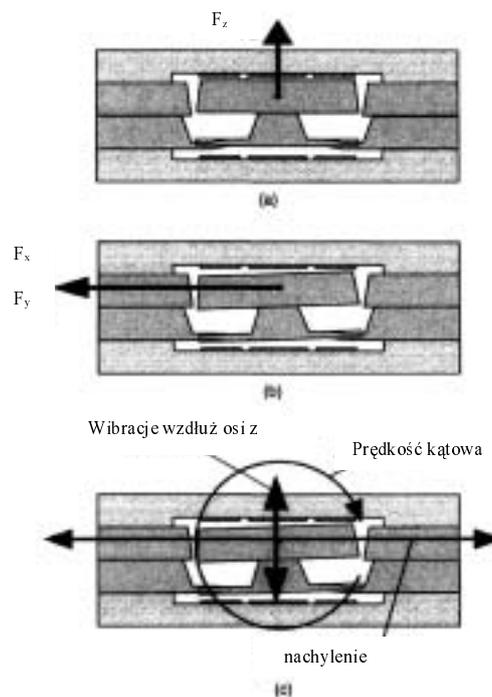
prędkości kątowej w dwóch kierunkach. Zaletą tego czujnika jest to, że może on mierzyć jednocześnie składowe przyspieszenia i składowe prędkości kątowej.



Rys. 4.6.23. Schemat struktury pięcioosiowego czujnika ruchu [186]



Rys. 4.6.24. Kolejne etapy technologii pięcioosiowego czujnika ruchu [186]



Rys. 4.6.25. Zasada detekcji przyspieszenia i prędkości kątowej [186]

Przedstawione przykłady pokazują, jak skomplikowane systemy mikroelektromechaniczne i mikrooptoelektromechaniczne mogą być wykonywane z zastosowaniem trawienia anizotropowego w roztworach alkalicznych. Ten tani i stosunkowo prosty proces jest ciągle stosowany do realizacji nowych urządzeń, a więc badania zmierzające do jego głębszego poznania wydają się aktualne. Wynikają z nich możliwości rozszerzenia zastosowań i uproszczenia technologii, dzięki użyciu np. podłoży o nietypowych orientacjach.

Podsumowanie

W pracy omówiono jedną z metod przestrzennego kształtowania monokryształu krzemu, a mianowicie anizotropowe trawienie w roztworach alkalicznych. Podjęcie tego tematu jest odpowiedzią na rosnące zapotrzebowanie na różnorodne konstrukcje przestrzenne wykonywane w krzemie, stosowane w wielu dziedzinach, takich jak mikromechanika, optoelektronika, mikroelektronika próżniowa itp. Celem jest ukazanie możliwości otrzymywania struktur o bardzo różnych kształtach, wynikających

z następujących czynników:

- struktury krystalicznej monokryształu krzemu,
- orientacji krystalograficznej stosowanego podłoża,
- rodzaju roztworu stosowanego do trawienia i warunków trawienia.

Każda z tych składowych niesie określone możliwości, a także narzuca pewne ograniczenia i dopiero umiejętne połączenie tych możliwości oraz uwzględnienie wszystkich ograniczeń pozwala wybrać optymalne warunki do realizacji zaplanowanego zagadnienia.

W pracy można wyróżnić dwie główne części. Dwa pierwsze rozdziały zawierają ogólne przedstawienie zagadnienia i związanych z nim problemów, ze szczególnym uwzględnieniem wymienionych wyżej czynników, wpływających na przebieg procesu anizotropowego trawienia. W tej części pracy omówiono więc budowę kryształu krzemu i sposób identyfikacji płaszczyzn krystalograficznych za pomocą rzutu stereograficznego, niezwykle przydatnego w analizie możliwości, jakie dają podłoża odpowiednio wycięte z monokryształu krzemu. Różne płaszczyzny krystalograficzne scharakteryzowano za pomocą wiązań znajdujących się w obszarze przypowierzchniowym, co pozwoliło na odpowiednią klasyfikację tych płaszczyzn. Przedstawiono także aktualny stan wiedzy na temat przebiegu procesu trawienia i jego mechanizmu. Scharakteryzowano roztwory do trawienia anizotropowego, zaproponowano ich klasyfikację w zależności od szybkości trawienia płaszczyzny (100) i płaszczyzn wysokowskaźnikowych. Szczególną uwagę poświęcono ocenie szybkości trawienia różnych płaszczyzn krystalograficznych, ponieważ jest ona niezwykle istotna w procesie kształtowania przestrzennego struktur. Ze względu na skomplikowany opis samego procesu, a zwłaszcza opis skutków anizotropowego

trawienia, w postaci struktur o określonych kształtach, przedstawiono w pracy pewne modele pozwalające opisać samo zjawisko, a także symulować przebieg procesu trawienia.

Opis budowy kryształu i analizę zjawiska anizotropii uzupełniono o własne koncepcje wszędzie tam, gdzie – zdaniem autorki – istniały pewne luki w opisie zagadnienia. Zaproponowano więc własny opis konfiguracji wiązań na różnych płaszczyznach krystalograficznych (hkl), niezbędny do analizy zachowania się tych płaszczyzn w procesie trawienia. Opisywane do tej pory w literaturze wiązania powierzchniowe dotyczyły bowiem jedynie trzech podstawowych płaszczyzn: (100), (110) i (111). W wyniku analizy związku między konfiguracją wiązań a anizotropowym przebiegiem procesu trawienia zaproponowano model trawienia anizotropowego, którego zaletą jest wydzielenie pewnej składowej szybkości trawienia różnych płaszczyzn wynikającej z geometrii kryształu, przez co znacznie zmniejsza się udział składowej wynikającej z oddziaływania roztworu z powierzchnią. Pozwoliło to przyjąć stałą wartość szybkości usuwania z powierzchni atomów połączonych wiązaniami powierzchniowymi i wyznaczyć teoretyczną zależność między szybkością trawienia płaszczyzny (110) a szybkościami trawienia innych płaszczyzn z pasa krystalograficznego $[110]$. Otrzymane wyniki są w dużym stopniu zgodne z danymi eksperymentalnymi. Sprecyzowano też geometryczny model trawienia anizotropowego struktur wklęsłych i wypukłych, oparty na konstrukcji Wulffa-Jacodine'a, który stosowano w dalszej części pracy do symulacji komputerowej trawienia struktur z użyciem maski tlenkowej.

W drugiej części pracy (rozdz. 3. i 4.) przedstawiono uzyskane przez autorkę wyniki badań eksperymentalnych, ich analizę i interpretację, opartą na koncepcjach i modelach zaprezentowanych w części pierwszej. Przedstawiono rezultaty trawienia w kilku wybranych roztworach wodorotlenków, a także w roztworach wodorotlenków z dodatkiem alkoholu izopropylowego i innych alkoholi. O ile wyniki dotyczące trawienia w czystych wodorotlenkach są jedynie uzupełnieniem rezultatów otrzymywanych przez innych autorów, o tyle wszelkie koncepcje, związane z oddziaływaniem na różne płaszczyzny (hkl) izopropanolu i innych alkoholi, są oryginalnymi przemyśleniami autorki. Szczególnie wiele uwagi poświęcono roztworom nasyconym izopropanolem, ze względu na jego korzystny wpływ na anizotropię trawienia. Przeanalizowano te parametry procesu trawienia, które są najważniejsze z uwagi na technologię, a mianowicie szybkość trawienia różnych płaszczyzn, ponieważ wzajemny stosunek tych szybkości jest podstawą anizotropowego kształtowania struktur, a także ich gładkość.

Rezultatem przeprowadzonych badań są różnego kształtu struktury wklęsłe i wypukłe, otrzymane w wyniku trawienia z użyciem testowych masek na podłożach (100). Przedstawienie szerokiej gamy możliwości przestrzennego kształtowania monokryształu krzemu, możliwości realizowania struktur o ścianach nachylonych pod różnymi kątami do podłoża, a także określenie związku między kształtem tych struktur a składem stosowanego roztworu, ma na celu ułatwienie pracy technologom i kon-

strukturom przyrządów półprzewodnikowych opartych na objętościowych właściwościach krzemu.

Zaprezentowano struktury przestrzenne na podłożach o nietypowych orientacjach. Zastosowanie tych podłoży jest zupełnie nowatorską dziedziną, powstałą przy współudziale autorki. Przedstawiono także kilka przykładów praktycznego zastosowania zdobytych doświadczeń, szczególnie istotnych w przypadku trawienia wieloetapowego, które wymaga gruntownej wiedzy na temat przebiegu procesu w różnych roztworach.

Na zakończenie pracy pokazano możliwości zastosowania w technice makrosystemów różnych konstrukcji mikromechanicznych wykonanych metodą trawienia anizotropowego, wskazano na perspektywy rozszerzenia zastosowań i uproszczenia technologii dzięki wykorzystaniu własnych przemyśleń i rozwiązań.

Pewnym dodatkiem do prezentowanych wyników są symulacje komputerowe kształtów otrzymanych struktur, których duża zgodność ze strukturami rzeczywistymi świadczy o poprawnie przyjętych założeniach modelowych i poprawnie działających programach symulacyjnych, powstałych pod kierunkiem autorki.

Prowadzone badania były finansowane m.in. przez KBN w ramach projektu badawczego 4T08A02723.

Literatura

- [1] ABBASPOUR-SANI E., HUANG R.-S., KWOK CH.Y., *A wide-range linear optical accelerometer*, Sensors and Actuators A, 49, 1995, 149–154.
- [2] ALAVI M., BÜTTGENBACH S., SCHUMACHER A., WAGNER H.J., *Fabrication of microchannels by laser machining and anisotropic etching of silicon*, Sensors and Actuators A, 32, 1992, 299–302.
- [3] ALAVI M., FABULA TH., SCHUMACHER A., WAGNER H.J., *Monolithic micro-bridges in silicon using laser machining and anisotropic etching*, Sensors and Actuators A, 37–38, 1993, 661–665.
- [4] ALLONGUE P., COSTA-KIELING V., GERISCHER H., *Etching of silicon in NaOH solutions, (I)*, J. Electrochem. Soc., Vol. 140, No. 4, 1993, 1009–1018.
- [5] ALLONQUE P., BERTAGNA V., KIELING V., GERISCHER H., *Probing by in situ scanning tunnelling microscopy the influence of an organic additive on Si etching in NaOH*, J. Vac. Sci. Technol. B, 12 (3), 1994, 1539–1543.
- [6] ANDREWS K.W., DYSON D.J., KEOWN S.R., *Interpretation of electron diffraction patterns*, London, 1968.
- [7] ASAUMI K., IRIYE Y., SATO K., *Anisotropic-etching process simulation system MICROCAD analysing complete 3D etching profiles of single crystal silicon*, Proc. IEEE, 1997, 412–417.
- [8] BÄCKLUND Y., *Micromechanics in optical microsystems- with focus on telecom systems*, J. Micromech. Microeng., 7, 1997, 93–98.
- [9] BÄCKLUND Y., ROSENGREN L., *New shapes in (100) Si using KOH and EDP etches*, J. Micromech. Microeng., 2, 1992, 75–79.
- [10] BAO M., BURRER CHR., ESTEVE J., BAUSELLS J., MARCO S., *Etching front control of <110> strips for corner compensation*, Sensors and Actuators A, 37–38, 1993, 727–732.
- [11] BARYCKA I., DZIUBAN J., KRAMKOWSKA M., ZUBEL I., *Compensation of convex corners in sensors with bossed structure etched in TMAH and TMAH +IPA solutions*, Optoelectronic and Electronic Sensors IV, Ed. J. Frączek, Proceedings of SPIE- The International Society for Optical Engineering, Vol. 4516, Gliwice, 2001, 56–65.
- [12] BARYCKA I., DZIUBAN J., KRAMKOWSKA M., ZUBEL I., *Kompensacja naroży wypukłych w czujnikach ze strukturami „bossed” trawionych w roztworach TMAH i TMAH +IPA*, Czujniki optoelektroniczne i elektroniczne, VI konferencja naukowa, COE 2000, materiały konferencyjne, t. 2, Gliwice, 2000, s. 91–96.
- [13] BARYCKA I., KRAMKOWSKA M., ZUBEL I., *Nowe struktury kompensacyjne do niwelowania podtrawień naroży wypukłych podczas głębokiego anizotropowego tra-*

- wienia krzemu, Czujniki optoelektroniczne i elektroniczne, VI konferencja naukowa, COE 2000, materiały konferencyjne, t. 2, Gliwice, 2000, s. 118–123.
- [14] BARYCKA I., SKUDLARSKI K., *Podstawy chemii*, wyd. V poprawione i uzupełnione, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2001.
- [15] BARYCKA I., TETERYCZ H., ZUBEL I., *Anizotropowe własności krzemu – wpływ warunków roztwarzania*, V konferencja naukowa ELTE 94, Szczyrk, 20–23 kwietnia 1994, Technologia Elektronowa, t. 1, 1994, 88–91.
- [16] BARYCKA I., TETERYCZ H., ZUBEL I., *Warunki powstawania teksturowanych powierzchni krzemu*, V konferencja naukowa ELTE 94, Szczyrk, 20–23 kwietnia 1994, Technologia Elektronowa, t. 1, 1994, 96–99.
- [17] BARYCKA I., ZUBEL I., *Analiza możliwości wytwarzania trójwymiarowych monolitycznych struktur krzemowych metodami obróbki chemicznej*, Raporty Instytutu Technologii Elektronowej Politechniki Wrocławskiej, seria SPR nr 5, 1996.
- [18] BARYCKA I., ZUBEL I., *Computer aided simulation of GaAs (100) anisotropic chemical etching*, Electron. and Telecomm. Lett., Vol. 3, No. 2, 1988, 25–31.
- [19] BARYCKA I., ZUBEL I., *Evaluation of the state of the silicon wafer surfaces treated with different methods*, Mater. Sc., Vol. 8, No. 1–4, 1982, 13–27.
- [20] BARYCKA I., ZUBEL I., *Komputerowe modelowanie anizotropowego trawienia chemicznego GaAs (100)*, III konferencja naukowa ELTE 87, Poznań, 22–25 czerwca 1987, Technologia Elektronowa, 1987, 42–44.
- [21] BARYCKA I., ZUBEL I., KOTOWSKA K., *Analiza porównawcza związków alkalicznych do anizotropowego trawienia krzemu*, Raporty Instytutu Technologii Mikrosystemów Politechniki Wrocławskiej, seria PRE nr 36, 1997.
- [22] BARYCKA I., ZUBEL I., *Silicon anisotropic etching in alkaline solutions I. The geometric description of figures developed under etching Si (100) in various solutions*, Sensors and Actuators A, 70, 1998, 250–259.
- [23] BARYCKA I., ZUBEL I., *Silicon anisotropic etching in KOH-isopropanol etchant*, Sensors and Actuators A, 48, 1995, 229–238.
- [24] BARYCKA I., ZUBEL I., TETERYCZ H., *Ocena stanu powierzchni Si(100) po trawieniu w wodorotlenkach i w wodorotlenkach z dodatkiem alkoholi*, V konferencja naukowa ELTE 94, Szczyrk, 20–23 kwietnia 1994, Technologia Elektronowa, t. 1, 1994, 92–95.
- [25] BARYCKA I., ZUBEL I., TETERYCZ H., *Zastosowanie zjawiska anizotropowego trawienia półprzewodników w technice*, Elektronizacja, nr 5, 1993, 9–12.
- [26] BARYCKA I., ZUBEL I., *TMAH – nowy roztwór do anizotropowego trawienia krzemu*, VI konferencja naukowa ELTE 97, Krynica, 6–9 maja 1997, Technologia Elektronowa, t. 2, 1997, 621–624.
- [27] BASSOUS E., *Fabrication of novel three-dimensional microstructures by the anisotropic etching of (100) and (110) silicon*, IEEE Transactions on Electron Devices, Vol. ED-25, No. 10, 1978, 1178–1184.
- [28] BAUM T., SCHIFFRIN D. J., *AFM study of surface finish improvement by ultrasound in the anisotropic etching of Si {100} in KOH for micromachining applications*, J. Microtech. Microeng, 7, 1997, 338–342.
- [29] BEAN J.C., *Tribochemical reaction of silicon: an in situ infrared spectroscopy characterization*, J. Electrochem. Soc., Vol. 145, No. 7, 1998, 2465–247.
- [30] BEAN K.E., *Anisotropic etching of silicon*, IEEE Transactions on Electron Devices, Vol. ED-25, No. 10, 1978, 1185–1193.

- [31] BEAN K.E., GLEIM P.S., *The influence of crystal orientation on silicon semiconductor processing*, Proceedings of the IEEE, Vol. 57, No. 9, 1969, 1469–1476.
- [32] BEAN K.E., LAWSON J.R., *Application of silicon crystal orientation and anisotropic effects to the control of charge spreading in devices*, IEEE J. Solid-State Circ. Vol. SC-9, No. 3, 1974, 111–117.
- [33] BHATNAGAR Y.K., NATHAN A., *On pyramidal protrusions in anisotropic etching of {100} silicon*, Sensors and Actuators A 36, 1993, 233–240.
- [34] BIELAŃSKI A., *Podstawy chemii nieorganicznej*, PWN, Warszawa 2001.
- [35] BITZER T., RICHARDSON N.V., SCHIFFRIN D.J., *The adsorption of alcohols on hydroxylated Si(100)-2 x 1*, Surf. Sci., 382, 188, L686–L689.
- [36] BOCKRIS J., KHAN S.U.M., *On the evolution of concepts concerning events at the semiconductor/solution interface*, J. Electrochem. Soc., Vol. 132, No. 11, 1985, 2648–2655.
- [37] BOGENSCHÜTZ A.F., KRUSEMARK W., LÖCHERER K.H., MUSSINGER W., *Activation energies in the chemical etching of semiconductors in HNO₃-HF-CH₃COOH*, J. Electrochem. Soc., Vol. 114, No. 9, 1967, 970–973.
- [38] BOJARSKI Z., GIRLA M., STRÓŻ K., SUROWIEC M., *Krystalografia – podręcznik wspomagany komputerowo*, PWN, Warszawa 1996.
- [39] BOSCH D., HEIMHOFER B., MÜCK G., SEIDEL H., THUMSER U., WELSER W., *A silicon microvalve with combined electromagnetic/electrostatic actuation*, Sensors and Actuators A, 37–38, 1993, 684–692.
- [40] BUSER R.A., DE ROOIJ N.F., *ASEP: a CAD program for silicon anisotropic etching*, Sensors and Actuators A, 28, 1991, 71–78.
- [41] BÜTEFISCH S., SCHOFT A., BÜTTGENBACH S., *Three-axes monolithic silicon low-g accelerometer*, J. Microelectromechanical Systems, Vol. 9, No. 4, 2000, 551–556.
- [42] CADE N.A., LEE R.A., PATEL CH., *Wet etching of cups structures for field-emission devices*, IEEE Transaction on Electron Devices, Vol. 45, No. 2, 1998, 554–559.
- [43] CAMON H., MOKTADIR Z., *Atomic scale simulation of silicon etched in aqueous KOH solution*, Sensors and Actuators A, 46–47, 1995, 27–29.
- [44] CAMON H., MOKTADIR Z., *Simulation of silicon etching with KOH*, Microelectronics Journal, 28, 1997, 509–517.
- [45] CAMPBELL S.A., COOPER K., DIXON L., EARWAKER R., PORT S.N., SCHIFFRIN D., *Inhibition of pyramid formation in the etching of Si p <100> in aqueous potassium hydroxide-isopropanol*, J. Micromech. Microeng., 5, 1995, 209–218.
- [46] CHAHOUD M., WEHMANN H.H., SCHLACHETZKI A., *Anisotropic etching simulation of InP and Si*, Sensors and Actuators A, 63, 1997, 141–146.
- [47] CHAMBERS F.A., WILKIEL L.S., *Cesium hydroxide etching of (100) silicon*, J. Micromech. Microeng., 3, 1993, 1–3.
- [48] CHANG P-Z., YANG L-J., *A method using V-grooves to monitor the thickness of silicon membrane with μm resolution*, J. Micromech. Microeng., 8, 1998, 182–439.
- [49] CHEN P.-H., PENG H.-Y., HSIEH CH.-M., CHYU M.K., *The characteristic behaviour of TMAH – water solution for anisotropic etching on both silicon substrate and SiO₂ layer*, Sensors and Actuators A, 93, 2001, 132–137.
- [50] CHOU B.C.S., CHEN CH., SHIE J., *Micromachining on (111)-oriented silicon*, Sensors and Actuators A, 75, 1999, 271–277.
- [51] CSEPREGI L., *Micromechanics: A silicon microfabrication technology*, Microelectronics Engineering, 3, 1985, 221–234.

- [52] DANIEL J.S., DELAPIERRE G., *Anisotropic crystal etching: a simulation program*, Sensors and Actuators A, 31, 1992, 267–274.
- [53] DECLERCQ M.J., GERZBERG L., MEINDL J.D., *Optimization of the hydrazine-water solution for anisotropic etching of silicon in integrated circuit technology*, J. Electrochem. Soc., Vol. 122, No. 4, 1975, 545–552.
- [54] DELAPIERRE G., *Micro-machining: A survey of the most commonly used processes*, Sensors and Actuators A, 17, 1989, 123–138.
- [55] DIVAN R., MOLDOVAN N., CAMON H., *Roughening and smoothing dynamics during KOH silicon etching*, Sensors and Actuators A, 74, 1999, 18–23.
- [56] DWIVEDI V.K., GOPAL R., AHMAD S., *Fabrication of very smooth walls and bottoms of silicon microchannels for heat dissipation of semiconductor devices*, Microelectronics Journal, Vol. 31, 2000, 405–410.
- [57] DZIUBAN J.A., *Microwave enhanced fast anisotropic etching of monocrystalline silicon*, Sensors and Actuators A, 75, 2000, 133–138.
- [58] DZIUBAN J.A., *Technologia i zastosowanie mikromechanicznych struktur krzemowych i krzemowo-szklanych w technice mikrosystemów*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2002.
- [59] ELALAMY Z., LANDSBERGER L.M., PANDY A., KAHRIZI M., STATEIKINA I., MICHEL S., *Anomalies in modelling of anisotropic etching of silicon: Facet boundary effects*, J. Vac. Sci. Technol. A, 20 (6), 2002, 1927–1933.
- [60] ELWENSPOEK M., *Stationary hillocks on etching silicon*, J. Micromech. Microeng., 9, 1999, 180–185.
- [61] ELWENSPOEK M., *The form of etch rate minima in wet chemical anisotropic etching of silicon*, J. Micromech. Microeng., 6, 1996, 405–409.
- [62] FILDR J., HUANG Y.-CH., NEWTON T.A., HINES M.A., *Extracting situ-specific reaction rates from steady state surface morphologies: kinetic Monte Carlo simulation of aqueous Si(111) etching*, J. of Chemical Physics, Vol. 108, No. 13, 1998, 1542–1553.
- [63] FILDR J., HUANG Y.-CH., NEWTON T.A., HINES M.A., *The formation of hillocks during step-flow etching of Si(111)*, Chem. Phys. Lett., 302, 1999, 85–90.
- [64] FINNE R.M., KLEIN D.L., *A water-amine-complexing agent system for etching silicon*, J. Electrochem. Soc., Vol. 114, No. 9, 1967, 965–970.
- [65] FRÜHAUF J., GENTNER E., JÄNSCH E., *Silicon as a plastic material*, J. Micromech. Microeng., 9, 1999, 305–312.
- [66] FRÜHAUF J., HANNEMANN B., *Wet etching of undercut sidewalls in {001}-silicon*, Sensors and Actuators A, 79, 2000, 55–63.
- [67] GAJDA M.A., AHMED H., *Anisotropic etching of silicon in hydrazine*, Sensors and Actuators A, 40, 1994, 227–236.
- [68] GERISCHER H., *Electrochemistry of the excited electronic state*, J. Electrochem. Soc., Vol. 125, No. 5, 1978, 218C–226C.
- [69] GLEMBOCKI O.J., PALIK E.D., *Hydration model for the molarity dependence of the etch rate of Si in aqueous alkali hydroxides*, J. Electrochem. Soc., Vol. 138, No. 4, 1991, 1055–1063.
- [70] GOSLAVEZ M.A., FOSTER A.S., NIEMINEN R.M., *Multiscale modelling of anisotropic wet chemical etching of crystalline silicon*, Europhys. Lett., 60, (3), 2002, 467–473.
- [71] GOSLAVEZ M.A., FOSTER A.S., NIEMINEN R.M., *Atomistic simulations of surface coverage effects in anisotropic wet chemical etching of crystalline silicon*, Appl. Surf. Sci., 202, 2002, 160–182.

- [72] GOSLAVEZ M.A., FOSTER A.S., NIEMINEN R.M., KILPINEN P., HAIMI E., LINDROOS V., *Anisotropic wet chemical etching of crystalline silicon: Atomistic Monte Carlo simulation and experiments*, Appl. Surf. Sci., Vol. 178, 2001, 7–26.
- [73] HASHIGUCHI G., SAKAMOTO H., KANAZAWA S., MIMURA H., *Fabrication and emission characteristics of new wedge-shape silicon emitters*, Appl. Surf. Sci., Vol. 76–77, 1994, 41–46.
- [74] HEIM U., *Some aspects of the mechanism of the wet anisotropic etching of crystals and their consequences for process simulation*, Sensors and Actuators A, 64, 1998, 191–196.
- [75] HERR E., BALTES H., *KOH etching of high – index crystal planes for mechanically prepared silicon crystals*, Proc. 6th Int. Conf. Solid-State, Sensors and Actuators (Transducers 91), San Francisco, 1991, 807–810.
- [76] HERR E., BALTES H., *KOH etching of high-index crystal planes in silicon*, Sensors and Actuators A, 31, 1992, 283–287.
- [77] HESKETH P.J., JU CH., GOWDA S., *Surface free energy model of silicon anisotropic etching*, J. Electrochem. Soc., Vol. 140, No. 4, 1993, 1080–1085.
- [78] HINES M.A., *In search of perfection: Understanding the highly defect-selective chemistry of anisotropic etching*, Annu. Rev. Phys. Chem., 54, 2003, 29–56.
- [79] HOFFMANN M., KOPKA P., GROSS T., VOGES E., *Optical fibre switches based on full wafer silicon micromachining*, J. Micromech. Microeng., 9, 1999, 151–155.
- [80] HOFFMANN M., VOGES E., *Bulk silicon micromachining for MEMS in optical communication systems*, J. Micromech. Microeng., 12, 2002, 349–360.
- [81] IOSUB R., MOLDOVAN C., MODREANU M., *Silicon membranes fabrication by wet anisotropic etching*, Sensors and Actuators A, 99, 2002, 104–111.
- [82] JACCODINE R.J., *Surface energy of germanium and silicon*, J. Electrochem. Soc., Vol. 110, No. 6, 1963, 524–527.
- [83] JOHANSEN L.S., GINNERUP M., RAVNKILDE J.T., TANG P.T., LÖCHEL B., *Electroforming of 3D microstructure on highly structured surfaces*, Sensors and Actuators A, 83, 2000, 156–160.
- [84] JU CH., HESKETH P., *High index plane selectivity of silicon anisotropic etching in aqueous potassium hydroxide and cesium hydroxide*, Thin Solid Films, 215, 1992, 58–64.
- [85] JU CH., HESKETH P., *Measurements of the anisotropic etching of single-crystal silicon sphere in aqueous cesium hydroxide*, Sensors and Actuators A, 33, 1992, 191–196.
- [86] KAMPEN R.P. VAN, WOLFFENBUTTEL R.F., *Effect of <110>-oriented corner compensation structures on membrane quality and convex corner integrity in (100)-silicon using aqueous KOH*, J. Micromech. Microeng., 5, 1995, 91–94.
- [87] KANG I.-B., HASKARD M.R., SAMAN N.D., *A study of two-step silicon anisotropic etching for a polygon-shaped microstructure using KOH solution*, Sensors and Actuators A, 62, 1997, 646–651.
- [88] KANG S.-W., CHEN J.-S., HUNG J.-Y., *Surface roughness of (110) orientation silicon based micro heat exchanger channel*, J. Mach. Tools Manufact. Vol. 38, No. 5–6, 1998, 663–668.
- [89] KENDALL D.L., *On etching very narrow grooves in silicon*, Appl. Phys. Lett., Vol. 26, No. 4, 1975, 195–198.
- [90] KIM B., CHO D., *Aqueous KOH etching of silicon (110)*, J. Electrochem. Soc., Vol. 145, No. 7, 1998, 2499–2508.

- [91] KWA T.A., FRENCH P.J., WOLFFENBUTTEL R.F., SARRO P.M., HELLEMANS L., SNAUWAERT J., *Anisotropically etched silicon mirrors for optical sensors applications*, J. Electrochem. Soc., Vol. 142, No. 4, 1995, 1226–1233.
- [92] LABACHELERIE M. DE, KAOU N., ARMBRUSTER V., JEANNOT J.-C., *A micromachined connector for the coupling of optical waveguides and ribbon optical fibers*, Sensors and Actuators A, 89, 2001, 36–42
- [93] LANDSBERGER L.M., *On hillocks generated during anisotropic etching of Si in TMAH*, J. Microelectromech. Systems, Vol. 5, No. 2, 1996, 106–115.
- [94] LEE D.B., *Anisotropic etching of silicon*, J. Appl. Phys., Vol. 40, 1969, 4569–4574.
- [95] LEHMAN V., MITANI K., FEIJÓO D., GÖSELE U., *Implanted carbon: an effective etch-stop in silicon*, J. Electrochem. Soc., Vol. 138, No. 5, 1991, L3–L4.
- [96] LI X., BAO M., SHEN S., *Maskless etching of three-dimensional silicon structures in KOH*, Sensors and Actuators A, 57, 1996, 47–52.
- [97] LINDE H., AUSTIN L., *Catalytic control of anisotropic silicon etching*, Sensors and Actuators A, 49, 1995, 181–185.
- [98] LINDE H., AUSTIN L., *Wet silicon etching with aqueous amine gallates*, J. Electrochem. Soc., Vol. 139, No. 4, 1992, 1170–1176.
- [99] LINDE H.G., AUSTIN L.W., *Heterocyclic for enhanced silicon oxidation and wet chemical etching*, Sensors and Actuators A, 49, 1995, 167–172.
- [100] LITOVCHENKO V.G., EVTUKH A.A., MARCHENKO R.I., KLYUI N.I., SEMENOVICH V.A., *The enhanced field emission from microtips covered by ultrathin layers*, J. Micromech. Microeng., 7, 1997, 1–6.
- [101] LIU J.-H., BETZNER T.M., HENDERSON H.T., *Etching of self-sharpening {338} tips in (100) silicon*, J. Micromech. Microeng., 5, 1995, 18–24.
- [102] MAYER G.K., OFFEREINS H.L., SANDMAIER H., KÜHL K., *Fabrication of non-underetched convex corners in anisotropic etching of (100)-silicon in aqueous KOH with respect to novel micromechanics elements*, J. Electrochem. Soc., Vol. 137, No. 12, 1990, 3947–3951.
- [103] MERLOS A., ACERO M.C., BAO M.H., BAUSELLS J., ESTEVE J., *A study of the undercutting characteristics in the TMAH-IPA system*, J. Micromech. Microeng., 2, 1992, 181–183.
- [104] MERVEILLE CH., *Surface quality of {111} side-walls in KOH etched cavities*, Sensors and Actuators A, 60, 1997, 244–248.
- [105] MICHAUD P.T., BABICV D., *A Raman study of etching silicon in aqueous tetramethylammonium hydroxide*, J. Electrochem. Soc., Vol. 145, No. 11, 1998, 4040–4043.
- [106] MIHALCEA C., HÖLZ A., KUWAHARA M., TOMINAGA J., OESTERSCHULZE E., ATODA N., *Improved anisotropic deep etching in KOH-solutions to fabricate highly specular surfaces*, Microelectronics Engineering, Vol. 57–58, 2001, 781–786.
- [107] MOLDOVAN C., IOSUB R., DASCALU D., NEHIFOR G., *Anisotropic etching of silicon in complexant redox alkaline system*, Sensors and Actuators B, 58, 1999, 438–449.
- [108] MÜSSING H.-J., DABROWSKI J., EHWALD K.-E., GAWORZEWSKI P., HUBER A., LAMBERT U., *Can Si(113) wafers be an alternative to Si(100)?*, Microelectronics Engineering 56, 2001, 195–203.
- [109] NEWTON T.A., HUANG Y.-CH., LEPAC L.A., HINES M.A., *The site-specific reactivity of isopropanol in aqueous silicon etching: Controlling morphology with surface chemistry*, J. Chem. Phys., 111, (20), 1999, 9125–9128.

- [110] NIEMINEN R.M., *From atomistic simulations towards multiscale modelling materials*, J. Phys.: Condens. Matter., 14, 2002, 2859–2976.
- [111] NIJDAM A.J., BERENSCHOT J.W., SUCHTELEN J. VAN, GARDENIERS J.G.E., ELWENSPOEK M., *Velocity source as an explanation for experimentally observed variations in Si{111} etch rates*, J. Micromech. Microeng., 9, 1999, 135–138.
- [112] NIJDAM A.J., GARDENIERS J.G.E., BERENSCHOT J.W., VEENENDAAL E. VAN, SUCHTELEN J. VAN, ELWENSPOEK M., *Influence of angle between etched (near) Si(111) surfaces and the substrate orientation on the underetch rate during anisotropic wet-chemical etching of silicon*, J. Micromech. Microeng., 11, 2001, 499–503.
- [113] NIJDAM A.J., VEENENDAAL E. VAN, CUPPEN H.M., SUCHTELEN J. VAN, REED M.L., GARDENIERS J.G.E., ENCKEVORT W.J.P., VAN, Vlieg E., ELWENSPOEK M., *Formation and stabilization of pyramidal etch hillocks on silicon{100} in anisotropic etchants: experiments and Monte Carlo simulation*, J. Appl. Phys., Vol. 89, 2001, 4113–4123.
- [114] OHWADA K., NEGORO Y., KONAKA Y., OGUCHI T., *Uniform groove-depths in (110) Si anisotropic etching by ultrasonic waves and application to accelerometer fabrication*, Sensors and Actuators A, 50, 1995, 93–98.
- [115] PALIK E.D., GRAY H.F., KLEIN P.B., *A Raman study of etching silicon in aqueous KOH*, J. Electrochem. Soc., Vol. 130, No. 4, 1983, 956–959.
- [116] PENKALA T., *Zarys krystalografii*, PWN, Warszawa 1972.
- [117] PETIT B., PELLETIER J., *A novel processing for the fabrication of thick grids by anisotropic etching*, J. Electrochem. Soc., Vol. 132, No. 4, 1985, 982–984.
- [118] POWELL O., HARRISON H.B., *Anisotropic etching of {100} and {110} planes in (100) silicon*, J. Micromech. Microeng. 11, 2001, 217–220.
- [119] PRACA ZBIOROWA, *Encyclopaedia of materials science and engineering*, Editor-in-Chief: M.B. Bever, Vol. 6, Pergamon Press 1986.
- [120] PRACA ZBIOROWA, *Poradnik fizykochemiczny*, WNT, Warszawa 1974.
- [121] PRACA ZBIOROWA, *Poradnik matematyczny*, pod red. I. Dziubińskiego i T. Świątkowskiego, PWN, Warszawa 1978.
- [122] PRACA ZBIOROWA, *Procesy technologiczne w elektronice półprzewodnikowej*, WNT, Warszawa 1980.
- [123] PRACA ZBIOROWA, *The electrochemistry of semiconductors*, Ed. P.J. Holms, Academic Press, London 1962.
- [124] PRACA ZBIOROWA, *The surface chemistry of metals and semiconductors*, Ed. H.C. Gatos, J Wiley, New York–London 1960.
- [125] PRICE J.B., in: Huff H.R., Burgess R.R. (Eds.), *Semiconductor Silicon, Anisotropic etching of silicon with KOH–H₂O-isopropyl alcohol*, The J. Electrochem. Soc. Soft-bond Proc. Series, Princeton, NY, 1973, 339–351.
- [126] PUERS B., PEETERS E., SANSEN W., *Wet and dry etching experience for sensors micromachining*, J. Micromech. Microeng., 13, 1991, 443–446.
- [127] PUERS B., SANSEN W., *Compensation structures for convex corner micromachining in silicon*, Sensors and Actuators A, 21–23, 1990, 1036–1041.
- [128] PUERS B., SANSEN W., *Testmasks for micromachining silicon*, Proc. IEEE 1989 Int. Conference on microelectronic test structures, Vol. 2, No. 1, 1989, 51–54.
- [129] RALEY N.F., SUGIYAMA Y., DUZER T. VAN, *(100) silicon etch-rate dependence on boron concentration in ethylenediamine-pyrocatechol-water solution*, J. Electrochem. Soc., Vol. 131, No. 1, 1984, 161–171.

- [130] RESNIK D., VRTACNIK D., ALJANCIC U., AMON S., *Effective roughness reduction of {100} and {311} planes in anisotropic etching of {100} silicon in 5% TMAH*, J. Micromech. Microeng., 13, 2003, 26–34.
- [131] RESNIK D., VRTACNIK D., AMON S., *Morphological study of {311} crystal planes anisotropically etched in (100) silicon: role of etchants and etching parameters*, J. Micromech. Microeng., 10, 2000, 430–439.
- [132] RICHARD A., RANGSTEN P., STRANDMAN C., BÄCKLUNG Y., *Decreasing the optical path length in an optoelectronic module using silicon micromachining*, J. Micromech. Microeng., 9, 1999, 127–129.
- [133] RICHTER K., ORFERT M., SCHÜHRER H., *Variation of etch profile and surface properties during patterning of silicon substrates*, Surface and Coatings Technology, Vol. 142–144, 2001, 797–802.
- [134] RICHTER M., WOIAS P., WEISS D., *Microchannels for applications in liquid dosing and flow-rate measurements*, Sensors and Actuators A, 62, 1997, 480–483.
- [135] RIETHMÜLLER W., BENECKE W., *Thermally excited silicon microactuators*, IEEE Transaction on Electron Devices, Vol. 35, No. 6, 1988, 758–762.
- [136] ROBBINS H., SCHWARTZ B., *Chemical etching of silicon, I. The system HF, HNO₃ and H₂O*, J. Electrochem. Soc., Vol. 106, No. 1, 1959, 505–508.
- [137] ROBBINS H., SCHWARTZ B., *Chemical etching of silicon, II. The system HF, HNO₃, H₂O and HC₂H₃O₂*, J. Electrochem. Soc., Vol. 107, No. 2, 1960, 108–111.
- [138] ROSENGREN L., SMITH L., BÄCKLUND Y., *Micromachined optical planes and reflectors in silicon*, Sensors and Actuators A, 41–42, 1994, 330–333.
- [139] SAKARINO K., ADACHI S., *Study of Si (100) surfaces etched in TMAH solution*, Sensors and Actuators A, 88, 2001, 71–78.
- [140] SAKARINO K., KAWABATA Y., ADACHI S., *Etching characteristics of Si (100) surfaces in an aqueous NaOH solution*, J. Electrochem. Soc., Vol. 147, No. 4, 2000, 1530–1534.
- [141] SANGWAL K., *Etching of crystals: theory, experiment, and application*, North-Holland, 1987.
- [142] SASAYAMA T., SUZUKI S., TSUCHITANI S., KOIDA A., SUZUKI M., NAKAZAWA T., ICHIKAWA N., *Highly reliable silicon micromachined physical sensors in mass production*, Sensors and Actuators A, 54, 1996, 714–717.
- [143] SATO K., SHIKIDA M., MATSUSHIMA Y., YAMASHIRO T., ASAUMI K., IRIYE Y., YAMAMOTO M., *Characterization of orientation-dependent etching properties of single-crystal silicon: effect of KOH concentration*, Sensors and Actuators A, 64, 1998, 87–93.
- [144] SATO K., SHIKIDA M., YAMASHIRO T., ASAUMI K., IRIYE Y., YAMAMOTO M., *Anisotropic etching rates of single-crystal silicon for TMAH water solution as a function of crystallographic orientation*, Sensors and Actuators A 73, 1999, 131–137.
- [145] SATO K., SHIKIDA M., YAMASHIRO T., TSUNEKAWA M., ITO S., *Roughening of single-crystal silicon surface etched by KOH-water solution*, Sensors and Actuators A, 73, 1999, 122–130.
- [146] SCHEIBE C., OBERMEIER E., *Compensating corner undercutting in anisotropic etching of (100) silicon for chip separation*, J. Micromech. Microeng., 5, 1995, 109–111.
- [147] SCHNACKENBERG U., BENECKA W., LANGE P., *TMAHW etchants for silicon micromachining*, The 6th Int. Conf. Solid-State, Sensors and Actuators, Transducers 91, 1991, 815–817.

- [148] SCHNACKENBERG U., BENECKE W., LÖCHEL B., *NH₄OH-based etchant for silicon micromachining*, Sensors and Actuators A, 21–23, 1990, 1031–1035.
- [149] SCHRÖDER H., OBERMEIER E., *A new model for Si{100} convex corner undercutting in anisotropic KOH etching*, J. Micromech. Microeng., 10, 2000, 163–170.
- [150] SCHRÖDER H., OBERMEIER E., *Convex corner undercutting of {100} silicon in anisotropic KOH etching: new step-flow model of 3-D structuring and first simulation results*, J. Microelectromech. Syst., Vol. 10, No. 1, 2001, 88–97.
- [151] SCHRÖDER H., OBERMEIER E., STECKENBORN A., *Micropyramidal hillocks on KOH etched {100} silicon surfaces: formations, prevention and removal*, J. Micromech. Microeng., 9, 1999, 139–145.
- [152] SCHRÖPFER G., BALLANDRAS S., LABACHELERIE M., BLIND P., ANSEL Y., *Fabrication of a new highly-symmetrical, in-plane accelerometer structure by anisotropic etching of (100) silicon*, J. Micromech. Microeng., 7, 1997, 71–78.
- [153] SCHRÖPFER G., LABACHELERIE M., BALLANDRAS S., BLIND P., *Collective wet etching of 3D monolithic silicon seismic mass system*, J. Micromech. Microeng., 8, 1998, 77–79.
- [154] SCHRÖPFER G., ELFLEIN W., LABACHELERIE M., PORTE H., BALLANDRAS S., *Lateral optical accelerometer micromachined in (100) silicon with remote readout based on coherence modulation*, Sensors and Actuators A, 68, 1998, 344–349.
- [155] SCHWARTZ B., ROBBINS H., *Chemical etching of silicon, III. A temperature study in the acid system*, J. Electrochem. Soc., Vol. 108, No. 4, 1961, 365–372.
- [156] SEIDEL H., CSEPREGI L., HEUBERGER A., BAUMGÄRTEL H., *Anisotropic etching of crystalline silicon in alkaline solutions, I. Orientation dependence and behaviour of passivation layers*, J. Electrochem. Soc., Vol. 137, No. 11, 1990, 3613–3626.
- [157] SEIDEL H., CSEPREGI L., HEUBERGER A., BAUMGÄRTEL H., *Anisotropic etching of crystalline silicon in alkaline solutions, II. Influence of dopants*, J. Electrochem. Soc., Vol. 137, No. 11, 1990, 3626–3632.
- [158] SÉQUIN C. H., *Computer simulation of anisotropic crystal etching*, Sensors and Actuators A, 34, 1992, 225–241.
- [159] SHIKIDA M., MASUDA T., UCHIKAWA D., SATO K., *Surface roughness of single-crystal silicon etched by TMAH*, Sensors and Actuators A, 90, 2001, 223–231.
- [160] SHIKIDA M., NANBARA K., KOIZUMI T., SASAKI H., ODAGAKI M., SATO K., ANDO M., FURUTA S., ASSUMI K., *A model mask-corner undercut phenomena in anisotropic silicon etching: A saddle point in the etching diagram*, Sensors and Actuators A, 97–98, 2002, 758–763.
- [161] SHIKIDA M., TOKORO K., SATO K., UCHIKAWA D., *Differences in anisotropic etching properties of KOH and TMAH solutions*, Sensors and Actuators A, 80, 2000, 179–188.
- [162] SHIKIDA M., TOKORO K., UCHIKAWA D., SATO K., *Surface morphology of anisotropically etched single-crystal silicon*, J. Micromech. Microeng., 10, 2000, 522–527.
- [163] STEFFENSEN L., THAN O., BÜTTGENBACH S., *BICEPS: a modular environment for the design of micromachined silicon devices*, Sensors and Actuators A, 79, 2000, 76–81.
- [164] SZARRAS S., *Budowa ciała stalego*, WNT, Warszawa 1974.
- [165] TABATA O., ASAHI R., FUNABASHI H., *Anisotropic etching of silicon in (CH₃)₄NOH solutions*, The 6th Int. Conf. Solid-State, Sensors and Actuators, Transducers 91, 1991, 811–815.

- [166] TABATA O., *pH-controlled TMAH etchants for silicon micromachining*, The 8th Int. Conf. Solid-State, Sensors and Actuators, Transducers 95 and Eurosensors IX, A 2, 1995, 83–86.
- [167] TAN S., REED M., HAN H., BOUDREAU R., *Morphology of etch hillock defects created during anisotropic etching of silicon*, J. Micromech. Microeng., 4, 1994, 147–155.
- [168] TANAKA H., ABE Y., YONEYAMA T., ISHIKAWA J., TAKENAKA O., INOUE K., *Effect of small amount of impurities on etching of silicon in aqueous potassium hydroxide solutions*, Sensors and Actuators A, 82, 2000, 270–273.
- [169] TELLIER C.R., *A three-dimensional kinematic model for the dissolution of crystals*, J. Cryst. Growth, 96, 1989, 450–452.
- [170] TELLIER C.R., BRAHIM-BOUNAB A., *Anisotropic etching of silicon in KOH solution, Part I*, J. Mater. Sci., 29, 1994, 5953–5971.
- [171] TELLIER C.R., BRAHIM-BOUNAB A., *Anisotropic etching of silicon in KOH solution, Part II*, J. Mater. Sci., 29, 1994, 6354–6378.
- [172] TELLIER C.R., CHARBONNIERAS A.R., *Characterization of anisotropic chemical attack of {hk0} silicon plates in a TMAH solution. Determination of database*, Sensors and Actuators A, 77, 1999, 81–97.
- [173] TELLIER C.R., CHARBONNIERAS A.R., *Characterization of anisotropic chemical attack of {hhl} silicon plates in a TMAH 25wt.% solution: micromachining and adequacy of the dissolution slowness surface*, Sensors and Actuators A, 105, 2003, 62–75.
- [174] TETERYCZ H., *Zjawisko anizotropowego i selektywnego roztrawiania krzemu oraz ich zastosowanie w technologii elektronicznej*, Raporty Instytutu Technologii Elektronicznej Politechniki Wrocławskiej, nr 59, Seria PRE, 1980.
- [175] THAN O., BÜTTGENBACH S., *Simulation of anisotropic chemical etching of crystalline silicon using a cellular automata model*, Sensors and Actuators A, 45, 1994, 85–89.
- [176] THOMAS R.N., WICKSTROM R.A., SCHRODER D.K., NATHANSON H.C., *Fabrication and some applications of large-area silicon field emission arrays*, Solid-State Electronics, Vol. 17, 1974, 155–163.
- [177] THONG J.T.L., CHOI W.K., CHONG C.W., *TMAH etching of silicon and the interaction of etching parameters*, Sensors and Actuators A, 63, 1997, 243–249.
- [178] THONG J.T.L., LUO P., CHOI W.K., TAN S.C., *Evolution of hillocks during silicon etching in TMAH*, J. Micromech. Microeng., 11, 2001, 61–69.
- [179] TRIEU H.K., MOKWA W., *A generalized model describing corner undercutting by the experimental analysis of TMAH/IPA*, J. Micromech. Microeng., 8, 1998, 80–83.
- [180] TSANG W.T., WANG S., *Preferentially etched diffraction gratings in silicon*, J. Appl. Phys., Vol. 46, No. 5, 1975, 2163–2166.
- [181] TSAUR J., DU CH.-H., LEE CH., *Investigation of TMAH for front-side bulk micromachining process from manufacturing aspect*, Sensors and Actuators A, 92, 2001, 115–121.
- [182] VEENENDAAL E. van, NIJDAM A. J., SUCHTELEN J. van, SATO K., GARDENIERS J.G.E., ENCKEVORT W.J.P. van, ELWENSPOEK M., *Simulation of anisotropic wet chemical etching using a physical model*, Sensors and Actuators A, 84, 2000, 324–329.
- [183] VEENENDAAL E. van, SATO K., SHIKIDA M., NIJDAM A. J., SUCHTELEN J. van, *Micro-morphology of single crystalline silicon surfaces during anisotropic wet*

- chemical etching in KOH: velocity source forest*, Sensors and Actuators A, 93, 2001, 232–242.
- [184] VEENENDAAL E. van, SATO K., SHIKIDA M., SUCHTELEN J. van, *Micromorphology of single crystalline silicon surfaces during anisotropic wet chemical etching in KOH and TMAH*, Sensors and Actuators A, 93, 2001, 219–231.
- [185] WANG T., SURVE S., HESKETH P., *Anisotropic etching of silicon in rubidium hydroxide*, J. Electrochem. Soc., Vol. 141, No. 9, 1994, 2493–2497.
- [186] WATANABE Y., MITSUI T., MINETA T., KOBAYASHI S., TANIGUCHI N., OKADA K., *Five-axis motion sensor with electrostatic drive and capacitive detection fabricated by silicon bulk micromachining*, Sensors and Actuators A, 97–98, 2002, 109–115.
- [187] WEINRAUCH D.F., *Correlation of the anisotropic etching of single-crystal silicon spheres and wafers*, J. Appl. Physics, Vol. 46, No. 4, 1975, 1478–1483.
- [188] WIND R.A., HINES M.A., *Macroscopic etch anisotropies and microscopic reaction mechanism: a micromechanical structure for the rapid assay of etchant anisotropy*, Surf. Sc., Vol. 460, 2000, 21–28.
- [189] WU X.P., WU Q.H., KO W.H., *A study on deep etching of silicon using ethylenediamine-pyrocatechol-water*, Sensors and Actuators A, 1986, 333–343.
- [190] YAM J.D.I., SANTIAGO-AVILES J.J., ZEMEL, J.N. *An investigation of the anisotropic etching of (100) silicon using cesium hydroxide*, Sensors and Actuators A, 1991, 121–126.
- [191] YAN G., CHAN P.C.H., HSING I.-M., SHARMA R.K., SIN J.K.O., WANG Y., *An improved TMAH Si-etching solution without attacking exposed aluminium*, Sensors and Actuators A, 89, 2001, 135–141.
- [192] YAO S., HESKETH P.J., *Etching high aspect ratio (110) silicon grooves in CsOH*, J. Electrochem. Soc., Vol. 142, No. 2, 1995, L23–25.
- [193] ZANG Q., LIU L., LI Z., *A new approach to convex corner compensation for anisotropic etching of (100) Si in KOH*, Sensors and Actuators A, 56, 1996, 251–254.
- [194] ZAVRACKY P.M., EARLES T., POKROVSKIY N.L., *Fabrication of vertical sidewalls by anisotropic etching of silicon (100) wafers*, J. Electrochem. Soc., Vol. 141, No. 11, 1994, 3182–3188.
- [195] ZDANOWSKI J., *Jonowe trawienie powierzchni ciała stałego i jego zastosowania*, Prace Naukowe ITE PWr., nr 20, Seria: Monografie nr 5, Wrocław 1978.
- [196] ZHU Z., LIU CH., *Micromachining process simulation using a continuous cellular automata method*, J. Microelectromech. Syst., Vol. 9, No. 2, 2000, 252–261.
- [197] ZIELKE D., FRÜHAUF J., *Determination of rates orientation-dependent etching*, Sensors and Actuators A, 48, 1995, 151–156.
- [198] ZUBEL I., BARYCKA I., DZIEKOŃSKI P., KRAMKOWSKA M., *Wpływ konfiguracji atomowej powierzchni (hkl) na procesy adsorpcji towarzyszące trawieniu anizotropowemu krzemu*, VII konferencja naukowa. ELTE 2000, Polanica Zdrój, Technologia Elektronowa, s. 151–154.
- [199] ZUBEL I., BARYCKA I., KOTOWSKA K., KRAMKOWSKA M., *Silicon anisotropic etching in alkaline solutions IV. Effect of organic and inorganic agents on silicon anisotropic etching process*, Sensors and Actuators A, 87, 2001, 163–171.
- [200] ZUBEL I., BARYCKA I., KRAMKOWSKA M., KOTOWSKA K., *Rola IPA jako czynnika zapobiegającego teksturowaniu powierzchni Si(100) w procesie trawienia*

- anizotropowego, VII konferencja naukowa, ELTE 2000, Polanica Zdrój, Technologia Elektronowa, s. 135–138.
- [201] ZUBEL I., DRAB Z., *Symulacja komputerowa anizotropowego trawienia krzemu*, VI konferencja naukowa ELTE 97, Krynica, 6–9 maja 1997, Technologia Elektronowa, t. 2, 782–785.
- [202] ZUBEL I., KRAMKOWSKA M., *Analysis of adsorption of alcohol additives in the process of silicon etching in alkaline solutions*, Optoelectronic and Electronic Sensors V, Ed. W. Kalita, Rzeszów, Proceedings of SPIE- The International Society for Optical Engineering, Vol. 5124, 2002, 79–86.
- [203] ZUBEL I., KRAMKOWSKA M., *Analiza zjawiska adsorpcji domieszek alkoholowych w procesie trawienia krzemu w roztworach alkalicznych*. Czujniki optoelektroniczne i elektroniczne, COE 2002, VII konferencja naukowa, Rzeszów, 5–8 czerwca 2002, materiały konferencyjne, t. 1, 2002, 133–138.
- [204] ZUBEL I., KRAMKOWSKA M., BANASZAK A., *Design of 3D figures shapes obtained in silicon anisotropic etching proces*, XXV International Conference IMAPS – Poland, Rzeszów–Polańczyk, Proceedings, 2001, 59–62.
- [205] ZUBEL I., KRAMKOWSKA M., ŁASISZ S., *Kształtowanie struktur przestrzennych w krzemie metodą wieloetapowego trawienia anizotropowego w roztworach alkalicznych*. Czujniki optoelektroniczne i elektroniczne, COE 2002, VII konferencja naukowa, Rzeszów, 5–8 czerwca 2002, materiały konferencyjne, t. 2, 2002, 79–84.
- [206] ZUBEL I., KRAMKOWSKA M., MAJCHER P., *Modification of silicon anisotropic etching by different alcohol additions introduced to KOH solutions*, XXV International Conference IMAPS – Poland 2001, Rzeszów–Polańczyk, Proceedings, 2001, 55–58.
- [207] ZUBEL I., KRAMKOWSKA M., *Possibilities of spatial shapes modification by silicon anisotropic etching*, XXVII International Conference and Exhibition IMAPS – Poland 2003, Podlesice–Gliwice, 16–19 September 2003. Proceedings, Silesian University of Technology, Gliwice, 2003, 296–299.
- [208] ZUBEL I., KRAMKOWSKA M., *Silicon anisotropic etching in alkaline solutions*. Migration from Micro to Nano Sensors & Systems 2002. Workshop, Niederrhein University of Applied Sciences. Krefeld, Germany, 14–15 November 2002, Sess. 2.
- [209] ZUBEL I., KRAMKOWSKA M., *The effect of alcohol additives on etching characteristics in KOH solutions*, Sensors and Actuators A, 101, 2002, 255–261.
- [210] ZUBEL I., KRAMKOWSKA M., *The effect of isopropyl alcohol on etching rates and roughness of (100) Si surface etched in KOH and TMAH*, Sensors and Actuators A, 93, 2001, 138–147.
- [211] ZUBEL I., KRAMKOWSKA M., *The influence of isopropyl alcohol on etch rates and roughness of silicon (hkl) surfaces*, Proc. of 17th European Conference on Solid-State Transducers, Eurosensors XVII, Guimaraes, 21–24 September 2003, Portugal, 2003, 348–349.
- [212] ZUBEL I., KRAMKOWSKA M., WÓJCIK P., *Computer program for simulation of 3-D shapes fabricated in silicon anisotropic etching process*, XXVII International Conference and Exhibition IMAPS – Poland 2003, Podlesice–Gliwice, 16–19 September 2003, Proceedings, Silesian University of Technology, Gliwice 2003, s. 292–295.
- [213] ZUBEL I., ŁASISZ S., ZNAMIROWSKI Z., *Anisotropic etching of silicon- a tool for shaping of vacuum microelectronics structures*, 2nd International Workshop of 12nd International Vacuum Microelectronics Conference. IWVM '99, Wrocław 1999, 149–151.

-
- [214] **ZUBEL I.**, *Silicon anisotropic etching in alkaline solutions II. On the influence of anisotropy on the smoothness of etched surfaces*, Sensors and Actuators A, 70, 1998, 260–268.
- [215] **ZUBEL I.**, *Silicon anisotropic etching in alkaline solutions III. On the possibility of spatial structures forming on the course of Si (100) anisotropic etching in KOH and KOH+IPA solutions*, Sensors and Actuators A, 84, 2000, 116–125.
- [216] **ZUBEL I.**, *The influence of atomic configuration of (hkl) planes on adsorption processes associated with anisotropic etching of silicon*, Sensors and Actuators A, 94, 2001, 76–86.
- [217] **ZUBEL I.**, *The model of etching of (hkl) planes in monocrystalline silicon*, J. Electrochem. Soc., Vol. 150, No. 6, 2003, C391–C400.

Serdecznie dziękuję dr Irenie BARYCKIEJ za inspirację i niezapomnianą współpracę, w wyniku której powstała ta książka.

Wyrazy podziękowania składam prof. Jerzemu ZDANOWSKIEMU, prof. Andrzejowi HAŁASOWI, dr Małgorzacie KRAMKOWSKIEJ oraz dr. hab. Markowi TŁACZALE za pomoc w redagowaniu tekstu monografii.

Irena Zubel